



**HAL**  
open science

# Synthèse de matrices vitreuses en conditions extrêmes dopées en iode : Application au stockage sous pression des radioisotopes produits de l'industrie nucléaire.

Valentin Jolivet

## ► To cite this version:

Valentin Jolivet. Synthèse de matrices vitreuses en conditions extrêmes dopées en iode : Application au stockage sous pression des radioisotopes produits de l'industrie nucléaire.. Matériaux. Université de Nantes Faculté des sciences et des techniques, 2021. Français. NNT : . tel-03152573

**HAL Id: tel-03152573**

**<https://hal.science/tel-03152573>**

Submitted on 25 Feb 2021

**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.

# THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE NANTES

ECOLE DOCTORALE N° 600

*Ecole doctorale Ecologie, Géosciences, Agronomie et Alimentation*

*Spécialité : Sciences de la Terre et des Planètes*

Par

**Valentin Jolivet**

## **Synthèse de matrices vitreuses en conditions extrêmes dopées en iode : Application au stockage sous pression des radioisotopes produits de l'industrie nucléaire.**

**Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 27 Janvier 2021**

**Unité de recherche : UMR CNRS 6112 LPG**

### **Rapporteurs avant soutenance :**

Chrystèle SANLOUP Professeure, IMPMC, Sorbonne Université  
Laurent GAUTRON Professeur, LGE, Université Gustave Eiffel

### **Composition du Jury :**

Président :	Stéphane JOBIC	Directeur de recherche, IMN Jean Rouxel, CNRS
Examineurs :	Stéphane GIN	Directeur de recherche, LCLT - CEA, Université de Montpellier
	Nadia PELLERIN	Maître de conférences (HDR), CEMHTI, Université d'Orléans
Dir. de thèse :	Yann MORIZET	Maître de conférences (HDR), LPG, Université de Nantes
Co-dir. de thèse :	Michael PARIS	Ingénieur de recherche, IMN Jean Rouxel, CNRS
Co-dir. de thèse :	Tomo SUZUKI-MURESAN	Maître assistant, SUBATECH, IMTA

### **Invités :**

Isabelle MULLER	Professeure associée, VSL, Catholic University of America
Lionel CAMPAYO	Ingénieur de recherche, DE2D, CEA Marcoule
Pierre FLORIAN	Ingénieur de recherche, CEMHTI, Université d'Orléans



*Voici encore des arbres et je connais leur rugueux, de l'eau et j'éprouve sa saveur. Ces parfums d'herbe et d'étoiles, la nuit, certains soirs où le cœur se détend, comment nierais-je ce monde dont j'éprouve la puissance et les forces ? Pourtant toute la science de cette terre ne me donnera rien qui puisse m'assurer que ce monde est à moi. Vous me le décrivez et vous m'apprenez à le classer. Vous énumérez ses lois et dans ma soif de savoir je consens qu'elles soient vraies. Vous démontez son mécanisme et mon espoir s'accroît. Au terme dernier, vous m'apprenez que cet univers prestigieux et bariolé se réduit à l'atome et que l'atome lui-même se réduit à l'électron. Tout ceci est bon et j'attends que vous continuiez. Mais vous me parlez d'un invisible système planétaire où des électrons gravitent autour d'un noyau. Vous m'expliquez ce monde avec une image. Je reconnais alors que vous en êtes venus à la poésie : je ne connaîtrai jamais. Ai-je le temps de m'en indigner ? Vous avez déjà changé de théorie. Ainsi cette science qui devait tout m'apprendre finit dans l'hypothèse, cette lucidité sombre dans la métaphore, cette incertitude se résout en œuvre d'art. Qu'avais-je besoin de tant d'effort ? Les lignes douces de ces collines et la main du soir sur ce cœur agité m'en apprennent bien plus. Je suis revenu à mon commencement. Je comprends que, si je puis par la science saisir les phénomènes et les énumérer, je ne puis pour autant appréhender le monde. Quand j'aurais suivi du doigt son relief tout entier, je n'en saurais pas plus. Et vous me donnez à choisir entre une description qui est certaine, mais qui ne m'apprend rien, et des hypothèses qui prétendent m'enseigner, mais qui ne sont point certaines. Étranger à moi-même et à ce monde, armé pour tout secours d'une pensée qui se nie elle-même dès qu'elle s'affirme, quelle est cette condition où je ne puis avoir la paix qu'en refusant de savoir et de vivre, où l'appétit de conquête se heurte à des murs qui défient ses assauts ? Vouloir, c'est susciter les paradoxes. Tout est ordonné pour que prenne naissance cette paix empoisonnée que donnent l'insouciance, le sommeil du cœur ou les renoncements mortels.*

- A. Camus



# Remerciements

Parfois, la vie s'agence avec élégance. On croise les bonnes personnes au bon moment. J'ai croisé Yann et son intérêt pour les volatils dans les magmas lors d'une sortie géologique. J'étais loin de me douter qu'après deux stages de master, nous partirions pour 3 ans de collaboration ! Et quelles années ! Ce fut presque une vie ! Sans étaler ces remerciements dans le dithyrambisme, je dois bien saluer la bienveillance (et la persévérance !) de Yann à mon égard. « *L'arbre n'est pas séparable des fruits qu'il porte* » - Orsenna E.

Mes co-encadrants ne sont pas en reste. Au-delà de sa patience intarissable pour m'expliquer les principes fondamentaux de la RMN, Michael a grandement contribué à la maturation de ma rigueur scientifique. « *L'absence de preuve n'est pas la preuve d'absence* ». Je remercie Tomo pour m'avoir apportée cette culture passionnante qu'est le nucléaire, et pour son soutien indéfectible dans les affaires de la rédaction en cette étrange année 2020.

De nombreuses personnes ont participé de près ou de loin au développement de ce travail de thèse. Un grand merci à Erwan, Carole, Philippe, Marion pour la mise en œuvre des expériences HP, et des analyses Raman et ICP au LPG. Merci à Nicolas Stephant de m'avoir initié aux analyses MEB, Philippe Déniard pour la DRX, Jonathan Hamon pour l'XPS à L'IMN. Mention spéciale pour Nicolas Trcera et Delphine Vantelon de la ligne LUCIA à Soleil. Merci à Eric Chevrel de m'avoir initié à la DSC. Sans oublier tous ceux que je ne cite pas, car trop nombreux : les doctorants du LPG, de l'IMN, et de SUBATECH, et les collègues qui rythment le quotidien. Bon courage à Pascal dans ses projets spatio-administratifs. Mes amitiés à Haohan, qui entame sa dernière année de thèse sur l'altération des verres nucléaires dopés en iode.

Un grand merci à mes amis pour leur soutien. Giovanni pour cette amitié depuis la licence. Merci aux grimpeurs philosophes, qui m'ont apporté de nouvelles perspectives sur mon rapport au monde, et des séances de grimpes mémorables. Je salue Lucas, mon ami d'enfance, la Goulue, et la Chocolapistacherie. Merci aux moutons noirs pour leur soutien, prêts du cœur même loin d'la Yaute. Mes amitiés aux USAR, on se recroisera !

Bien entendu, merci à ma famille, pour m'avoir laissé orienter ma vie comme je le souhaitais, et soutenu à chaque moment.

# Table des matières

<b>Chapitre 1. Vitrification des déchets nucléaires : cas particulier de l'iode 129</b> .....	<b>9</b>
1.1 Origine de l' <sup>129</sup> I Anthropogénique .....	10
1.1.1 La fission de l'uranium, source d' <sup>129</sup> I .....	10
1.1.2 <i>Le relâchement d'<sup>129</sup>I par l'industrie nucléaire et sa présence dans l'environnement</i> .....	11
1.2 Le stockage de l' <sup>129</sup> I .....	15
1.2.1 <i>Le stockage géologique de l'<sup>129</sup>I</i> .....	15
1.2.2 <i>Les matrices de conditionnement envisagées pour l'<sup>129</sup>I</i> .....	16
1.2.3 <i>Conditionnement de l'<sup>129</sup>I dans des matrices vitreuses borosilicatées</i> .....	20
1.3 Structure des verres .....	24
1.3.1 <i>Le réseau vitreux</i> .....	24
1.3.2 <i>Les cations modificateurs de réseau et compensateurs de charge</i> .....	26
1.3.3 <i>La polymérisation des verres aluminoborosilicatés</i> .....	27
1.3.4 <i>Effet de mix d'alcalins et d'alcalino-terreux</i> .....	28
1.3.5 <i>L'effet de la pression sur la structure des verres</i> .....	29
1.4 Problématique de la thèse .....	30
<b>Chapitre 2. Méthodologie expérimentale et instrumentation</b> .....	<b>33</b>
2.1 Synthèses des verres initiaux .....	34
2.1.1 <i>Choix des compositions</i> .....	34
2.1.2 <i>Synthèses de verres à pression ambiante</i> .....	36
2.2 Synthèses sous haute pression .....	38
2.2.1 <i>Dispositif expérimental</i> .....	38
2.2.2 <i>Préparation des capsules</i> .....	39
2.2.3 <i>Déroulement des synthèses</i> .....	40
2.3 Analyses ICP-OES .....	41
2.4 Analyses SEM/EDS.....	43
2.5 XPS .....	47
2.6 EXAFS et XANES .....	49

2.7	Spectroscopie Raman .....	53
2.8	Spectroscopie RMN.....	57
2.9	Calorimétrie à balayage différentiel .....	63
<b>Chapitre 3. Incorporation de l'iode dans les verres nucléaires sous haute pression.....</b>		<b>66</b>
3.1	Homogénéité des verres dopés en iode et saturation de l'iode.....	67
3.1.1	<i>Homogénéité des teneurs en iode dans la capsule.....</i>	<i>67</i>
3.1.2	<i>Apparition de phases cristallisées.....</i>	<i>68</i>
3.1.3	<i>Immiscibilité de l'iode et formation d'inclusions d'I<sub>2</sub>.....</i>	<i>69</i>
3.2	Solubilité de l'iode dans les verres nucléaires.....	71
3.2.1	<i>Influence des conditions intensives sur la solubilité de l'iode dans les matrices vitreuses .....</i>	<i>71</i>
3.2.2	<i>Influence de la composition sur la solubilité de l'iode dans les matrices vitreuses .....</i>	<i>76</i>
3.2.3	<i>Effet du rapport entre alcalin et alcalino-terreux.....</i>	<i>79</i>
3.3	Incorporation de l'iode dans les verres à l'échelle microscopique.....	82
3.3.1	<i>Spéciation de l'iode dans les verres nucléaires simplifiés.....</i>	<i>82</i>
3.3.2	<i>L'environnement de l'iode par XANES au seuil L3 de l'iode.....</i>	<i>86</i>
3.3.3	<i>L'environnement de l'iode par EXAFS au seuil L3 de l'iode .....</i>	<i>90</i>
3.3.4	<i>Mécanismes de dissolution de l'iode et rôle de l'oxygène.....</i>	<i>95</i>
3.4	Modèles de solubilité de l'iode dans les verres aluminoborosilicatés.....	99
3.5	Conclusion.....	104
<b>Chapitre 4. Influence de l'iode sur la structure et les propriétés physiques des verres borosilicatés .....</b>		<b>107</b>
4.1	Influence de l'iode sur la charpente silicatée.....	108
4.2	Influence de l'iode sur l'environnement du <sup>23</sup> Na dans les verres par spectroscopie RMN .....	113
4.2.1	<i>Sur le rôle du sodium dans les compositions de départ.....</i>	<i>113</i>
4.2.2	<i>Effet de pression sur l'environnement du sodium .....</i>	<i>115</i>
4.2.3	<i>Effet de l'iode sur l'environnement du sodium .....</i>	<i>116</i>
4.3	Modifications de l'environnement de l' <sup>27</sup> Al dans les verres dopés en iode .....	122
4.4	Les changements induits par l'iode sur l'environnement du bore.....	126
4.5	Influence de l'iode sur la température de transition vitreuse.....	137
4.6	Conclusions .....	143
4.6.1	<i>Changements induits par l'iode sur la structure et les propriétés physiques des verres nucléaires.....</i>	<i>143</i>
4.6.2	<i>Sur le rôle de l'oxygène dans l'incorporation de l'iode dans la structure .....</i>	<i>143</i>



<b>Conclusions &amp; Applications .....</b>	<b>145</b>
Résumés des points clés de cette thèse .....	145
<i>Sur l'incorporation de l'iode dans les simulants de verres nucléaires .....</i>	<i>145</i>
<i>D'un point de vue structural .....</i>	<i>147</i>
Nouvelles questions sur des aspects fondamentaux .....	149
<i>Sur la nature des cations non formateurs de réseau pour l'incorporation de l'iode .....</i>	<i>149</i>
<i>Sur le rôle des formateurs de réseau dans des verres complexes.....</i>	<i>150</i>
<i>L'oxygène dans la phase fluide, un paramètre clé de la solubilisation de l'iode ? .....</i>	<i>150</i>
Implications pour le conditionnement de l' <sup>129</sup> I.....	151
<i>Conditionnement de l'iode dans des verres polymérisés comme R7T7 .....</i>	<i>151</i>
<i>Conditionnement de l'iode dans des verres LAW .....</i>	<i>152</i>
<i>Une matrice de conditionnement non spécifique modifiée pour l'iode ? .....</i>	<i>153</i>
<i>Une matrice spécifique aux volatils? .....</i>	<i>155</i>
<i>Altération des matrices vitreuses dopées en iode en stockage géologique.....</i>	<i>156</i>
<b>Références .....</b>	<b>158</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>185</b>
Annexe 1 – Cristallisation de cristobalite dans les échantillons TY .....	185
Annexe 2 – Phase cristalline de NaI dans l'échantillon CON35-1 .....	186
Annexe 3 – Expériences de solubilité du Chlore dans les simulants de verres nucléaires simplifiés ISG et NH .....	187
Annexe 4 – Quantification of boron in aluminoborosilicate glasses using Raman and <sup>11</sup> B NMR, publication dans Journal of non-cristalline solids.....	189
Annexe 5 - High pressure experimental study on iodine solution mechanisms in nuclear waste glasses, publication dans Journal of nuclear materials .....	202
Annexe 6 - The influence of iodide on glass transition temperature of high-pressure nuclear waste glasses, publication dans Journal of the American Ceramics Society .....	213



# Chapitre 1. Vitrification des déchets nucléaires : cas particulier de l'iode 129

L'iode 129 est un radioisotope produit par la fission de l'uranium, notamment par les centrales nucléaires. Sa longue demi-vie (15.7 millions d'années), sa radiotoxicité (émetteur beta, qui se fixe sur la thyroïde), et sa grande mobilité dans l'environnement en font un radioisotope dangereux pour les organismes vivants. Très mobile dans les sols, l' $^{129}\text{I}$  est considéré comme le plus grand contributeur de la dose à l'exutoire des sites de stockage géologiques.

Pour ces raisons, le stockage géologique de l' $^{129}\text{I}$  requiert une matrice de conditionnement au moins aussi durable qu'un verre nucléaire comme R7T7. Les méthodes actuelles de stockage de produits de fission (la vitrification) ne permettent pas d'incorporer l'iode dans les verres de stockage, à cause de sa forte volatilité.

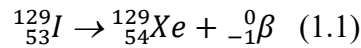
La pression est un outil couramment employé dans les sciences de la Terre, qui permet d'incorporer des volatils comme l'iode, dans des liquides silicatés similaires aux verres nucléaires. Cet outil pourrait résoudre la problématique industrielle de l'incorporation de l'iode dans les verres nucléaires.

Ce chapitre introductif présente l'origine anthropogénique de l' $^{129}\text{I}$  et la problématique autour de son relâchement dans l'environnement. Un état de l'art présente les problématiques liées au stockage géologique de l'iode, et les matrices de conditionnement envisagées. Les travaux antérieurs à cette thèse et leurs conclusions sur l'incorporation de l'iode dans des matrices vitreuses sont présentés. Enfin, une partie introduira des notions de structures propres aux verres, nécessaires à la compréhension de l'influence de l'iode sur la structure des verres.

# 1.1 Origine de l'<sup>129</sup>I Anthropogénique

## 1.1.1 La fission de l'uranium, source d'<sup>129</sup>I

L'<sup>129</sup>I est un isotope instable de l'iode. Il possède une demi-vie longue (15.7 Ma, Audi et al. 2017), pour une activité massique de 6.5 MBq.g<sup>-1</sup> (Browne & Firestone 1986). L'<sup>129</sup>I naturel est soit cosmogénique, par l'interaction des rayons cosmiques avec le xénon (Edward & Ray 1968), soit issu de la fission d'éléments lourds dans la croûte (Purkayastha & Martin 1956) et se désintègre en <sup>129</sup>Xe en émettant une particule β<sup>-</sup> (conversion d'un neutron en proton, en émettant un électron) :



Le ratio isotopique <sup>129</sup>I/<sup>127</sup>I naturel est estimé à 10<sup>-12</sup>-10<sup>-10</sup> (Edward & Ray 1968, Lebourgeois 1997). À partir de 1945, les armes nucléaires relâchent des quantités significatives d'<sup>129</sup>I dans l'atmosphère (50-150 kg, Wagner et al. 1996, Eisenbud & Gesell 1997, Raisbeck & Yiou 1999, Aldahan et al. 2007), ce qui augmente le ratio <sup>129</sup>I/<sup>127</sup>I à 10<sup>-9</sup>-10<sup>-7</sup> (Handl 1996, Hou et al. 2009). La plus grande source d'<sup>129</sup>I est liée à la production d'énergie électrique par la fission de l'uranium (Aldahan et al. 2007, Preedy et al. 2009).

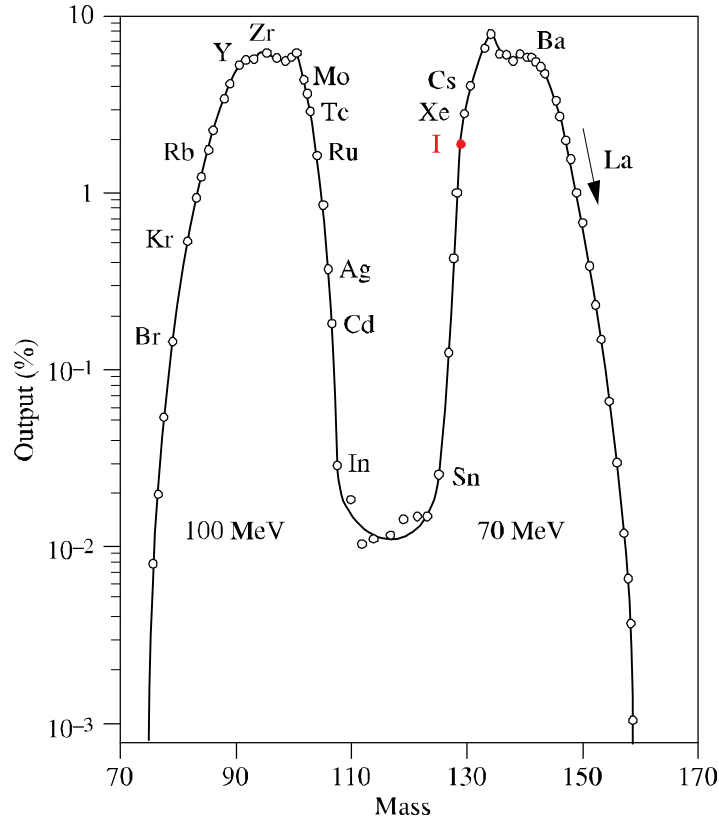


Figure 1.1 : Distribution des masses atomiques de produits de fissions de l'uranium, d'après Lemaignan & Niepce 2007. La fission de l'uranium produit une grande variété d'éléments, dont des isotopes de l'iode.

L'énergie nucléaire représente près de 11% de la production d'électricité dans le monde (IEA, world energy outlook, 2018). La fission de l'uranium produit une grande variété de radionucléides, dont des isotopes de l'iode (figure 1.1). Les principaux isotopes de l'iode produits dans les réacteurs sont  $^{127}\text{I}$ ,  $^{129}\text{I}$  et  $^{131}\text{I}$  (Riley et al. 2016). De nombreux autres isotopes sont produits dans des quantités négligeables, et possèdent des demi-vies courtes (voir Audi et al. 2017). L' $^{129}\text{I}$  représente environ 0.6 à 1 % des produits de fission de l'uranium (Yiou et al. 1994, Ojovan et al. 2011).

### 1.1.2 Le relâchement d' $^{129}\text{I}$ par l'industrie nucléaire et sa présence dans l'environnement

L'industrie nucléaire relâche une partie de  $^{129}\text{I}$  produit dans les réacteurs dans l'environnement, depuis les centres de retraitements (tableau 1.1, figure 1.2A). L'iode peut être relâché sous forme gazeuse ou dans les effluents liquides (Sellafield, La Hague, Hanford, Mayak RT-1, Aldahan et al. 2007, Reithmeier et al. 2006, 2010, Michel et al. 2012, Riley et al. 2016). Les accidents nucléaires sont aussi à l'origine de relâchement d' $^{129}\text{I}$  dans la nature, comme celui de Chernobyl (Paul et al. 1987) ou de Fukushima (Casacuberta et al. 2017). Les régions entourant les sites de décharge atteignent des ratios isotopiques  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  de l'ordre de  $10^{-7}$ - $10^{-6}$  (Maro et al. 1999, Fréchou & Calmet 2003), ce qui est bien au-dessus du ratio isotopique naturel ( $10^{-12}$ - $10^{-10}$ , Edward & Ray 1968, Lebourgeois 1997).

Tableau 1.1 : Inventaire de l' $^{129}\text{I}$  anthropogène.

Source	$^{129}\text{I}$ (kg)		$^{129}\text{I}$ (TBq)		Références
	Liquide	Gazeux	Liquide	Gazeux	
Réacteurs nucléaires et essais nucléaires (1945-1970)		50-150		0.33-0.98	Eisenbud & Gesell 1997, Wagner et al. 1996, Raisbeck & Yiou 1999
Accident de Chernobyl (1986)		6		0.04	Aldahan et al. 2007
Accident de Fukushima (2011)		1		0.01	Casacuberta et al. 2017
<b>Centres de retraitements</b>					
La Hague (1966-2004) France	3119	68	20.27	0.44	Lopez-Gutiérrez et al. 2004, GRNC 1999
Marcoule (1988-1997) France	N/A <sup>a</sup>	68	N/A	0.44	Cogema 1997
Sellafield (1952-2004) UK	1371	182	8.91	1.18	Aldahan et al. 2007
Hanford (1944-1972) USA	N/A	260	N/A	1.69	Hanford 1997
Savannah river (1954-1989) USA	N/A	42	N/A	0.27	Reithmeier et al. 2010
Mayak (1948-1986) Russie	N/A	162	N/A	1.05	Reithmeier et al. 2010
Seversk (1956-1995) Russie	N/A	35	N/A	0.23	Reithmeier et al. 2010
Zhelesnogorsk (1964-1995) Russie	N/A	22	N/A	0.14	Reithmeier et al. 2010
<b>Total</b>	<b>&gt;4490</b>	<b>~946</b>	<b>&gt;29.2</b>	<b>~6.15</b>	

<sup>a</sup> De l'iode 129 a été relâché sur ces sites, mais ces inventaires ne sont pas disponibles.

Le relâchement continu d' $^{129}\text{I}$  augmente le ratio isotopique  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  durablement, à cause de la longue demi-vie de  $^{129}\text{I}$ . Aujourd'hui  $^{129}\text{I}$  est l'un des plus grands contributeurs de la dose relâchée par les centres de retraitements (GRNC 1999, Ojovan et al. 2011). Le suivi des relâchements d' $^{129}\text{I}$  a beaucoup mobilisé l'attention de la communauté scientifique ces dernières années, et plusieurs inventaires de ces relâchements ont été dressés (Aldahan et al. 2007, Reithmeier et al. 2010). Une vue d'ensemble de ces relâchements est présentée dans le tableau 1.1. Ces inventaires et des mesures dans les eaux de surfaces ont permis de modéliser la répartition de  $^{129}\text{I}$  sur Terre (figure 1.2B, Reithmeier et al. 2010, Chen et al. 2015).

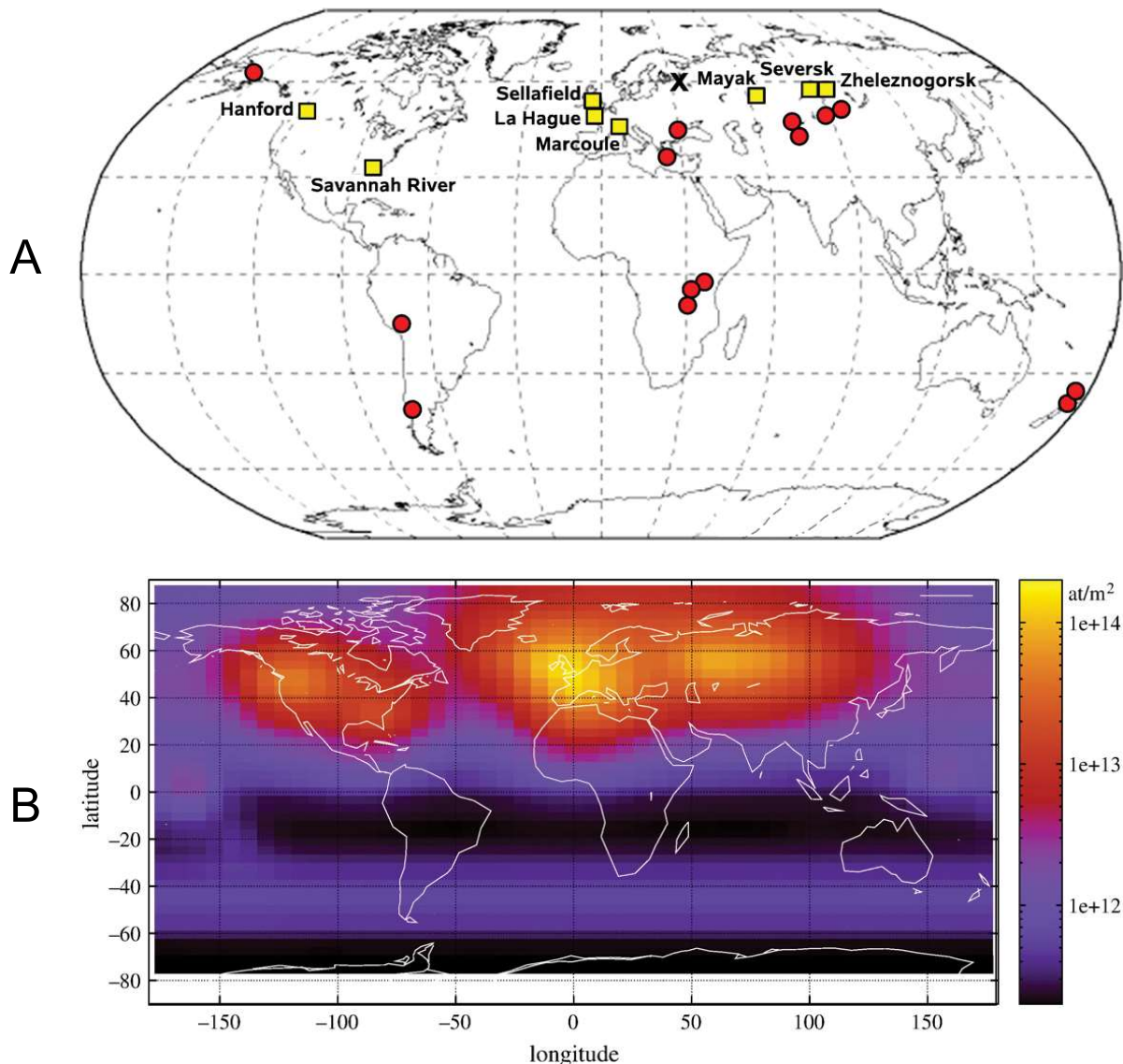


Figure 1.2 : D'après Reithmeier et al. 2010. A : les principales installations relâchant de  $^{129}\text{I}$  dans l'environnement (Carrés Jaunes). Les points rouges sont les sites d'échantillonnage de  $^{129}\text{I}$  de l'étude de Reithmeier et al. 2010. B : Modélisation de la concentration en  $^{129}\text{I}$  anthropogénique dans l'environnement d'après Reithmeier et al. 2010. L' $^{129}\text{I}$  est relâché par les pays industrialisés de l'hémisphère nord. La majeure partie de  $^{129}\text{I}$  relâché est d'origine industrielle (tableau 1.1) et se concentre donc dans les régions nucléarisées (Amérique du nord, Europe, nord de l'Asie).

De nombreuses études se sont intéressées au comportement de l' $^{129}\text{I}$  anthropogénique aux abords des centres de retraitements (e.g. Fréchou & Calmet 2003, Fritz & Patton 2006, Santschi et al. 2012, Michel et al. 2012, Neeway et al. 2019, figure 1.3A) ainsi que son comportement sur le globe (e.g. Fehn et al. 1986, Yiou et al. 1994, Englund et al. 2010, Reithmeier et al. 2010, Fan et al. 2016). L'iode est transporté vers l'intérieur des terres par l'atmosphère (Englund et al. 2010), et son accumulation dépend de nombreux paramètres, comme les précipitations, la vitesse des vents, ou encore l'altitude (Buraglio et al. 2001, Jabbar et al. 2012). L' $^{129}\text{I}$  apporté dans les terres provient essentiellement des précipitations (Reithmeier et al. 2006) et peut-être tracé par les eaux de surfaces (Chen et al. 2015), ou dans les glaciers (Reithmeier et al. 2010, figure 1.3B).

La majorité des rejets industriels d' $^{129}\text{I}$  sont sous forme liquide, au large de la Manche (La Hague, Sellafield, tableau 1.1, figure 1.3A). L' $^{129}\text{I}$  est dispersé par les nombreux courants marins (Aldahan et al. 2007). De là, il peut s'évaporer des océans et rejoindre les terres (Reithmeier et al. 2006). Les océans sont les principaux réservoirs d'iode, au fond desquels l' $^{129}\text{I}$  se retrouve dans les sédiments (Elmore et al. 1986, Fan et al. 2016). L'évaporation de l'iode marin est le principal apport d'iode dans les terres (Fuge & Johnson 1986).

En plus d'une mobilité importante dans l'atmosphère et l'hydrosphère, l'iode est un élément qui intervient dans de nombreux processus biologiques (Fuge & Johnson 1986). Les échanges d'iode entre ces réservoirs exposent la totalité de la biosphère à l' $^{129}\text{I}$ . Les plantes terrestres peuvent absorber de l'iode, principalement sous forme d'iodures dans l'eau ou les sols, mais aussi par l'air (Whitehead 1984). C'est également le cas des plantes aquatiques (Coughtrey et al. 1983, Fréchou & Calmet 2003). L'iode est transmis aux animaux par la consommation d'eau contaminée (Coughtrey et al. 1983), y compris les animaux d'élevage comme les bovins (Fréchou & Calmet 2003). Chez les vertébrés, l'iode se fixe principalement dans la thyroïde (Hou et al. 2009).

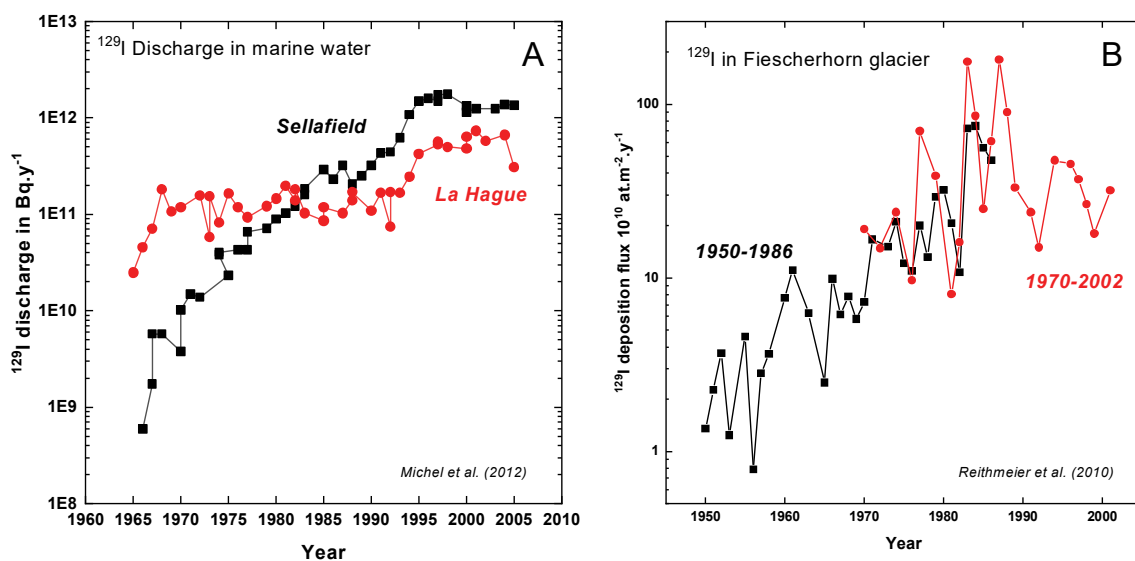


Figure 1.3 : A, Rejets d' $^{129}\text{I}$  dans l'eau de mer par les centres de retraitements de La Hague et de Sellafield (Michel et al. 2012, tableau 1.1). B, Dépôts d' $^{129}\text{I}$  dans le glacier de Fiescherhorn (Alpes Bernoises, Suisse Reithmeier et al. 2010).

L' $^{129}\text{I}$  contamine les humains par la chaîne alimentaire, particulièrement par la chaîne air-plante-lait-humain (Robkin & Shleient 1995). Le corps humain contient environ 14.6 mg d'iode, essentiellement concentré dans la thyroïde (Hays 2001, Zimmermann 2011). À l'intérieur du corps, les émissions  $\beta^-$  de  $^{129}\text{I}$  peuvent endommager les cellules, et provoquer des mutations génétiques. On estime que les relâchements d'iode du site d'Hanford ont pu exposer la population locale à des doses annuelles de l'ordre de  $220\mu\text{Sv}$ , concentrés dans la thyroïde (Robkin & Shleient 1995). À titre de comparaison, la dose maximale annuelle d'origine artificielle admissible par le public est de 1 mSv en France (ASN). Cette dose est concentrée dans la thyroïde, ce qui peut augmenter les risques de cancers (Sahoo et al. 2009, Sinnott et al. 2010).

**À cause de la dangerosité de  $^{129}\text{I}$ , et de sa longue demi-vie, les rejets industriels d' $^{129}\text{I}$  aussi importants qu'à La Hague ou à Sellafield sont un problème environnemental sérieux. Les déchargements d' $^{129}\text{I}$  sont maintenant très régulés aux USA, en Russie et au Japon (Riley et al. 2016). L'interruption des rejets doit s'accompagner d'une méthode de conditionnement de l'iode 129, assurant que celui-ci ne sera pas relâché dans l'environnement sur une période de temps longue.**



## 1.2 Le stockage de l'<sup>129</sup>I

### 1.2.1 Le stockage géologique de l'<sup>129</sup>I

Le stockage géologique consiste à protéger la biosphère des déchets hautement radioactifs sur le long terme en retardant le relâchement des radionucléides dans l'environnement, à l'aide de plusieurs barrières (le colis, le déchet, la barrière ouvragée et la roche hôte). Cette méthode est sérieusement envisagée par de nombreuses nations, pour isoler les radionucléides à vie longue comme l'<sup>129</sup>I de l'environnement (Gin et al. 2017). Le stockage en couche géologique profonde, solution choisie par la France pour la gestion de ses déchets, est l'une des barrières au relâchement de radionucléides à la surface (le projet CIGEO). La profondeur et l'imperméabilité de l'argile sont deux paramètres destinés à freiner le transport et la migration des radionucléides dans les sols. Le site d'implantation offre un environnement géologique stable, assurant une bonne résilience face aux phénomènes géologiques (ex : érosion, événements sismiques, etc.). Sur une échelle des temps géologiques, les radionucléides seront relâchés dans l'environnement. En retardant au maximum cet événement par différentes barrières, on limite l'impact radiologique de ces radionucléides. L'exposition maximum fixée par l'ANDRA est une exposition maximum de 0.25mSv/an (figure 1.4) ce qui correspond à environ un dixième de l'exposition naturelle annuelle.

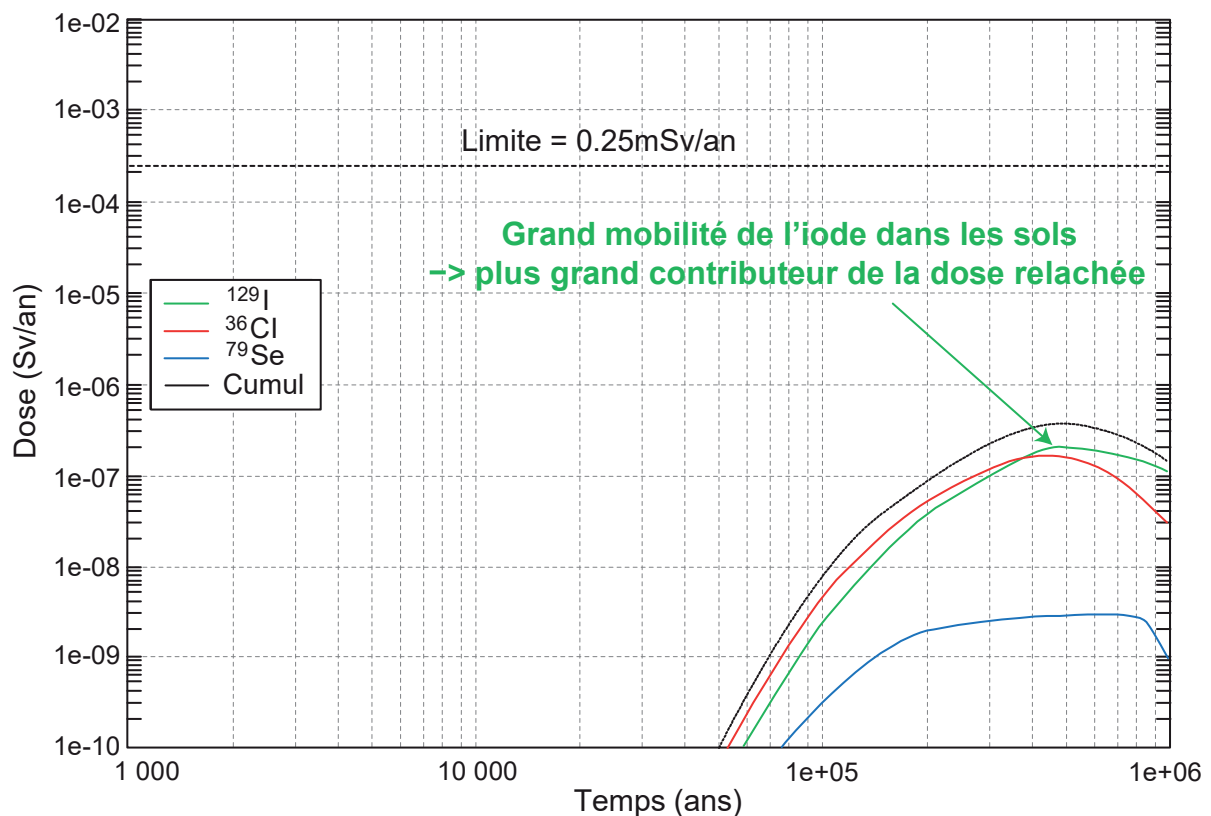


Figure 1.4 : Évolution de la dose relâchée à l'exutoire, pour un stockage géologique des déchets nucléaires à Bure, d'après Méplan & Nuttin 2006.

L'iode peut prendre six degrés d'oxydation différents, dont trois principaux : -1, 0, 5+ (Takeno, 2005). Dans les sols, les formes anioniques iodures et iodates sont les deux espèces largement dominantes, dont la proportion dépend de la saturation en eau du sol. Ainsi on retrouve majoritairement des iodates en conditions aérobiques ; à contrario, les iodures sont la forme dominante en conditions réduites (Berhens 1985). Les conditions de pH/Eh des formations argileuses profondes sont généralement favorables à la formation d'iodure (I<sup>-</sup>, Glaus et al. 2008, Frasca 2011). Les sols argileux retiennent mieux les iodates (IO<sub>3</sub><sup>-</sup>) que les iodures (Hu et al. 2005). La forme iodurée de l'iode ne présente pas d'affinité avec les argiles (Assemi & Erten 1994, Kaplan et al. 2000, Liu & von Gunten 1988, Tournassat et al. 2007, Glaus et al. 2008). En effet, les espaces interfoliaires des argiles sont occupés par des cations, et ne peuvent donc pas retenir les anions. L'iode est donc particulièrement mobile dans les formations argileuses (Frasca 2011).

Ce sont des formations argileuses qui ont été choisies pour l'enfouissement des déchets en France (Meuse/Haute-Marne). L'<sup>129</sup>I pourrait faire partie des radionucléides qui seront stockés en milieu géologique profond, il faut donc considérer que celui-ci sera particulièrement mobile dans les sols (Altman 2008, Wittebroodt 2009, Frasca 2011, Swift & Nutt 2012, figure 1.4). En conséquence, la durabilité de la matrice de conditionnement est particulièrement critique pour un stockage géologique. Pour garantir une dose à l'exutoire inférieure à la norme (0.25 mSv/an, figure 1.4), le taux de dégradation de la matrice de conditionnement doit être inférieur à 10<sup>-5</sup>an<sup>-1</sup> (Riley et al. 2016).

### 1.2.2 Les matrices de conditionnement envisagées pour l'<sup>129</sup>I

Le stockage géologique repose sur un second principe important pour retarder le relâchement de radionucléides : la matrice conditionnement des déchets nucléaires. Le choix d'une méthode de conditionnement est complexe, et dépend de nombreux paramètres. En particulier, il faut considérer que ces procédés puissent être contrôlés à distance, et que leur maintenance soit minimale. La simplicité, la fiabilité et la robustesse des procédés de gestion sont des paramètres prioritaires. Les matrices doivent être stables à plusieurs centaines de degrés, pour supporter le chauffage induit par la désintégration des déchets radioactifs qu'elles contiennent (Ojovan et al. 2011). Elles doivent également avoir une bonne tenue aux radiations. Enfin, un paramètre essentiel, la durabilité chimique du matériau dans le temps, permettra de retarder au maximum le relâchement des radionucléides. La durabilité est le paramètre le plus critique pour le stockage géologique de l'iode (Campayo et al. 2015, Riley et al. 2016) car la barrière géologique est peu efficace pour retenir l'iode (figure 1.4).

Riley et al. 2016 présente une revue des matrices envisagées pour le conditionnement de l'<sup>129</sup>I. Une seconde revue actualisée et exhaustive est présentée dans Yang et al. 2021 (tableau 1.2). On peut citer la cimentation (Conner & Hoeffner 1998), les iododolomites (Strachan & Babad 1979, Audubert et al. 1997), les verres d'argent (Lemesle et al. 2014), et quelques autres pistes comme les zéolites d'argent (Asmussen et al. 2019), les verres de chalcogénures (voir Riley et al. 2016), les oxydes de bismuth (Han et al. 2019), et même plus récemment des perovskites Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> (Yang et al. 2020).

Tableau 1.2 : Matrices envisagées pour le conditionnement de l'iode (et du césium), modifié d'après Yang et al. 2021.

Materials	Immobilization capacity	Normalized rate	Reference
	Mass %	mg/m <sup>2</sup> /d	
Glassified sodalite (I)	9.3	1290	Chong et al. 2018
iodate-incorporated hydroxyapatite	7	1.429	Campayo et al. 2011
Apatite: lead vanadate (PbV) (I)	8.6	27.91	Guy et al. 2002
Silver phosphate glass (I)	17	0.17	Yang et al. 2017
Silver iodate sodalite (I)	15	16	Maddrell et al. 2019
Lead iodoapatite (I)	7.2	5527.78	Uno et al. 2001
(3M <sub>2</sub> O)(3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )(6SiO <sub>2</sub> )(2MX) (I)	12.7	70 000	Babad and Strachan 1980
PbO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -based glass (I)	1.7	500	Tanabe et al. 2010
Magnesium potassium phosphate matrices (I)	4	1120	Vinokurov et al. 2009
Ag-exchanged mordenite(HIP 17-8) (I)	3	18	Lawter et al. 2019
Ag-functionalized silica aerogels (I)	24.9	23	Asmussen et al. 2019
<b>Borosilicate (Cs)</b>	<b>10</b>	<b>30</b>	<b>Lee et al. 2013</b>
Struvitec (CsCl)-borosilicate matrix	1.58	266	Wagh et al. 2016
Cs <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> I <sub>9</sub> -silica composite (70 wt.%)	42 (I), 14 (Cs)	59.5 (I), 31.8 (Cs)	Yang et al. 2021
Cs <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> I <sub>9</sub> -silica core-shell (20 wt.%)	12 (I), 4 (Cs)	0.008 (I), 2.4 (Cs)	Yang et al. 2021

La cimentation est particulièrement utilisée dans l'industrie nucléaire pour le conditionnement de déchets de faible et moyenne activité (Conner 1990, Conner & Hoeffner 1998, Glasser 1997). Simple à mettre en œuvre et peu onéreuse, elle permet de fixer chimiquement les radionucléides. Il est possible de fixer l'iode dans les ciments, sous sa forme I<sup>-</sup> ou IO<sub>3</sub><sup>-</sup> à partir de minéraux formés lors du traitement du combustible ou des effluents (par exemple de l'AgI, Ba/Ca/Sr/Hg IO<sub>3</sub>, Burger et al. 1981, Pierce et al. 2010). Malgré ces avantages, la cimentation n'est pas une forme de conditionnement suffisamment durable pour envisager le stockage de l'iode 129, et ce en partie à cause de la forte porosité de ces matériaux. Des expériences d'altération ont permis d'estimer qu'un colis de déchets cimentés de 208 litres serait complètement altéré après environ un siècle (Trevorrow et al. 1983).

Les sodalites (Na<sub>8</sub>(AlSiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (F<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>), figure 1.5A) ont été étudiées pour le conditionnement des halogènes (e.g. Strachan & Babad 1979, Nakasawa et al. 2001, Trill et al. 2003, Maddrell & Abraitis 2004, Maddrell et al. 2014). Des chlorosodalites enrobées dans du verre ont été proposées pour le stockage du chlore (Bateman et al. 2007, Priebe & Bateman 2008, Angeli et al. 2009). Les iodododalites peuvent être synthétisées à basse température (~200°C) et comprennent environ 20 pds. % d'iode dans leur structure (Strachan & Babad 1979, Trill et al. 2003, Fazal 2011, Maddrell et al. 2014). Les sodalites sont ensuite mises sous pression à haute température pour obtenir des céramiques, parfois avec de la poudre de verre pour obtenir une vitrocéramique (Taurines 2012, Lepry et al. 2013, Chong et al. 2018). La durabilité des sodalites est relativement faible, équivalente à la durabilité des ciments (Burger et al. 1981). Les sodalites restent encore une piste pour l'immobilisation de l'iode (Hassan et al. 2020).

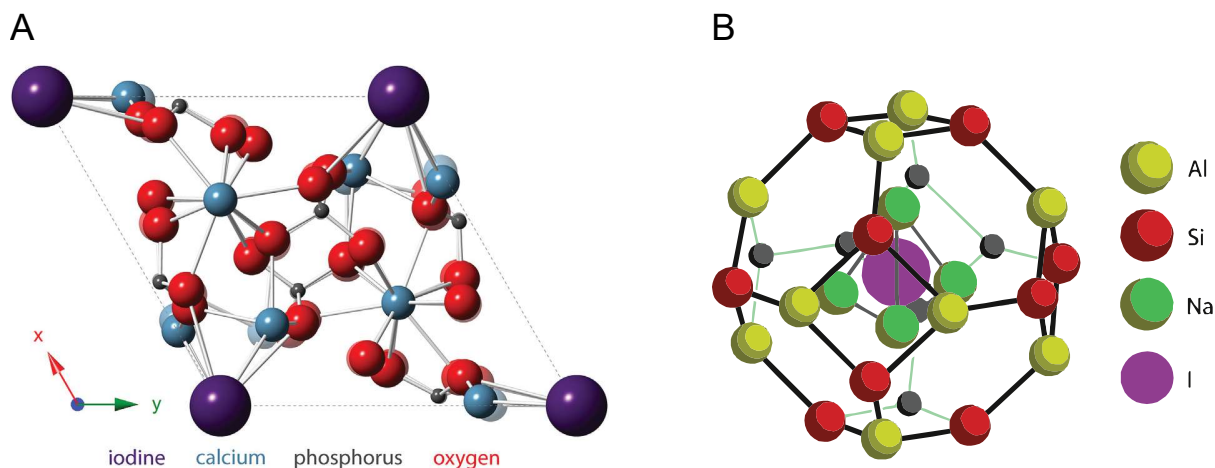


Figure 1.5 : A, structure d'une iodo-oxapatite ( $Ca_{15}(PO_4)_9IO$ ). B, structure d'une sodalite, contenant une unité de NaI dans sa cage. Ces deux figures sont tirées de Riley et al. 2016.

Les apatites et les pyromorphites ( $Ca_5(PO_4)_3(OH, I, Cl, F)$ ,  $Pb_5(VO_4)_3(OH, I, Cl, F)$ , figure 1.5B) ont été largement étudiées pour l'immobilisation des halogènes (~7 pds. % d'iode, e.g. Audubert et al. 1997, Brigatti et al. 2004, Watanabe et al. 2009, Campayo et al. 2011, Coulon 2015, Coulon et al. 2017, Zhang et al. 2018, 2019, Hassan 2020). Ces minéraux sont très insolubles, ont une bonne résistance thermique, une bonne tenue face aux radiations, et peuvent intégrer toutes sortes de cations dans leur structure, y compris des actinides et des produits de fission (Brigatti et al. 2004).

Les apatites CaP peuvent être synthétisées par une multitude de procédés simples, dont la plupart à basse température (voir Coulon 2015). Les études sur les iodoapatites CaP sont plutôt récentes au regard des études sur les chloroapatites (Campayo et al. 2011, Coulon 2015, Coulon et al. 2017, Hassan & Ryu 2019). Les apatites PbV ont été étudiées plus spécifiquement pour l'immobilisation de l'iode (Audubert et al. 1997, Campayo et al. 2011, Zhang et al. 2018). La substitution du Ca et du P par le Pb et le V permet d'élargir la structure, et d'accommoder plus facilement des cations de grande taille comme l'iode. Des travaux récents suggèrent que les iodoapatites PbV sont moins performantes que les CaP en terme de durabilité (Zhang et al. 2018, 2019). Les études actuelles suggèrent que les iodoapatites sont suffisamment résistantes à l'altération pour servir de matrices de confinement pour l'iode (Tableau 1.2, Uno et al. 2001, Campayo et al. 2011, Zhang et al. 2018).

Les zéolites d'argent (AgZ) sont utilisées pour la capture de l'iode dans le traitement des effluents gazeux (Chapman et al. 2010). La compression isostatique à chaud (HIP en anglais) de ces zéolites permet de réduire leur porosité. Le matériau obtenu comprend jusqu'à 12 pds. % d'iode (Jubin et al. 2014). Cette méthode est relativement simple et peu onéreuse, car elle ne consiste qu'à transférer les filtres AgZ usagés dans des conteneurs pour être comprimés. Récemment, Asmussen et al. 2019 ont montré que la durabilité des matériaux formés par ce procédé peut s'approcher de celle des verres nucléaires de référence comme l'ISG ou le SON68 (Tableau 1.2, Lee et al. 2013, Gin et al. 2013) à condition d'enrichir la matrice avec du silicium. D'autres supports catalytiques que les AgZ sont utilisés pour la capture de l'iode, notamment des gels d'alumine ou de silicium imprégnés de nitrate d'argent (AgA et AgS respectivement, Tanabe et al. 2010, Mineo et al. 2002, 2003).

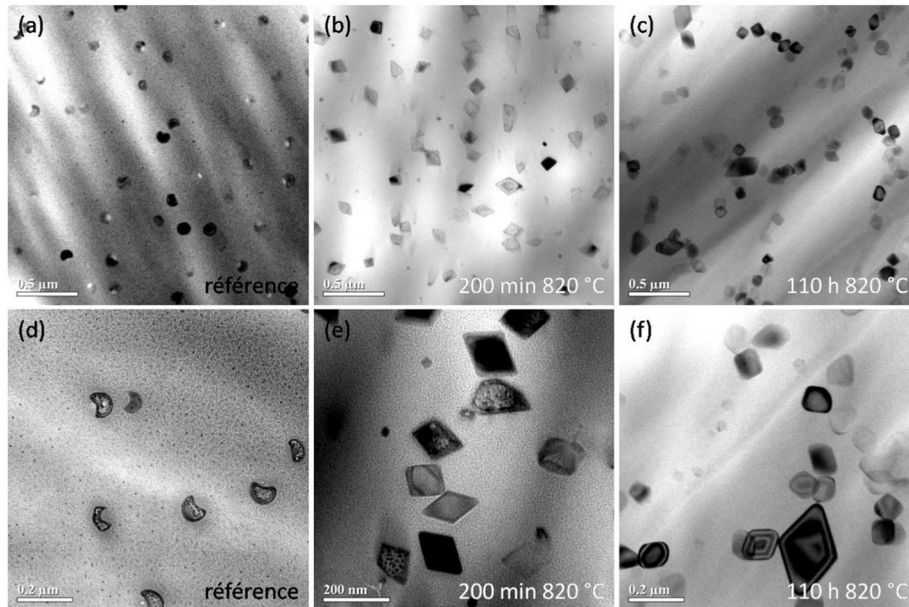


Figure 1.6 : Clichés MET de vitrocéramiques, tirées de Taurines 2012. Il n'existe pas encore de vitrocéramiques pour le conditionnement de l'iode, bien que cette solution soit envisagée. Les vitrocéramiques de Taurines 2012 sont des phases cristallines nucléées dans des verres riches en  $\text{CaMoO}_4$ , typiquement de la powellite.

Les vitrocéramiques (figure 1.6) intègrent des phases minérales dispersées dans une matrice vitreuse. Ce type de matrice n'a pas encore été expérimenté pour le conditionnement de l'iode, mais est envisagé. On peut synthétiser des vitrocéramiques en ajoutant des frites céramiques avec de la fritte de verre dans un four. Les phases céramiques vont devoir se mélanger au verre, mais la température du verre fondu doit être suffisamment basse pour ne pas fondre les céramiques. Alternativement, les céramiques peuvent être cristallisées en refroidissant le verre fondu lentement. Ces deux méthodes sont présentées plus extensivement dans Holland & Beall 2012 et Crum et al. 2014. Pour les minéraux contenant de l'iode, les matrices vitreuses envisagées pour souder les cristaux sont borosilicatées (Garino et al. 2010, 2011). Ce procédé est envisagé pour le stockage du chlore (les chlorosodalites enrobées citées précédemment, Bateman et al. 2007, Priebe & Bateman 2008, Angeli et al. 2009). Enfin ce procédé permet de réduire significativement la porosité des céramiques, ce qui améliore leur durabilité (Donald et al. 2007, Lepry et al. 2013). Pour l'instant, cette voie n'est pas suffisamment aboutie pour immobiliser de l'iode. En effet les phases cristallines présentées précédemment (sodalites, apatites, AgI) sont instables à haute température, ce qui peut entraîner une volatilisation de l'iode.

Les verres d'argent ont été très largement étudiés pour l'immobilisation de l'iode. Ils sont produits facilement à partir des filtres à iode usagés. Ces matrices  $\text{Ag}_2\text{OAgI}$  sont peu durables sans l'ajout d'autres composants. Ainsi on trouve dans la littérature des études sur des verres d'argent et de  $\text{B}_2\text{O}_3$  (Dalba et al. 1990, Rocca et al. 1992), d' $\text{As}_2\text{O}_5$  (Minami et al. 1980), de  $\text{MoO}_3$  et  $\text{WO}_3$  (Mustarelli et al. 2005), de  $\text{P}_2\text{O}_5$  (Fujihara et al. 1999, Sakuragi et al. 2008, et plus récemment Yang et al. 2014 et Lemesle et al. 2014). Des travaux récents montrent que ces verres pourraient avoir une durabilité chimique suffisante pour envisager un stockage en milieu géologique (Yang et al. 2017, Yang et al. 2021).

**L'élaboration d'une matrice de confinement spécifique à l'iode est tributaire de nombreuses contraintes, comme la résistance à l'altération, la charge en iode, le coût d'élaboration, ou encore la fiabilité des procédés industriels pour l'élaboration de ces matrices. De nombreuses matrices sont à l'études, car il n'existe pas encore de compromis idéal entre tous ces paramètres.**

**La vitrification des déchets nucléaires a été adoptée par la plupart des pays nucléarisés (e.g. Ojovan 2011, Harrison 2014, Vernaz & Bruezière 2014, Kaushik 2014, Gin et al. 2017) et est une piste qui reste à explorer pour le conditionnement de l'iode.**

### 1.2.3 Conditionnement de l' $^{129}\text{I}$ dans des matrices vitreuses borosilicatées

La vitrification des déchets nucléaires de haute activité (figure 1.7) est développée depuis plusieurs décennies, et est aujourd'hui bien maîtrisée. Cette technique permet d'incorporer une grande variété d'éléments dans une même matrice, avec des performances thermiques, mécaniques, et de résistance à l'altération, parfaitement adéquate pour le stockage géologique des déchets nucléaires (Gin et al. 2017). Néanmoins, le procédé de vitrification immobilise difficilement les éléments volatils, dont fait partie l'iode (Hrma 2010).

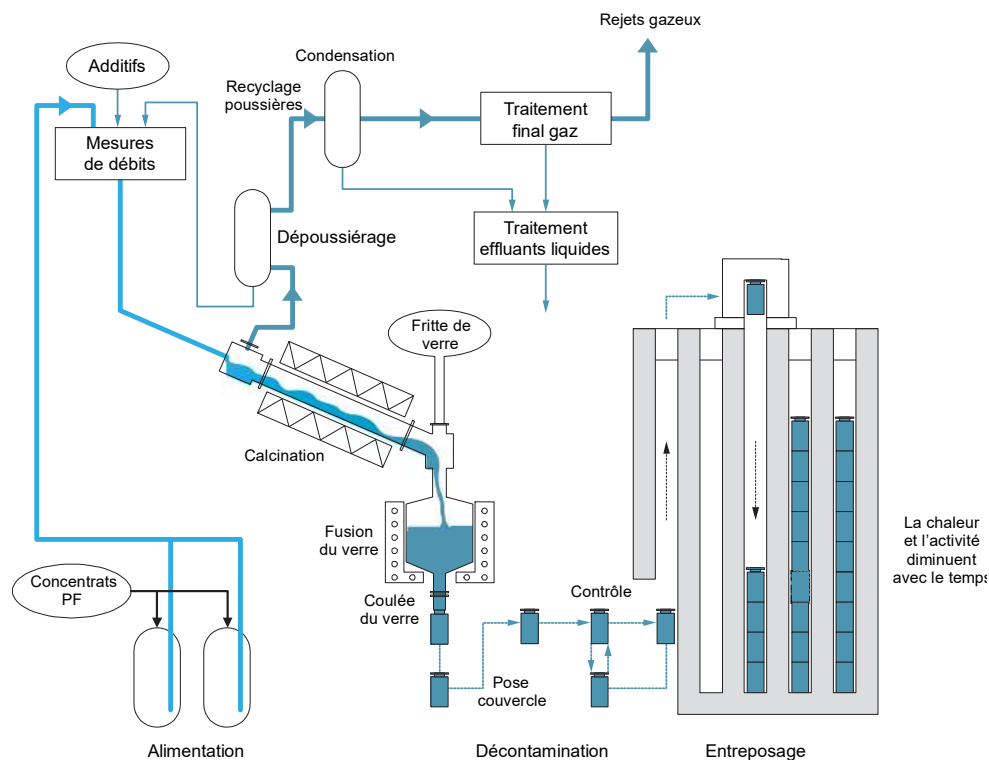


Figure 1.7 : Schéma des différentes étapes de la vitrification des déchets nucléaires, selon Advocat et al. 2008.

Tableau 1.3 : Quelques compositions de verre nucléaires borosilicatés. Les oxydes sont en pds.%. Modifié d'après Ojovan 2011.

Unité(s) de production, pays	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	Autres <sup>a</sup>	Charge de déchets
R7/T7, FR	47.2	-	4.4	14.9	4.1	-	10.6	18.8	<28
DWPF, USA	49.8	-	4.0	8.0	1.0	1.4	8.7	27.1	<33
WVP, UK	47.2	-	4.8	16.9	-	5.3	8.4	17.4	<25
PAMELA, DE-BE	52.7	-	2.7	13.2	4.6	2.2	5.9	18.7	<30
Mayak, RU	-	52.0	19.0	-	-	-	21.2	7.8	<33

<sup>a</sup> Oxydes divers destinés à améliorer les propriétés structurales ou thermiques, tels que le ZnO, le ZrO<sub>2</sub>, le Li<sub>2</sub>O, etc.

Les verres borosilicatés sont largement utilisés pour le conditionnement des déchets nucléaires de haute activité (tableau 1.3). On estime la solubilité de l'iode à 1 pds. % (Riley et al. 2014) dans les verres types LAW (« low activity waste », voir Goel et al. 2019), mais il est impossible d'obtenir cette concentration avec les procédés de vitrification actuels (figure 1.7). On ne peut atteindre le maximum de solubilité de l'iode dans ces verres, car il s'évapore sous sa forme gazeuse I<sub>2</sub> lors de la préparation du verre (Hrma 2010, figure 1.8). La solubilité se définit par la fraction du volatil dans le liquide à l'équilibre avec une atmosphère gazeuse uniquement composée de ce volatil. Un tel équilibre n'est pas possible dans les procédés actuels, dans lesquels l'atmosphère n'est pas contrôlée (figure 1.8). On parle donc de rétention pour désigner la capacité d'un procédé à incorporer l'iode dans le verre (Hrma 2010). Ainsi les teneurs en iode retenues dans les verres borosilicatés sont généralement de l'ordre de 0.01 à 0.04 pds. % (Hrma 2010), pour un taux de rétention de l'ordre de 20%.

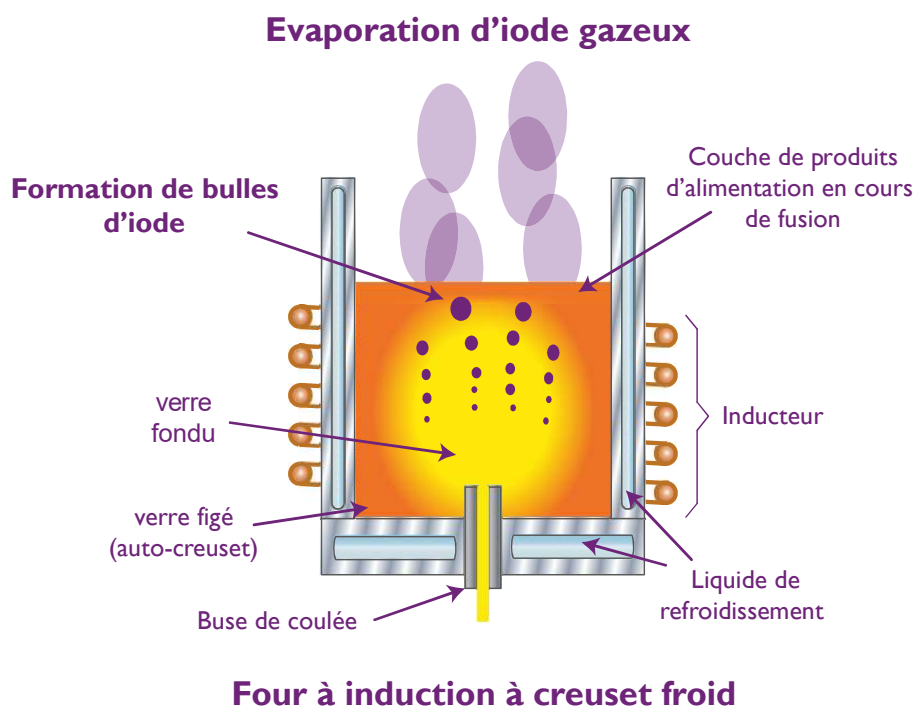


Figure 1.8 : Évaporation de l'iode lors de la fusion du verre. La volatilité de l'iode à haute température ne permet pas de retenir l'iode durant le processus de vitrification (Hrma 2010).

La solubilité de l'iode dans des verres nucléaires types LAW a été déterminée par une série d'expériences en ampoules scellées en quartz (Riley et al. 2014). L'iode a été mélangé avec un simulant de verre LAW sous sa forme NaI, en différentes concentrations. Le mélange est placé dans une ampoule de quartz et porté à 1000°C pendant 2h. Le fait que l'ampoule soit scellée prévient la perte d'iode. L'iode évaporé reste en contact avec le liquide, permettant ainsi d'atteindre un équilibre thermodynamique. Au-delà de 1 pds. % d'iode chargé, des cristaux d'iodosodalite apparaissent. Au-delà de 1.2 pds. %, une phase saline remonte à la surface du verre (NaI et KI), ce qui est similaire à ce qui a pu être observé pour le chlore (Schofield 2011).

De manière similaire, l'utilisation de la pression permet de mettre à l'équilibre une phase liquide et une phase gazeuse dans un système fermé. La pression est utilisée couramment dans les sciences de la Terre, y compris pour des expériences de solubilité impliquant de l'iode (Bureau et al. 2000, Musselwhite & Drake 2000, Bureau et al. 2016, Leroy et al. 2019). Des études récentes ont étudié la solubilité de l'iode dans des compositions haplogranitiques et basaltiques (figure 1.9, Bureau et al. 2016, Leroy et al. 2019). La teneur en iode la plus élevée obtenue expérimentalement est de 3 pds. % dans un basalte riche en magnésium, à 3.5 GPa (Leroy et al. 2019).

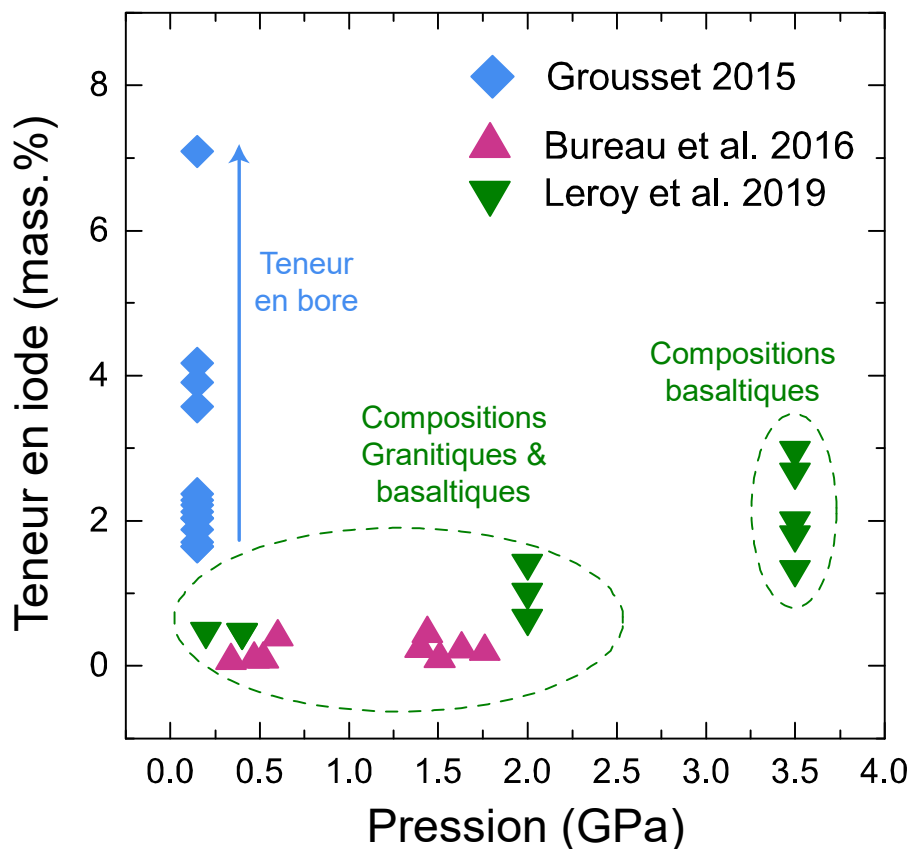


Figure 1.9 : Synthèses des données disponibles dans la littérature sur le dopage en iode de verres borosilicatés et aluminosilicatés. Les verres de Grousset 2016 (diamants bleus) sont une série dans le système  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  ou le  $\text{B}_2\text{O}_3$  est substitué au  $\text{SiO}_2$ . Les teneurs en iode les plus élevées sont atteintes dans les verres les plus riches en bore. Ces verres incorporent plus d'iode que les verres aluminosilicatés (Bureau et al. 2016, Leroy et al. 2019) pour une pression plus basse (150 MPa vs 2-3.5 GPa). La pression semble également jouer un rôle, la teneur en iode augmente avec la pression (Leroy et al. 2019).



L'utilisation de la pression pour incorporer de l'iode dans les verres nucléaires est une solution récente. Des travaux précurseurs (Grousset 2016, Cicconi et al. 2019) ont montré que la pression permettait d'incorporer de l'iode dans des verres borosilicatés simples ( $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ). Ces travaux ont également montré que les teneurs en bore et en alcalin étaient des paramètres clés pour incorporer de l'iode. Ces expériences ont permis d'incorporer jusqu'à 9 pds. % d'iode dans un verre riche en bore (63 pds. %  $\text{B}_2\text{O}_3$ , figure 1.9). Toutefois les compositions utilisées dans ces expériences sont assez éloignées des verres nucléaires, et sont très sensibles à l'altération. D'après Grousset 2016, les verres les plus riches en bore produits dans le cadre de son travail se sont fortement altérés sur la durée de sa thèse, à l'air libre.

Riley et al. 2014 et McKeown et al. 2015 ont tous deux montré que l'iode se lie aux alcalins, notamment au Li et au Na, dans les borosilicates à pression atmosphérique (figure 1.10). D'après McKeown et al. 2015, l'iode s'entoure de quatre sodiums. Grousset 2016, et Cicconi et al. 2019b confirment ces résultats pour des verres haute pression. La forme iodure est observée, avec dans une moindre mesure de l'iode sous sa forme  $\text{I}_2$ , et potentiellement sous sa forme iodate. La proximité entre le Ca et l'iode n'a pas été mise en évidence.

L'influence de l'iode sur la structure des verres n'a pas encore été étudiée de manière extensive. Au-delà de son affinité avec les alcalins (figure 1.10, Riley et al. 2014, McKeown et al. 2015), Grousset 2016 note des modifications structurales induites par l'iode, notamment sur les unités formées par le bore dans le réseau. L'étude de la structure des verres est un aspect essentiel dans la recherche d'une méthode d'immobilisation des déchets nucléaires. En particulier, la structure joue un rôle important dans la durabilité des verres nucléaires (Quintas et al. 2017, Gin et al. 2017).

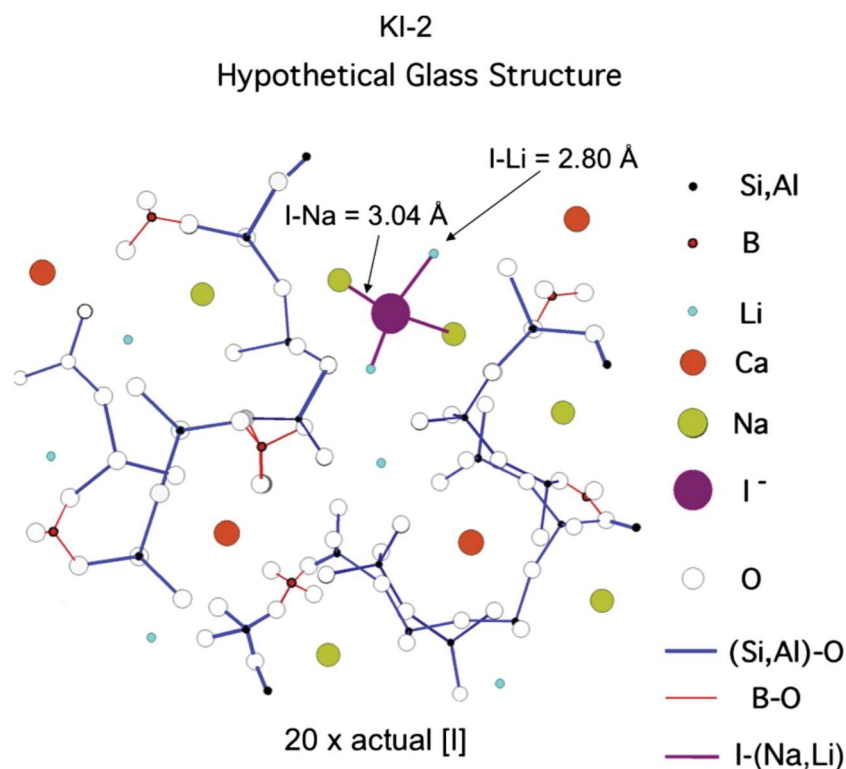


Figure 1.10 : Structure hypothétique d'un verre borosilicaté dopé en iode à pression atmosphérique, d'après McKeown et al. 2015. L'iode s'entoure essentiellement d'alcalins comme le Li ou le Na.

## 1.3 Structure des verres

### 1.3.1 Le réseau vitreux

En 1932, Zachariasen énonce les principales caractéristiques structurales des verres d'oxydes. Les verres sont structurés de manière similaire à leurs homologues cristallins. Des cations formateurs de réseau A, comme le Si, ou le B, sont connectés par l'intermédiaire d'un oxygène, formant un réseau en trois dimensions (figure 1.11). Les liaisons A-O sont covalentes. Les cations formateurs de réseau, entourés d'oxygènes, forment des triangles  $AO_3$  ou des polyèdres  $AO_{4+n}$ , connectés entre eux par les sommets. Les distances interatomiques dans un polyèdre sont de l'ordre de  $\sim 1.5$  à  $\sim 3$  Å (Voir Calas et al. 2014). Le sommet d'un polyèdre ou d'un triangle ne peut être partagé qu'avec un seul autre triangle ou polyèdre. Un oxygène ne peut que relier deux cations entre eux. Les triangles et les polyèdres ne peuvent pas partager ni de face ni d'arrêtes. Plus de 90 ans après Zachariasen 1932, ces énoncés sont toujours vrais, à quelques exceptions près, et ont même pu être observés directement (Huang et al. 2012). On sait maintenant que les oxygènes peuvent se lier à trois cations formateurs de réseau dans des conditions particulières (Toplis et al. 1997). Deux polyèdres  $BO_4$  peuvent se lier par une arête (« edge-sharing », Jen et al. 2019).

Ce qui distingue fondamentalement un verre d'un cristal de même composition chimique, c'est une absence d'ordre géométrique et chimique à longue distance (figure 1.11). Les liaisons A-O-A ont des distributions d'angles et de distances désordonnées (Calas et al. 2014), contrairement à la distribution régulière des angles et des distances caractéristiques de cristaux. Si l'on peut observer un ordre à l'échelle d'une unité structurale de quelques Å (un triangle ou polyèdre  $AO_n$ ), la structure est désordonnée sur quelques dizaines d'Å.

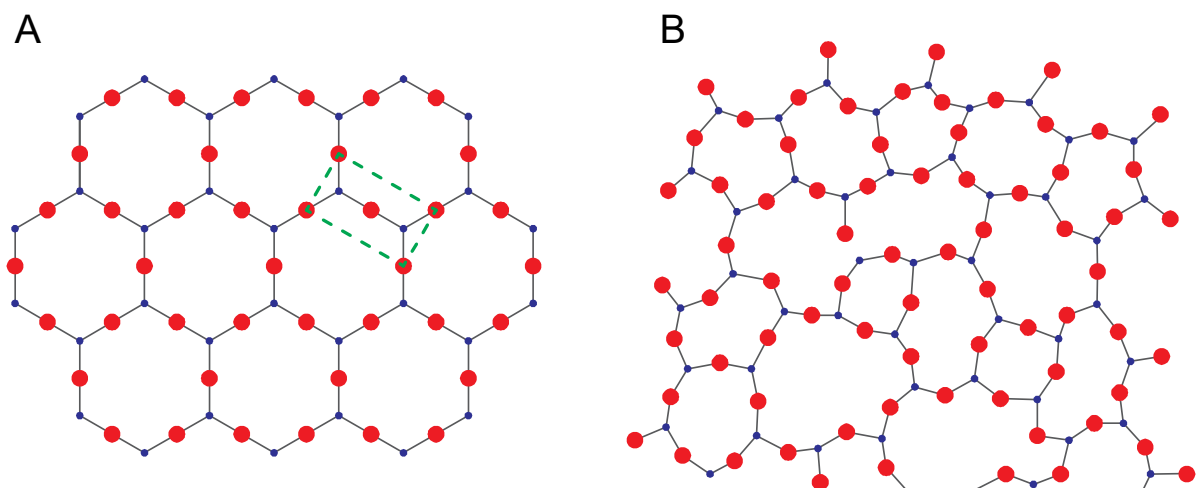


Figure 1.11 : A, représentation en 2D de la structure d'un cristal. Les cations formateurs de réseau A (ronds bleus) sont reliés entre eux par l'intermédiaire des oxygènes (ronds rouges). Les angles O-A-O et les distances A-O-A sont très réguliers. Il en résulte un motif régulier, une maille (Rectangle en pointillés vert), qui se répète à longue distance, pour former des anneaux de six triangles  $AO_3$ . B, représentation en 2D d'un réseau vitreux formé des mêmes triangles  $AO_3$  que pour la figure A. Les angles A-O-A sont distribués aléatoirement avec un certain degré de liberté. Il en est de même pour les distances O-A-O. Il en résulte un motif aléatoire, dans lequel aucune maille ne peut être déterminée. On ne trouve donc que des anneaux de forme et de taille variable.

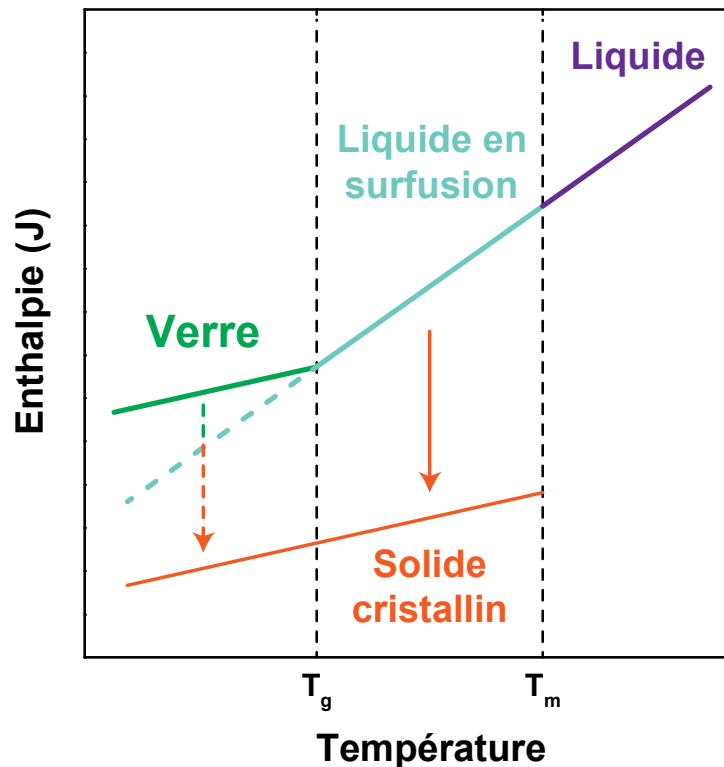


Figure 1.12 : Schéma du comportement de l'enthalpie en fonction de la température pour un composé pouvant former du verre, modifié d'après Zanotto et Mauro 2017. On distingue 4 états : Liquide (L), super liquide (SCL), cristallisé (C, figure 1.11A), et vitreux (G, figure 1.11B). La température de transition vitreuse sépare l'état SCL de l'état G.

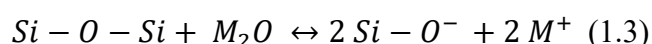
D'un point de vue physique, la structure vitreuse est obtenue en refroidissant un liquide suffisamment rapidement pour ne pas former de cristal. La figure 1.12 représente l'enthalpie d'un matériau en fonction de sa température (Stebbins 2016, Zanotto & Mauro 2017). Le domaine liquide (L) est stable, mais n'existe qu'au-delà du point de fusion  $T_m$ . En refroidissant un liquide en dessous du point de fusion, on obtient un liquide superfroid (SCL), qui est métastable. Après un certain temps, un SCL finit par cristalliser (C, figure 1.11A), qui est l'état solide stable. Si un SCL est refroidi suffisamment rapidement en dessous de la température de transition vitreuse  $T_g$  (figure 1.12), le liquide est « figé » en un solide amorphe métastable (figure 1.11B).

Certains cations, comme le  $\text{Si}^{4+}$  ou le  $\text{B}^{3+}$ , peuvent former des verres d'oxydes à eux seuls. Par exemple, il est possible de former un verre formé uniquement de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  interconnectés par leurs sommets. D'autres éléments peuvent être formateurs de réseau, sans pour autant être capable de former un verre d'oxyde à eux seuls. C'est le cas pour l' $\text{Al}^{3+}$  par exemple. Ces éléments hybrides peuvent substituer un formateur de réseau comme le silicium. Ces substitutions sont possibles, car ils possèdent un rayon ionique et une charge électrique proche du silicium (Stebbins 2016). Cependant, la présence de tétraèdres comme des  $\text{AlO}_4$  dans un liquide ou un verre silicaté induisent un déséquilibre ionique (un déficit de charge) qui doit être compensé (Du & Stebbins 2005). Ce déficit est comblé en ajoutant des cations compensateurs de charges ou modificateurs de réseau.

### 1.3.2 Les cations modificateurs de réseau et compensateurs de charge

Les éléments modificateurs de réseau forment des liaisons ioniques. Ces éléments ont une valence +1 ou +2 et sont notés MO ou M<sub>2</sub>O. On retrouve parmi les modificateurs de réseau les éléments alcalins (ex : Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) et les alcalino-terreux (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>).

Dans un réseau silicaté, l'ajout d'éléments modificateurs de réseau entraîne un excès d'oxygène. En conséquence, des oxygènes liants les tétraèdres SiO<sub>4</sub> (BO, Bridging Oxygen) vont se déconnecter, et devenir non pontant (NBO, Non-Bridging Oxygen). Pour chaque M<sup>+</sup> ajouté, un BO est déconnecté et deux NBO se forment (figure 1.13A). Stebbins 2016 décrit cette réaction par l'équation suivante :



Dans un verre de silice, l'ajout de cations modificateurs de réseau entraîne la déconnexion des formateurs de réseau, on dit que le réseau se dépolymérise (Lee & Stebbins 1999, Lee 2004, 2005). La charge négative d'un NBO est compensée par plusieurs cations modificateurs de réseau. Ainsi les éléments modificateurs de réseau ont des coordinances élevées, car chacun compense plusieurs NBO. Dans les verres, la coordinance du Ca est de l'ordre de 7, et celui du Na de l'ordre de 6 (Cormier & Neuville 2004).

Dans le cas des aluminosilicates, les cations modificateurs de réseau ne forment pas nécessairement de NBO. Les Al<sup>3+</sup> forment des tétraèdres, et possèdent donc une charge négative en excès. La présence d'un alcalin compense cette charge négative. L'ajout d'aluminium dans un mélange alcalino-silicaté permet donc de prévenir la formation de NBO (figure 1.13B, Stebbins et al. 2013). Dans cette configuration, les BO d'un tétraèdre Al sont tous porteurs de la charge résiduelle, partagée avec les tétraèdres environnants. Cette configuration augmente la polymérisation du réseau. La compensation des charges de ces BO est difficile, car elle mobilise plusieurs cations compensateurs de charges (figure 1.13B). En conséquence, les tétraèdres Al s'entourent de tétraèdres Si, et « évitent » de se connecter entre eux (« aluminum avoidance », Lee & Stebbins 2000, Stebbins et al. 2013). S'il n'y a pas suffisamment de cations compensateurs de charges dans un verre aluminosilicaté, les cations hybrides vont augmenter leur coordinance (Thompson & Stebbins 2011).

Le bore joue un rôle complexe dans la structure des verres borosilicatés. Le bore peut former deux unités structurales distinctes : il peut se coordonner avec trois oxygènes pour former un triangle BO<sub>3</sub>, ou avec quatre oxygènes pour former un tétraèdre BO<sub>4</sub> (Du & Stebbins 2003). À l'instar des tétraèdres AlO<sub>4</sub>, les tétraèdres BO<sub>4</sub> possèdent une charge négative en excès. La formation d'une unité BO<sub>4</sub> n'est possible que si un cation compensateur de charge est disponible (Dell et al. 1983, figure 1.13C). Ce rôle est rempli préférentiellement par les alcalins (Du & Stebbins 2005), mais les alcalino-terreux peuvent jouer ce rôle (Wood et al. 2004). De même que l'Al, les tétraèdres BO<sub>4</sub> s'entourent préférentiellement de tétraèdres Si (Angeli et al. 2010).

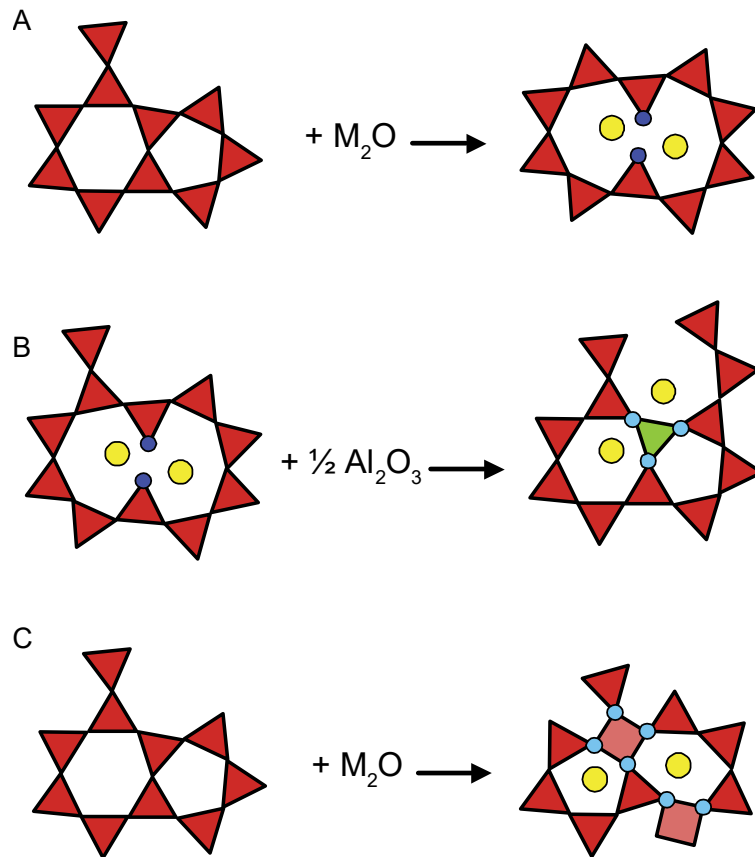


Figure 1.13 : Représentations 2D de structures vitreuses, modifiées d'après Stebbins et al. 2013. A, l'ajout de cations modificateurs de réseau dans un verre de silice crée des NBO (ronds bleu foncé). B, l'ajout d'Al au réseau précédent (A) disperse les charges négatives des NBO sur des BO (ronds bleu clair) d'un tétraèdre Al (triangle vert). C, dans le cas d'un borosilicate, l'ajout de cations modificateurs de réseau promeut des  $BO_3$  en  $BO_4$ . Dans ce cas il n'y a pas de formation de NBO.

### 1.3.3 La polymérisation des verres aluminoborosilicatés

Les verres aluminoborosilicatés sont très répandus dans l'industrie pour de nombreux usages. Ce sont des matrices très étudiées pour le conditionnement de déchets nucléaires (Ojovan 2011, Riley et al. 2016, Gin et al. 2017). En particulier, leur durabilité est un paramètre intimement lié à leur structure microscopique : la durabilité d'un verre est (entre autre) proportionnelle à sa polymérisation (Ojovan & Lee 2011). Les NBO sont défavorables à la durabilité des verres (Bunker 1994, Frugier et al. 2004). Attention cependant ; une forte polymérisation induite par des formateurs de réseau comme le Zr prévient la formation d'une couche de passivation en surface du verre, ce qui est moins intéressant sur le long terme (voir Quintas et al. 2017, Gin et al. 2017).

On peut caractériser la polymérisation d'un verre alcali-silicaté par le ratio entre NBO et tétraèdres (NBO/T, Mysen 1988). Ainsi, un verre très polymérisé possède un NBO/T proche de zéro (pas de NBO). À l'inverse, un verre riche en alcalins est très dépolymérisé, ce qui se caractérise par un NBO/T élevé. Par convention, on désigne les différentes configurations des tétraèdres Si par «  $Q^n$  », où n est le nombre de BO de l'espèce (Mysen et al. 1980, 1982).

Si les  $Q^n$  et le NBO/T sont des outils très répandus pour caractériser les verres aluminosilicatés, ils ne sont pas adaptés pour décrire le comportement des verres borosilicatés. Le bore peut former des triangles  $BO_3$  ou des tétraèdres  $BO_4$  (figure 1.13C) si un compensateur de charge est disponible. Le N4 désigne la part de bore tétra coordonné par rapport au bore total. Les tétraèdres  $BO_4$  sont l'espèce la plus polymérisée que peut former le bore (Dell et al. 1983, Lower et al. 2001, Smedskjaer et al. 2011) donc le N4 augmente avec la polymérisation.

La formation de tétraèdres  $BO_4$  est limitée par les compensateurs de charges disponibles, ou par la quantité d'Al, qui est prioritaire dans l'utilisation des compensateurs de charges (Du & Stebbins 2005, Jolivet et al. 2019). Dell et al. 1983 observe que dans les systèmes  $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$  le N4 est lié à deux paramètres compositionnels K (défini par le ratio  $SiO_2/B_2O_3$ ) et R ( $Na_2O/B_2O_3$ ). Des travaux plus récents (Angeli et al. 2010, Jolivet et al. 2019) utilisent le  $R^*$ , qui tient compte du fait que l'Al ponctionne les compensateurs de charge avant le bore :

$$R^* = \frac{Na_2O - Al_2O_3}{B_2O_3} \quad (1.4)$$

Pour des teneurs en  $Na_2O$  faibles, les unités  $AlO_4$  utilisent les  $Na^+$  pour compenser leur charge (Du & Stebbins 2005) et le bore n'est présent que sous forme de  $BO_3$  très connectés (Dell et al. 1983). Quand la teneur en  $Na_2O$  permet de compenser toutes les unités  $AlO_4$ , des unités  $BO_4$  peuvent se former. Si l'on suit le modèle de Dell et al. 1983, le N4 dans les verres nucléaires est à son maximum vers 0.5 (soit environ 50% du bore sous forme d'unités  $BO_4$ , Charpentier et al. 2016). L'ajout de  $Na_2O$  dans un verre borosilicaté ne permet plus de former d'unités  $BO_4$  au-delà d'une valeur  $R_{max}$  (calculée à partir de K, voir Dell et al. 1983). L'ajout de cations modificateurs de réseau au-delà de cette valeur provoque la formation de NBO, et la diminution du N4. Les teneurs en iode les plus élevées obtenues pour des verres borosilicatés à haute pression présentaient un R élevé, et un K très faible (Grousset 2016).

#### 1.3.4 Effet de mix d'alcalins et d'alcalino-terreux

Les verres d'oxydes ne présentent pas des propriétés linéaires avec la substitution d'un alcalin pour un autre (ex : K et Na). Ce comportement particulier est appelé le "Mixed Alkali Effect" (MAE, Maas 1999, Gao & Cramer 2005, Mohajerani & Zwanziger 2012). Cet effet existe également avec la substitution d'alcalino-terreux (ex : Ca pour Mg, Morizet et al. 2017), et entre alcalin et alcalino-terreux. Les propriétés impactées par le MAE sont principalement les propriétés dynamiques comme la conductivité, la diffusion et la viscosité, en opposition aux propriétés statiques qui ne sont que peu affectées, comme la densité et le volume molaire (Kjeldsen et al. 2013, Le Losq & Neuville 2013).

L'effet de mix d'alcalin a une origine structurale, liée à un effet d'incompatibilité énergétique entre les sites cationiques (Houde-Walter et al. 1993, Greaves & Ngai 1995, Gee et al. 1997, Stebbins 1998, Swenson et al. 2001). Morizet et al. 2014 a démontré que la solubilité d'éléments volatils pouvait être impactée par le MAE, dans des compositions aluminosilicatées à haute pression. Dans ces expériences, la substitution entre le Na et le K induisait une forte variation de la solubilité en CO<sub>2</sub>. Le CO<sub>2</sub> est plus soluble dans les liquides silicates riches en K qu'en Na. Grousset 2016 observe également une solubilité en iode supérieure dans les verres potassiques que dans les verres sodiques. Le MAE pourrait être un paramètre influent sur la solubilité en iode des verres borosilicatés.

### 1.3.5 L'effet de la pression sur la structure des verres

La structure des verres aluminosilicatés à haute pression est très différente de la structure à pression atmosphérique. Par exemple, l'Al en coordinance 4 à pression atmosphérique peut passer en coordinance 5 ou 6 à haute pression (Yarger et al. 1995, Allwardt al. 2005, Angeli et al. 2010, Bista et al. 2017, Park & Lee 2018). Avec la pression, le réseau se densifie, la coordinance des cations modificateurs de réseau augmente, mais les distances M-O diminuent de quelques centièmes d'Angström par GPa ; la distribution des distances A-O-A du réseau augmentent de quelques centièmes d'Angström par GPa (Nevins and Spera 1998, Matsui 1996, Kubicki and Lasaga 1991, Suzuki et al. 2002, Allwardth et al. 2005, Morizet et al. 2017) ce qui a pour conséquence une diminution des taille d'anneaux, et une densification du liquide.. La figure 1.14 schématise la variation structurale entre un verre à pression atmosphérique et un verre à haute pression.

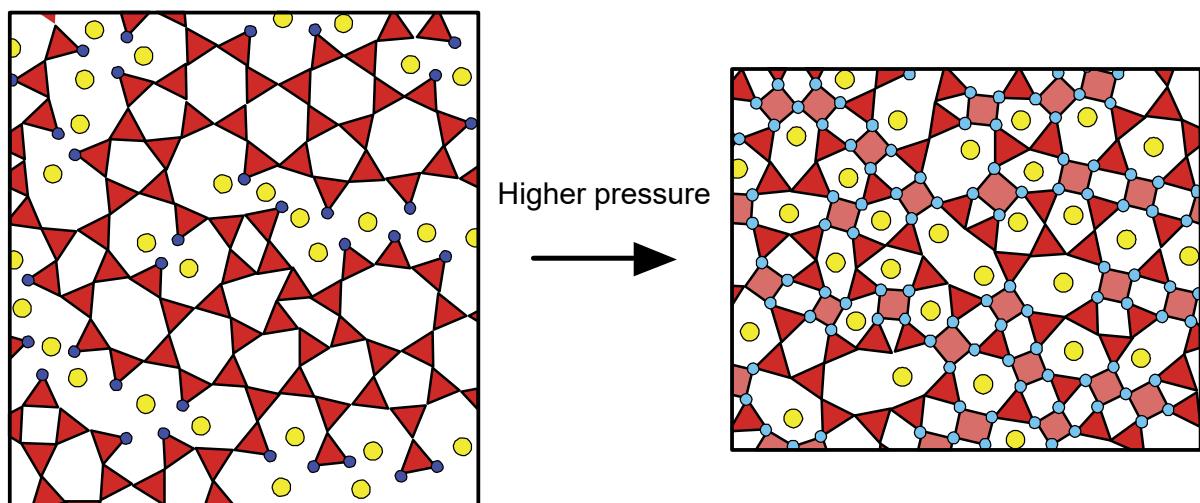


Figure 1.14 : Schéma en 2D d'un verre silicate, d'après Stebbins et al. 2013. À gauche, un réseau à basse pression, où tous les cations formateurs de réseau forment des tétraèdres, et les NBO sont abondants. Les cations modificateurs de réseau ont tendance à former des chenaux (voir Nesbitt et al. 2015). À droite, le même liquide a été vitrifié sous pression. Le réseau est plus connecté et les cations modificateurs de réseau sont plus isolés les uns des autres (pas de channels). L'aluminium peut passer en coordinance 5 (Yarger et al. 1995). Dans le cas des borosilicates, des unités BO<sub>3</sub> sont converties en unités BO<sub>4</sub> (Du et al. 2004, Lee et al 2005, Wondraczek et al. 2007, Smedskjaer et al. 2014, Jolivet et al. 2020, figure 1.15). La taille des anneaux est également réduite.

L'effet de pression sur les borosilicates a reçu moins d'attention que pour les aluminosilicates (Du et al. 2004, Lee et al. 2005, Wondraczek et al. 2007, Smedskjaer et al. 2014, Swenson et al. 2017, Jolivet et al. 2020). Néanmoins tous ces travaux s'accordent sur l'augmentation du N4 avec la pression dans des verres peut polymérisés (figure 1.15), .

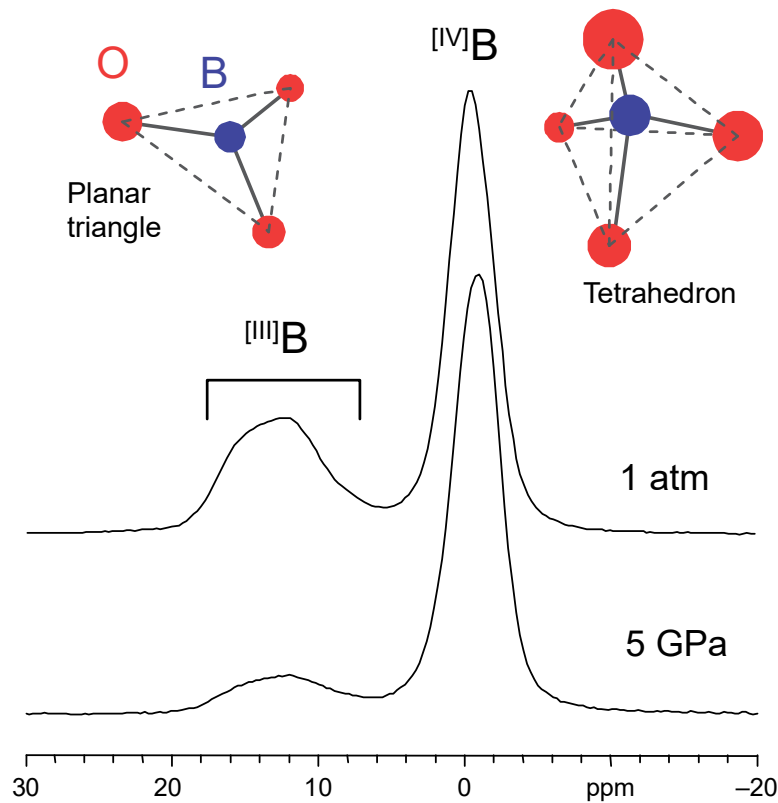


Figure 1.15 : Spectres RMN MAS du  $^{11}\text{B}$  dans des verres borosilicatés, modifié d'après Du et al. 2004. On distingue deux régions correspondant aux unités  $\text{BO}_3$  et  $\text{BO}_4^-$ . L'augmentation de la pression induit une polymérisation du réseau, ce qui se traduit par une augmentation du N4 (proportion de  $\text{BO}_4$  par rapport au  $\text{B}_2\text{O}_3$  total).

## 1.4 Problématique de la thèse

L' $^{129}\text{I}$  est un produit de fission produit par l'industrie électronucléaire. Par le passé, il a été massivement relâché dans l'environnement. Du fait de sa forte volatilité, l' $^{129}\text{I}$  circule à la surface de la Terre, et contamine le vivant par les eaux de surface et la chaîne alimentaire. C'est une situation préoccupante, car l' $^{129}\text{I}$  est radiotoxique, et possède une demi-vie longue (15.6Ma). Aujourd'hui les relâchements d' $^{129}\text{I}$  sont très règlementés. À cause de sa dangerosité à long terme, l' $^{129}\text{I}$  récupéré dans les centres de retraitement doit être conditionné pour un futur stockage en couches géologiques profondes. La conception d'une matrice particulièrement durable dans la roche hôte est un paramètre critique. Une dégradation lente de la matrice conditionnant les déchets retarde le relâchement des radionucléides. Un système optimal doit pouvoir retenir les radionucléides suffisamment longtemps pour qu'ils ne présentent plus de danger lors de leur relâchement.



Les matrices de conditionnement les plus répandues à travers le monde pour cette application sont les verres borosilicatés. Ils sont faciles à produire, résistants thermiquement, très résistants à l'altération, et sont capables d'incorporer une multitude d'éléments dans leur matrice. Si la plupart des radionucléides s'intègrent facilement dans les verres, ce n'est pas le cas de l'iode. En effet, l'iode est volatil à haute température. Il s'évapore durant le processus de vitrification, et n'est donc pas incorporé dans les matrices vitreuses. Sa mobilité dans les sols le rendrait responsable de la majorité de la dose relâchée à l'exutoire. Par conséquent, la conception d'une matrice de conditionnement incorporant cet élément de manière durable est particulièrement critique. De nombreuses études se sont penchées sur des matrices de conditionnement, spécifiquement pour les halogènes. Néanmoins, ces matrices alternatives ne sont pas toutes aussi performantes et bon marché que les matrices vitreuses borosilicatées. Leur industrialisation peut impliquer de nouveaux procédés qui ne sont pas aussi éprouvés, robustes, et fiables que la vitrification.

La pression est un outil couramment utilisé dans les sciences de la Terre pour incorporer des éléments volatils tels que l'eau, le CO<sub>2</sub>, le soufre, et les halogènes, dans des liquides silicatés similaires aux verres nucléaires. Des travaux récents ont également montré que l'incorporation des halogènes était possible dans des matrices vitreuses borosilicatées. Toutefois, ces verres présentaient des structures très simplifiées comparées aux verres nucléaires. La solubilité de l'iode à haute pression dans les verres nucléaires est encore indéterminée. Les mécanismes d'incorporation de l'iode dans les verres, et son impact sur la structure sont encore mal définis.

À la vue de ces éléments, cette thèse explore deux grandes problématiques :

### **1) Solubilité et spéciation de l'iode dans les verres nucléaires en conditions extrêmes**

Quelle est la solubilité de l'iode dans des simulants de verres nucléaires à haute pression ? Quels sont les paramètres compositionnels favorisant l'incorporation de l'iode dans les verres nucléaires ? Est-ce que les composés iodés chargés initialement ont une influence sur l'incorporation de l'iode ? Quelles sont la coordinance et la spéciation de l'iode dans les verres nucléaires ? Comment peut-on modéliser l'incorporation de l'iode dans les verres nucléaires, et en fonction de quels paramètres physiques et chimiques ?

### **2) Impact de l'iode sur la structure des verres nucléaires en conditions extrêmes**

Comment l'iode modifie-t-il la structure des verres nucléaires, conjointement à la pression ? Quel est l'impact de l'iode sur les propriétés physiques des verres nucléaires, comme la température de transition vitreuse ? Comment pourrait-on modifier les compositions de départ pour optimiser la durabilité de verres dopés en iode ?



# Chapitre 2. Méthodologie expérimentale et instrumentation

Cette thèse est centrée sur l'étude de la solubilité et de la spéciation l'iode dans les verres borosilicatés, ainsi que son impact sur la structure des verres. Ce travail a nécessité l'emploi de nombreuses techniques, tant pour la synthèse des échantillons à haute pression, que pour la caractérisation chimique et structurale des échantillons. Ce chapitre est une revue des méthodes et des protocoles principaux employés dans cette étude.

Sont présentées ici les compositions de départ choisies pour représenter les verres nucléaires, ou préciser des aspects fondamentaux sur l'incorporation de l'iode dans les verres. Le protocole de synthèse à haute pression est présenté. Deux méthodes de caractérisation chimique ont été employées, tant pour les verres de départ que pour l'analyse des synthèses haute pression, elles sont ici développées et comparées. L'environnement de l'iode dans les verres a été étudié par spectroscopie XPS, et par XAFS. L'influence de l'iode sur la structure a été étudiée principalement par spectroscopie RMN, mais aussi Raman. Enfin, une partie présente une méthode d'analyse calorimétrique des verres, utilisée pour voir l'influence de l'iode sur les propriétés thermiques des verres dopés en iode.

## 2.1 Synthèses des verres initiaux

### 2.1.1 Choix des compositions

Les objectifs centraux de cette thèse sont d'étudier la solubilité de l'iode dans les verres nucléaires, ainsi que les modifications que ces éléments induisent sur la structure de ces verres. Dans cette perspective, deux verres borosilicatés dans le système  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O}$  ( $-\text{ZrO}_2$ ) ont été étudiés de manière extensive.

L'un des verres sélectionnés pour cette étude est l'International Simple Glass (ISG, Gin et al. 2013). Ce verre est issu de la collaboration de nombreuses équipes travaillant sur l'étude des verres nucléaires à l'échelle internationale. Sa composition est représentative des différents verres nucléaires internationaux. Il sert de référence commune dans le domaine des verres nucléaires, notamment pour les études d'altérations (Mendoza et al. 2012, Abdelouas et al. 2013, Inagaki et al. 2013, Inagaki, 2014, Mohd et al. 2015, Guerette & Huang 2015, Charpentier et al. 2016, Collin et al. 2018). Ce verre n'a pas été synthétisé dans le cadre de cette étude, un lingot a été fourni par le laboratoire SUBATECH. Il provient du lot original produit en 2012 par MoSCI Corporation (Rolla, Mo, USA), d'après la composition donnée par Gin et al. 2013 (mol. %) : 60.2  $\text{SiO}_2$ , 16.0  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 12.6  $\text{Na}_2\text{O}$ , 3.8  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5.7  $\text{CaO}$ , 1.7  $\text{ZrO}_2$  (tableau 2.1). La composition d'ISG est basée sur celle du verre français SON68 (lui-même étant un simulant du verre nucléaire Français R7T7), dont quelques grammes m'ont également été fournis. Le SON68 n'a été employé que pour quelques expériences, car sa composition est trop complexe pour le cadre de cette étude (tableau 2.1).

Le second verre (NH) a une composition inspirée des Low Activity Waste glasses (LAW), destinés au stockage de déchets de faible activité du site de Hanford aux USA (Ojovan & Lee 2011). Les LAW glasses ont été étudiés pour le stockage de l'iode (McKeown et al. 2015 et Riley et al. 2014) et du Chlore (McKeown et al. 2011). La composition du verre NH est donnée dans le tableau 2.1. Contrairement à la composition d'ISG, le verre NH de cette étude est très dépolymérisé. Il contient moins de silicium qu'ISG (43.1 vs 60.2 mol. %  $\text{SiO}_2$ ). Il est plus riche en éléments modificateurs de réseau qu'ISG, notamment en sodium (24.2 vs 12.6 mol. %  $\text{Na}_2\text{O}$ ) et en calcium (8 vs 5.7 mol. %  $\text{CaO}$ ). Le verre NH est riche en aluminium comparé à ISG (9.5 vs 3.8 mol. %) et aux LAW glasses d'Hanford. Bien qu'il y ait du  $\text{ZrO}_2$  dans les LAW glasses, NH ne contient pas de  $\text{ZrO}_2$ . La teneur en bore est équivalente entre NH et ISG (15.1 et 16 mol. % respectivement).

Les compositions simplifiées des verres ISG et NH ont été choisies pour représenter un large panel de verres nucléaires complexes, afin d'estimer la solubilité de l'iode dans ces verres, ainsi que son influence sur leur structure. Ils se différencient notamment par leur  $N_4$  (proportion de bore en sites tétraédriques, 0.5 pour ISG, et 0.37 pour NH, Jolivet et al. 2020 (Annexe 4), fortement influencé par leurs  $R^*$  disparates (rapport  $([\text{Na}_2\text{O}]-[\text{Al}_2\text{O}_3])/[\text{B}_2\text{O}_3]$ , 0.55 pour ISG et 0.97 pour NH, tableau 2.1). Il a été montré par McKeown et al. 2015 et Riley et al. 2014 que l'iode présente de fortes affinités pour le sodium dans les verres, il est donc probable qu'un verre au  $R^*$  élevé permette d'incorporer plus d'iode qu'un verre similaire au  $R^*$  plus faible.

Tableau 2.1 : Compositions des verres étudiés, obtenues par analyses ICP-OES et SEM-EDS.

Échantillon	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	BaO	ZrO <sub>2</sub>	R* <sup>d</sup>	K <sup>d</sup>	N4
	mol.%									
<b>Jolivet et al. 2020</b>										
ISG <sup>a</sup>	60.2	3.8	16	5.7	12.6		1.7	0.55	3.77	0.50
NH <sup>b</sup>	43.1 (0.1)	9.5 (0.9)	15.1 (0.1)	8.0 (0.1)	24.2 (0.2)			0.97	2.03	0.37
TY	68.9 (1.5)	13.0 (0.6)		5.2 (0.3)	12.9 (0.3)					
<b>Unpublished</b>										
SON68 <sup>c</sup>	52.7	3.4	14.0	5.0	11.4		1.5 + others	0.57	3.76	-
<b>Morizet et al. (in prep.)</b>										
C35N0-0	32.4 (0.3)	4.9 (0.1)	29.1 (1.8)	33.6 (0.3)	-	-		-	1.11	-
C30N5-0	31.7 (1.1)	5.2 (0.4)	29.7 (0.7)	28.4 (0.9)	5.0 (0.1)	-		-	1.07	-
C20N15-0	33.9 (0.6)	5.0 (0.2)	29.0 (1.1)	17.9 (0.2)	14.3 (0.3)	-		0.32	1.17	-
C10N25-0	32.9 (0.7)	4.9 (0.2)	29.6 (1.3)	8.9 (0.2)	23.6 (0.5)	-		0.63	1.11	-
C0N35-0	31.5 (0.4)	5.3 (0.1)	30.7 (0.7)	-	32.5 (0.4)	-		0.89	1.03	-
B20N15-0	30.8 (0.2)	5.0 (0.0)	29.2 (0.1)	-	13.5 (0.1)	21.4 (0.4)		0.56	1.05	-
B35N0-0	30.3 (0.3)	4.8 (0.2)	30.8 (0.0)	-	-	34.1 (0.5)		-	0.98	-
<b>Jolivet et al. 2019</b>										
ISGV	61.1 (1.3)	3.7 (0.2)	17.9 (0.2)	5.4 (0.6)	11.9 (1.1)			0.55	3.77	0.57
ISG-Si	70.0 (0.1)	3.8 (0.1)	11.7 (0.1)	4.4 (0.0)	10.1 (1.1)			0.77	5.68	0.81
BFS	38.3 (0.9)	9.6 (0.3)	17.7 (0.2)	27.5 (0.6)	6.9 (1.2)			-	2.03	0.29
BFS-Si	45.9 (0.3)	9.1 (0.3)	14.4 (0.2)	24.9 (0.1)	7.0 (1.2)			-	3.09	0.33
BFS-B1	36.8 (0.2)	8.8 (0.1)	23.0 (0.1)	25.4 (0.0)	6.4 (0.2)			-	1.39	0.28
BFS-B2	37.1 (0.2)	9.7 (0.1)	21.5 (0.2)	25.6 (0.1)	6.8 (0.6)			-	1.61	0.25
BASN1	42.7 (0.1)	7.9 (0.1)	33.0 (0.1)		20.6 (0.3)			0.41	1.35	0.31
BASN2	29.6 (0.1)	12.8 (0.0)	32.4 (0.3)		22.4 (0.5)			0.35	0.99	0.28
BASN3	68.4 (0.4)	9.8 (0.1)	4.8 (0.1)		22.9 (1.0)			2.44	13.91	0.52
BASN4	63.9 (0.3)	9.7 (0.3)	9.6 (0.2)		21.1 (0.6)			1.22	6.37	0.48
LJ1	34.1 (0.2)		45.5 (0.3)		20.4 (0.3)			0.45	0.70	0.38
LJ2	40.2 (0.1)		39.8 (0.4)		20.0 (0.1)			0.50	0.90	0.41
LJ3	46.6 (0.6)	3.2 (0.7)	34.9 (0.2)		15.3 (0.1)			0.34	1.16	0.36
LJ4	51.0 (0.7)	3.2 (0.8)	30.7 (0.2)		15.2 (0.3)			0.38	1.49	0.34
LJ5	52.7 (0.7)	5.1 (1.2)	25.2 (0.1)	7.2 (0.1)	9.9 (0.1)			0.19	1.74	0.34
LJ6	56.5 (0.2)	4.9 (0.5)	21.3 (0.1)	7.5 (0.1)	9.8 (0.1)			0.23	2.32	0.37
LJ7	64.5 (0.1)	5.4 (0.7)	11.5 (0.1)		18.8 (0.2)			1.20	4.62	-
LJ8	65.5 (0.2)	5.9 (0.8)	6.5 (0.1)	8.2 (0.1)	13.9 (0.1)			1.42	9.86	-
LJ2b Al	34.2 (0.4)	3.8 (0.1)	39.5 (1.0)		22.5 (1.2)			0.45	0.91	0.38
LJ4b Al free	49.0 (0.9)		33.6 (1.1)		17.4 (0.3)			0.50	1.47	0.42

<sup>a</sup> La composition ISG étant bien contrainte par d'autres travaux, elle sert de référence pour les analyses chimiques (ICP-OES, SEM-EDS).

<sup>b</sup> La composition NH a été déterminé dans Jolivet et al. 2019 (Annexe 3) par ICP-OES.

<sup>c</sup> Le verre SON68 est un simulat de verre nucléaire très complexe. Une seule expérience HP a été réalisée avec ce verre. La composition du SON68 est détaillée dans Peugeot et al. 2014.

<sup>d</sup> Les paramètres R\* et K correspondent aux ratios (mol.% Na<sub>2</sub>O – mol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) / mol.% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et mol.% SiO<sub>2</sub> / mol.% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivement, et sont calculés à partir des compositions théoriques.

D'autres verres ont également été synthétisés. Le verre TY est une composition similaire au verre ISG, mais sans bore. Cette composition est analogue aux compositions trachytiques (Martel et al. 2013). Il a été produit pour voir l'influence du bore sur la solubilité de l'iode. La composition de ce verre est donnée dans le (tableau 2.1).

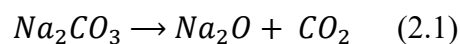
Enfin, plusieurs verres aux K et R\* variables ont été produits en début de thèse dans le cadre d'une étude du N4 par spectroscopie Raman. Les compositions de ces verres sont présentées dans le tableau 2.1, et ont été publiées dans Jolivet et al. 2019 (Annexe 3).

Les séries de verre CN et BN (tableau 2.1) ont été synthétisées pour étudier l'influence de la substitution d'un alcalin par un alcalino-terreux : Na<sub>2</sub>O substitué par CaO ou BaO. Ce type de substitution est connu pour influencer certaines propriétés des verres de manière non linéaire (voir Kjeldsen et al. 2013, Le Losq & Neuville 2013), et cet effet pourrait influencer la solubilité de l'iode. La série BN se distingue de la série CN par l'alcalino-terreux testé (tableau 2.1). À l'image des apatites PbV, où le plomb et le vanadium élargissent la structure pour permettre d'incorporer l'iode, l'objectif est de voir si le volume des cations modificateurs de réseau a une influence sur la solubilité de l'iode dans les verres.

### 2.1.2 Synthèses de verres à pression ambiante

Afin de réaliser l'étude de l'influence de l'iode et de la pression sur la structure des verres, il a été choisi d'utiliser des verres déjà synthétisés à pression ambiante comme charge expérimentale. Cela permet d'obtenir des échantillons comparables entre eux, car leur composition en majeur est plus régulière que pour des charges expérimentales à base de mélanges d'oxydes. De plus, cette méthode permet de travailler avec plus de matériau, car un verre est plus dense que son équivalent en poudre d'oxydes.

Les verres synthétisés dans le cadre de cette thèse, ont été préparés à partir d'un mélange d'oxydes (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO) et de carbonate de sodium. Les mélanges d'oxydes sont broyés, versés dans un creuset en platine, puis placés dans un four électrique. Les mélanges sont chauffés jusqu'à 900°C, afin de dissocier le CO<sub>2</sub> des produits carbonatés comme le Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> :



Les verres borosilicatés ont été fondus dans un four à 1080°C pendant 2 heures, puis trempés à l'eau (figure 2.1). Le verre aluminosilicaté TY a été préparé selon le même profil, mais jusqu'à 1450°C (figure 2.1). Chaque verre a ensuite été broyé puis refondu deux fois. Le verre NH étant très utilisé dans cette étude, il a été préparé en grande quantité (~10g). Les autres verres utilisés dans cette étude ont été préparés en plus faible quantité (~2g). Toutes ces préparations ont été réalisées sans contrôle d'atmosphère.

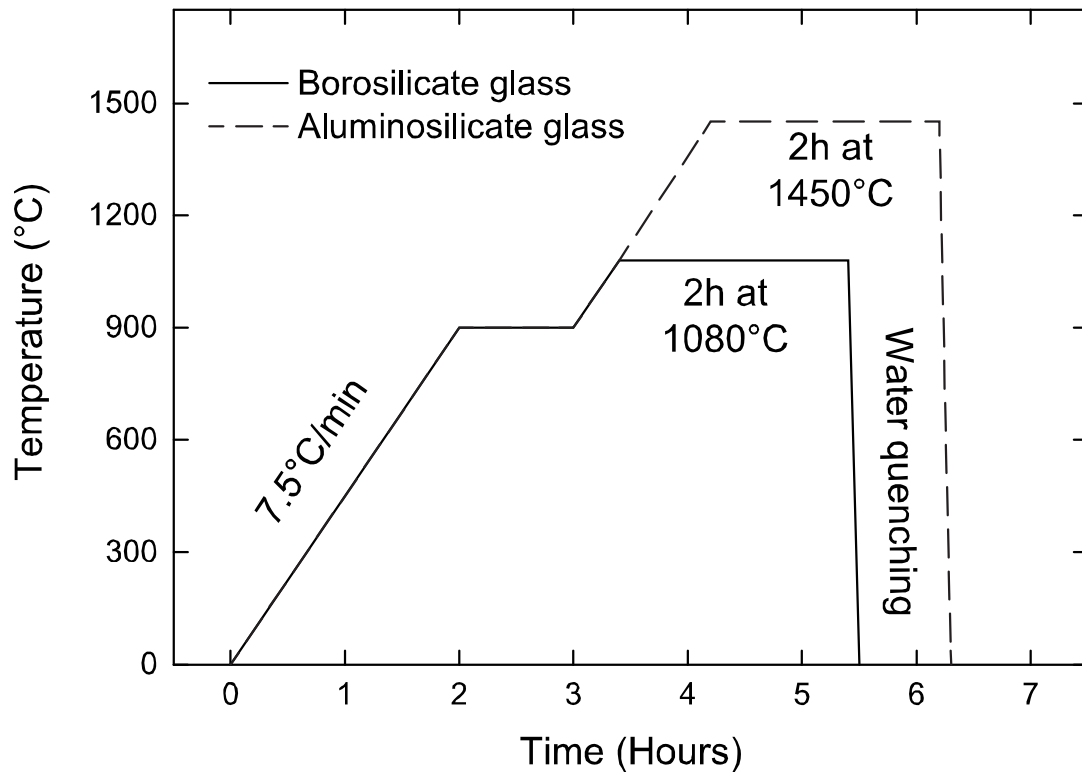


Figure 2.1 : Profil de température pour la préparation des verres borosilicatés et aluminosilicatés.

## 2.2 Synthèses sous haute pression

### 2.2.1 Dispositif expérimental

Toutes les expériences de cette étude ont été réalisées avec un piston-cylindre (Boyd & England 1960, figure 2.2), selon le protocole décrit par Morizet et al. 2002. L'appareil est constitué d'une enceinte de pression, contenant l'échantillon. Celle-ci est placée entre deux plaques assurant d'une part le refroidissement par la circulation d'un liquide, et d'autre part la mise sous contrainte de l'échantillon en laissant passer le piston inférieur (le piston de l'échantillon à travers la « bottom plate »). La plaque supérieure (top plate) est percée pour ne laisser passer qu'un thermocouple. Sur la plaque supérieure trône un cylindre centré sur le piston supérieur (Endload), servant à contraindre les différentes plaques lors de l'expérience.

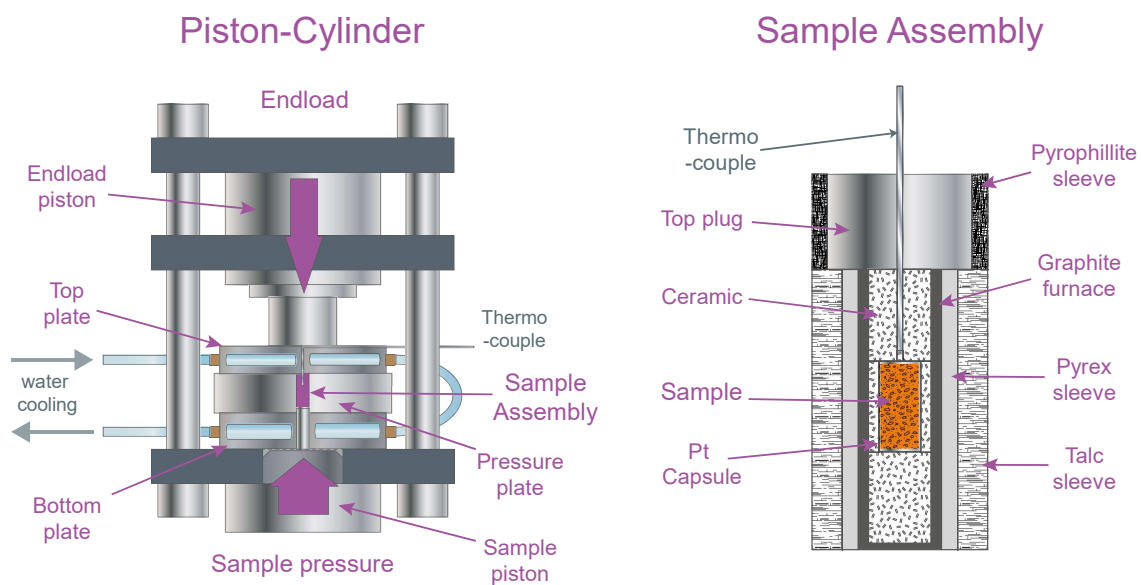


Figure 2.2 : Schéma du dispositif haute pression utilisé pour cette étude. Photo du dispositif et d'un assemblage.



Dans l'enceinte de pression se trouve l'échantillon, contenu dans un assemblage (figure 2.2). Cet assemblage garantit une isotropie des contraintes appliquées sur l'échantillon, ainsi que son chauffage. Le chauffage de l'échantillon est assuré par un courant électrique, circulant entre l'endload et le piston de l'échantillon, en passant par le four en graphite de l'assemblage. La pyrophyllite et le talc isolent le four de l'enceinte de pression. L'échantillon, placé dans une capsule en platine fermée et soudée (figure 2.3), est centré dans le four par des céramiques en MgO. Le thermocouple traverse tout le dispositif jusqu'au plus près de l'échantillon.

### 2.2.2 Préparation des capsules

Les charges expérimentales consistent en une charge d'iode sous forme  $I_2$ , ou  $I_2O_5$ , et de verre broyé. Pour les expériences sur le chlore, les charges expérimentales consistent en un mélange de NaCl ou de  $PdCl_2$  et de verre. Une charge expérimentale est de l'ordre de 300mg en capsule simple pour des assemblages  $\frac{3}{4}$  de pouces, et d'environ 75mg pour des capsules doubles, ou en assemblage  $\frac{1}{2}$  pouces. Le remplissage des capsules peut être compliqué en utilisant de l'iode  $I_2$ , car ce produit ne peut être broyé avec du verre de manière à obtenir un mélange homogène. Cela est dû à la nature « pâteuse » de l'iode, qui le rend peu coopératif dans cette tâche, menant à des erreurs importantes sur l'estimation de l'iode chargé dans la capsule (Grousset 2016). Pour contourner ce problème, l'iode est chargé en premier dans la capsule, indépendamment du verre broyé. Cette méthode permet de connaître a posteriori et de manière précise la teneur en iode chargée.



Figure 2.3 : Soudure à l'extrémité d'une capsule 2.9mm, utilisée pour des expériences en capsules doubles (deux capsules dans un assemblage  $\frac{3}{4}$  pouces) ou pour des expériences à 2 GPa (Assemblages  $\frac{1}{2}$  pouces).

La question de l'homogénéité du mélange pourrait se poser, dans le cas des expériences impliquant du  $I_2$ , comparé à l'homogénéité initiale des échantillons pour des expériences sur d'autres volatils (par exemple Morizet et al. 2015). L'homogénéité du mélange est rééquilibrée après la soudure de la capsule, par une mise à l'étuve pendant 24h à 60°C. En effet l'iode sous sa forme  $I_2$  se sublime et se recondense fortement quand il est chauffé, garantissant une rediffusion homogène dans toute la capsule. Ce passage à l'étuve permet aussi de vérifier l'étanchéité des capsules, car l'iode a la capacité de colorer un conteneur même en très faible quantité.

### 2.2.3 Déroulement des synthèses

Les échantillons sont d'abord pressurisés à 0.5 GPa, et leur température portée à 500°C. Après un temps d'accommodation de 5 minutes, les échantillons sont portés à leur pression d'expérience, puis à la température d'expérience. Les paramètres de pression et de température pour les expériences sur l'iode sont donnés dans le tableau 3.1, dans le chapitre 3.

Les pressions testées varient de 0.5 à 2 GPa, et les températures de 1300°C à 1500°C. Les assemblages utilisés sont des Talc-pyrex (figure 2.2) de  $\frac{3}{4}$  de pouces pour les expériences de 0.5 à 1.5 GPa, et de  $\frac{1}{2}$  pouces pour les expériences à 2 GPa. La fugacité de l'oxygène n'a pas été contrôlée durant les expériences, des travaux antérieurs suggèrent que les assemblages talc-pyrex imposent des conditions oxydantes (Morizet et al. 2015).

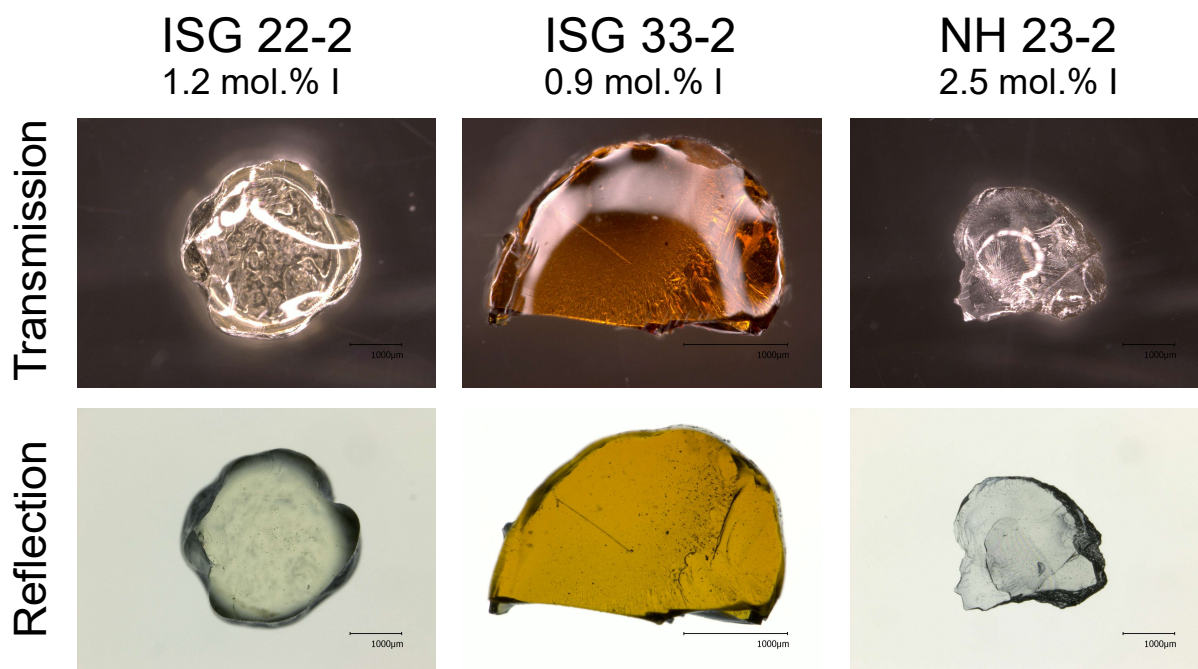


Figure 2.4 : Microphotographies de verres dopés en iode à haute pression. La plupart des échantillons sont incolores et homogènes, comme ISG 22-2 et NH 23-2. Quelques échantillons sont colorés dans des tons jaunâtres à brunâtres, comme ISG 33-2. Enfin, certains échantillons présentent des inclusions noires et opaques, composées de  $I_2$ , comme ISG 33-2.

Le suivi de température est assuré par un thermocouple de type B (PtRh6-PtRh30) placé au-dessus de la capsule. L'erreur du thermocouple sur la mesure de la température est de  $\pm 5^\circ\text{C}$ . Une erreur de quelques dizaines de degrés peut être induite par mauvais placement du thermocouple dans l'assemblage, car la température dans le four n'est pas homogène (Schilling & Wunder 2004).

La durée typique d'une expérience est de l'ordre de 3h. Les expériences sont achevées par une trempe isobare, la pression est maintenue par un système de pompe automatique. La vitesse de trempe mesurée est de l'ordre de  $90^\circ\text{C}$  par seconde pour les premiers  $500^\circ\text{C}$ .

Les verres synthétisés à haute pression sont inspectés au microscope optique pour contrôler l'homogénéité et l'absence de cristaux ou d'inclusions de  $\text{I}_2$  (figure 2.4). L'excès en iode dans les expériences de solubilité induit un résidu grisâtre autour de l'échantillon, qui se sublime à température ambiante, et produit des vapeurs violettes s'il est chauffé, ce qui est caractéristique d'un excès de phase fluide sous forme  $\text{I}_2$  durant les expériences. La présence de phases cristallines, l'homogénéité des échantillons, et la saturation en iode sont des aspects qui seront discutés dans le chapitre 3.

## 2.3 Analyses ICP-OES

Des analyses chimiques par ICP-OES ont été réalisées en début de thèse pour une étude sur la quantification du bore par spectroscopie Raman (Annexe 4, Jolivet et al. 2019). La quantification du bore par SEM/EDS est compliquée, car cet élément est très léger. L'analyse par ICP-OES a donc été complémentaire au SEM/EDS pour l'analyse des majeurs, et spécifiquement pour le bore.

L'appareil utilisé est un Thermo-Fischer iCAP 6300 ICP-OES. La préparation des échantillons consiste à les broyer, une masse de 50mg de chaque échantillon est ensuite dissoute dans un mélange d'acide fluorhydrique (1.5 ml, 48 mol. %) et d'acide nitrique (1 ml, 65 mol. %) porté à  $110^\circ\text{C}$  pour 48 h. Les fluorures résiduels sont dissous par une solution de sulfate de béryllium (8 ml, 50 mol. %), dans un bain à ultrasons. Les solutions obtenues sont diluées à 125ml avec de l'eau ultra pure.

Ces analyses ont été réalisées en parallèle aux analyses SEM-EDS. À cause de la forte volatilité de l'iode, la quantification de l'iode par ICP-OES est impossible. La quantification de l'iode est donc réalisée par SEM-EDS. Néanmoins, la qualité d'une quantification chimique par SEM-EDS repose sur un protocole rigoureux. La qualité de l'analyse chimique par SEM-EDS repose sur l'ICP-OES, et est discutée ci-après.

Tableau 2.2 : Résultats des analyses ICP-OES (Jolivet et al. 2019). Ces analyses visaient en priorité à obtenir la teneur en bore des verres borosilicatés synthétisés à pression atmosphérique.

Sample Name	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	Total
	mol. %					
ISG <sup>a</sup>	61.7 (0.1)	4.0 (0.2)	16.5 (0.1)	5.7 (0.0)	N/A	100
ISG-Si	70.0 (0.1)	3.8 (0.1)	11.7 (0.1)	4.4 (0.0)	N/A	100
BFS-Si	45.9 (0.3)	9.1 (0.3)	14.4 (0.2)	24.9 (0.1)	N/A	100.1
BFS-B1	36.8 (0.2)	8.8 (0.1)	23.0 (0.1)	25.4 (0.0)	N/A	100
BFS-B2	37.1 (0.2)	9.7 (0.1)	21.5 (0.2)	25.6 (0.1)	N/A	99.9
BASN1	42.7 (0.1)	7.9 (0.1)	33.0 (0.1)		N/A	95.9
BASN2	29.6 (0.1)	12.8 (0.0)	32.4 (0.3)		N/A	88.9
BASN3	68.4 (0.4)	9.8 (0.1)	4.8 (0.1)		N/A	100
BASN4	63.9 (0.3)	9.7 (0.3)	9.6 (0.2)		N/A	100.1
NH	43.1 (0.1)	9.5 (0.9)	15.1 (0.1)	8.0 (0.1)	24.2 (0.2)	100
LJ1	34.1 (0.2)		45.5 (0.3)		20.4 (0.3)	100
LJ2	40.2 (0.1)		39.8 (0.4)		20.0 (0.1)	100
LJ3	46.6 (0.6)	3.2 (0.7)	34.9 (0.2)		15.3 (0.1)	100
LJ4	51.0 (0.7)	3.2 (0.8)	30.7 (0.2)		15.2 (0.3)	100
LJ5	52.7 (0.7)	5.1 (1.2)	25.2 (0.1)	7.2 (0.1)	9.9 (0.1)	100
LJ6	56.5 (0.2)	4.9 (0.5)	21.3 (0.1)	7.5 (0.1)	9.8 (0.1)	100
LJ7	64.5 (0.1)	5.4 (0.7)	11.5 (0.1)		18.8 (0.2)	100
LJ8	65.5 (0.2)	5.9 (0.8)	6.5 (0.1)	8.2 (0.1)	13.9 (0.1)	100

<sup>a</sup> La composition ISG a été analysée pour voir si les résultats ICP dériveraient fortement de la composition théorique (tableau 2.1). L'offset entre la mesure ICP-OES et la théorie a été utilisée pour corriger les résultats des autres verres.

<sup>b</sup> La teneur en sodium pour ces verres a été mesurée par SEM-EDS.

Parmi les solutions préparées, deux ont été préparées avec du verre ISG, dont la composition est connue et bien contrainte, et deux autres sont des blancs (mêmes réactants dans les mêmes quantités, mais sans échantillons). Ces derniers sont des solutions de contrôle pour assurer qu'il n'y ait pas eu de contamination lors de la préparation. Des solutions de calibrations ont également été préparées pour les différents éléments à analyser. Ces solutions de calibrations contiennent une quantité connue de l'élément à calibrer, dilué dans de l'acide nitrique (à 1 mol. %) et du sulfate de béryllium (50 mol. %). Ces solutions standards couvrent la concentration des éléments correspondants dans les verres étudiés. Enfin une solution de cobalt sert de standard interne, pour contrôler la dérive instrumentale et minimiser les interférences non spectrales. La précision sur la concentration des majeurs dans les verres analysés est de l'ordre de 0.2 mol. %. Les résultats de cette campagne de mesure sont présentés dans le tableau 2.2 (tiré de Jolivet et al. 2019, Annexe 4).

## 2.4 Analyses SEM/EDS

La microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie d'émission X dispersive en énergie (SEM/EDS en anglais) est une technique d'analyse chimique largement utilisée dans la recherche scientifique et le développement technologique (Goldstein et al. 2003). Les pics de rayon X induits par excitation électronique permettent d'identifier et de quantifier pratiquement tous les éléments du tableau périodique (excepté les plus légers : H, He, Li). Le seuil de détection et de quantification dépend de l'élément considéré, du matériau dans lequel il se trouve, ainsi que des conditions d'analyse.

La technique SEM/EDS permet, avec un protocole rigoureux, de quantifier la plupart des éléments avec une bonne précision (de l'ordre de 0.1 at.%, Ritchie 2011, Ritchie et al. 2012). Simple à employer, elle a été largement utilisée dans le cadre de cette thèse, pour quantifier les halogènes dans les verres synthétisés, mais aussi pour vérifier une bonne homogénéité des verres produits, et l'absence de séparation de phases (figure 2.5). Le cas échéant, les échantillons concernés sont écartés de l'étude.

Les campagnes d'analyses ont été menées avec un JEOL JSM 5800LV SEM, équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie SDD SAMx. La tension était de 15kV, et le courant de 0.5nA, pour toutes les campagnes d'analyses. Le courant du faisceau d'électrons est contrôlé régulièrement lors de chaque campagne d'analyse.

Les échantillons sont résinés en plots, puis polis. L'aspect de surface est un paramètre important dans les analyses par SEM/EDS, le polissage doit être rigoureux pour garantir une mise au point régulière sur toute la surface analysée par le faisceau. Les plots sont polis avec du papier abrasif au carbure de silicium, de 400/P800 à 1200/P4000 pour une rugosité de surface de l'ordre de 20 $\mu$ m. Sur chaque plot se trouve un morceau de verre ISG, qui sert de référence pour chaque campagne d'analyse.

L'assignation des éléments sur le logiciel de pilotage du spectromètre est manuelle. Le temps d'acquisition est de 60s par scan, afin de réduire la concentration minimale d'identification (critère de seuil de pics, voir Newbury & Ritchie 2013). Le logiciel prend en compte les pics mineurs pour chaque élément analysé, afin de réduire le risque de mauvaise interprétation sur des pics de faible intensité.

La quantification des éléments est réalisée avec des standards internes : LaB<sub>6</sub> pour B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de l'alumine pour Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de la wollastonite pour le SiO<sub>2</sub> et le CaO, du NaCl pour Na<sub>2</sub>O et le chlore, et du RbI pour l'iode. Les dérives éventuelles sont corrigées à partir du verre standard ISG, considéré, généralement de l'ordre de 0.2 mol. %. La quantification de certains éléments est problématique, notamment le bore. Cette limitation n'est pas un obstacle dans cette étude, car la composition en majeur varie assez peu (le verre de départ étant toujours le même).

La justesse de la quantification d'un élément donné dépend de plusieurs paramètres, comme la capacité du détecteur à mesurer l'énergie des photons X que l'élément émet (voir Lyman et al. 1990), le rendement des éléments (dépendant du numéro atomique), ou encore de paramètres géométriques ou matériels.

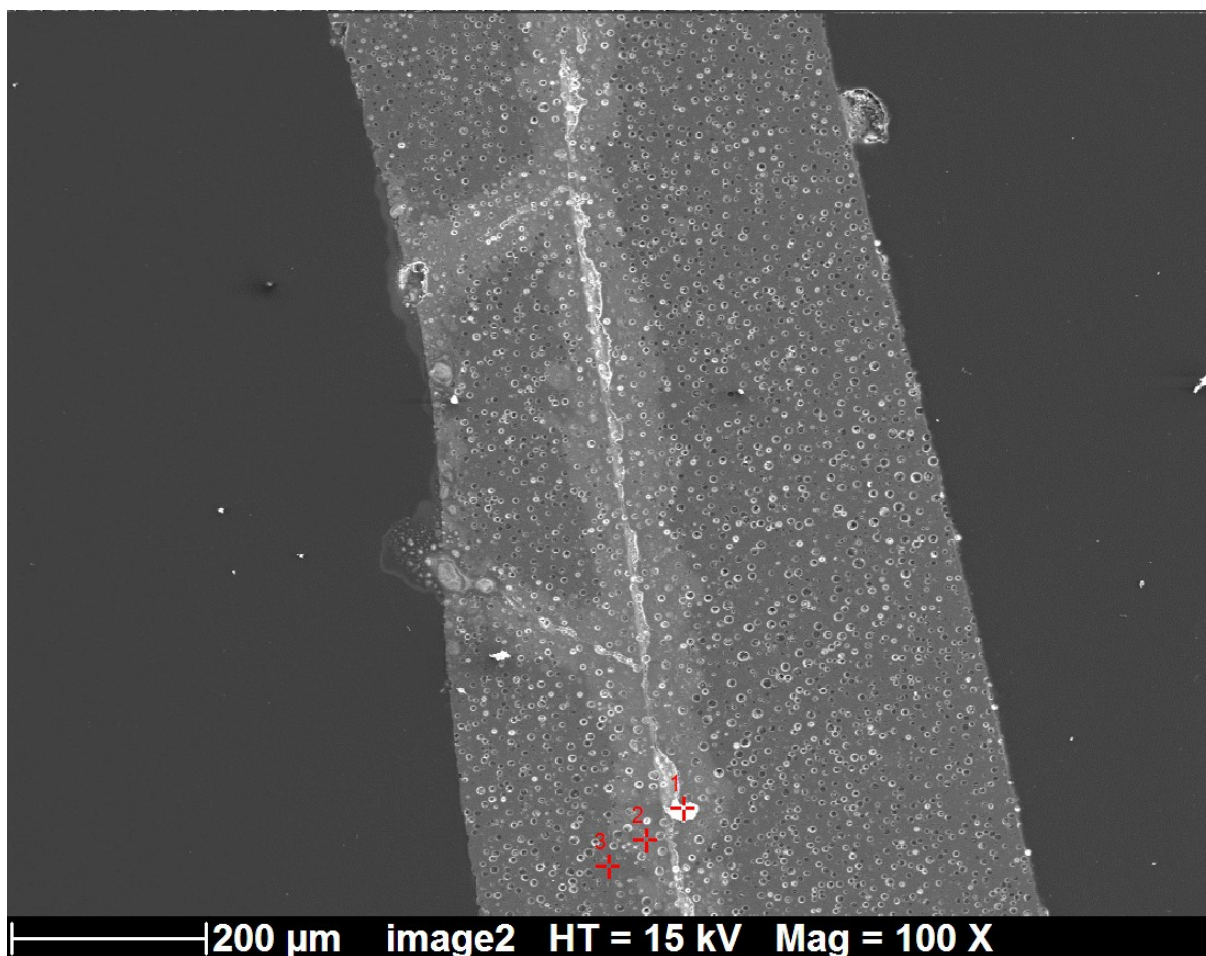


Figure 2.5 : Exemple d'image en électrons rétrodiffusés d'un échantillon. L'échantillon présenté ici a été supprimé du jeu de donné de cette étude car il est fortement hétérogène, contient des bulles, mais aussi des phases non vitreuses. En cela il représente tout ce que l'on cherche à éviter pour une matrice de conditionnement vitreuse. La quantité d'électrons rétrodiffusés est proportionnelle au numéro atomique. Les zones claires sont donc enrichies en éléments lourds, tandis que les zones sombres contiennent plutôt des éléments légers. Le point 1 est une phase saline NaI. Cette phase apparaît en clair, car l'iode est un élément lourd. Les points 2 et 3 sont situés sur deux phases vitreuses de composition légèrement différente (visible par le contraste). L'échantillon contient également une grande quantité de bulles, formant des cavités sphériques après le polissage. Les zones homogènes en termes de couleur, à gauche et à droite, sont la résine supportant l'échantillon. Un verre homogène serait une surface d'une couleur unique et sans contrastes, comme ici la résine forme une surface homogène, car elle est homogène chimiquement.

Le protocole établi dans le cadre de cette étude est empirique. La méthode utilisée vise à s'affranchir de la complexité physique derrière ces analyses. En contrepartie cette méthode impose l'utilisation d'un échantillon de référence lors de chaque campagne d'analyse. Un morceau de verre ISG est analysé en début et fin de chaque campagne d'analyse. Le tableau 2.3 montre les résultats obtenus et corrigés des analyses chimiques par SEM-EDS des verres synthétisés à pression atmosphérique.

Tableau 2.3 : Résultats des analyses SEM-EDS (Annexe 4, Jolivet et al. 2019). Les majeurs sont corrigés à partir des valeurs obtenues pour ISG dans chaque campagne de mesures, le protocole de correction est donné dans le texte. Le protocole comprend une normalisation, ce qui fait que la somme des majeurs est de 100 mol.%.

Échantillon	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>b</sup>	CaO	Na <sub>2</sub> O
	mol.%				
ISG <sup>a</sup>	60.2	3.8	16.0	5.7	12.6
ISGV	61.1 (1.3)	3.7 (0.2)	17.9 (0.2)	5.4 (0.6)	11.9 (1.1)
BFS	38.3 (0.9)	9.6 (0.3)	17.7 (0.2)	27.5 (0.6)	6.9 (1.2)
BFS-Si	44.8 (0.0)	9.2 (0.1)	12.0 (1.0)	26.9 (0.1)	7.0 (1.2)
BFS-B1	34.0 (0.3)	8.9 (0.0)	22.9 (0.1)	27.8 (2.9)	6.4 (0.2)
BFS-B2	33.2 (0.6)	10.0 (0.6)	22.4 (3.3)	27.7 (0.5)	6.8 (0.6)
BASN1	39.6 (0.4)	10.5 (0.3)	29.3 (2.4)		20.6 (0.3)
BASN2	34.7 (1.2)	10.6 (0.4)	32.3 (1.7)		22.4 (0.5)
BASN3	64.6 (3.6)	11.1 (2.6)	1.4 (0.9)		22.9 (1.0)
BASN4	62.8 (1.7)	10.5 (1.1)	5.6 (1.0)		21.1 (0.6)
NH	43.0 (0.7)	9.4 (0.4)	16.5 (0.7)	8.1 (0.1)	22.9 (0.5)
LJ1	33.2 (0.4)		49.7 (2.0)		17.1 (1.1)
LJ2	42.5 (1.2)		41.1 (4.0)		16.4 (3.9)
LJ3	49.6 (3.9)	3.1 (0.3)	34.5 (3.9)		12.8 (1.6)
LJ4	50.9 (1.8)	3.0 (0.2)	33.7 (1.5)		12.4 (1.1)
LJ5	45.4 (1.6)	5.1 (0.2)	30.8 (0.7)	8.0 (0.4)	10.5 (0.5)
LJ6	57.1 (1.2)	4.9 (0.3)	20.5 (1.6)	7.5 (0.3)	10.1 (0.3)
LJ7	59.2 (1.6)	6.4 (0.2)	13.7 (0.7)	1.1 (3.9)	19.7 (0.2)
LJ8	64.6 (1.0)	5.7 (0.5)	8.4 (3.2)	8.1 (0.4)	13.1 (2.4)
LJ2b Al	34.2 (0.4)	3.8 (0.1)	39.5 (1.0)		22.5 (1.2)
LJ4b Al free	49.0 (0.9)		33.6 (1.1)		17.4 (0.3)

<sup>a</sup> La composition ISG sert de point de référence sur chaque plot d'échantillons. Elle est analysée plusieurs fois tout au long de la campagne de mesure, et sert à corriger la dérive du spectromètre.

<sup>b</sup> La teneur en bore est calculée à partir d'un coefficient de correction, obtenu à l'aide de l'échantillon de référence (ISG). L'erreur indiquée ici est l'écart-type sur 10 à 15 mesures avant la correction.

L'analyse du verre ISG lors de chaque campagne d'analyse permet d'établir la dérive entre la teneur théorique et mesurée d'un élément donné. 15 à 20 scans sont effectués pour l'échantillon de référence ISG, et 10 à 15 scans pour les échantillons à analyser. La composition chimique retenue est une moyenne de ces scans (un scan anormal n'est pas pris en compte). Cette dérive est susceptible de varier entre chaque campagne d'analyse, car il est impossible d'avoir des paramètres d'analyse parfaitement identiques entre chaque campagne d'analyse. La dérive est calculée et corrigée indépendamment pour chaque élément. Ici est considéré que la part la plus significative de l'erreur sur la quantification des majeurs est liée à des paramètres d'analyse. Le bore est un cas particulier. La part la plus significative de l'erreur concernant le bore est liée à sa détection.

Le total mesuré des majeurs ne peut pas atteindre 100% à cause du bore. La valeur manquante pour boucler l'analyse à 100% est un indicateur de la quantité de bore non observé. Toutefois cette valeur n'est pas fiable pour le calcul de la teneur en bore, car elle dépend de nombreux paramètres, comme le courant appliqué. La modification du courant va non seulement modifier la valeur du bouclage, mais aussi le rendement d'émissions du bore. La correction de la teneur en bore est appliquée à l'aide d'un coefficient, calculé à partir de l'échantillon de référence (ISG). Après correction des majeurs, bore compris, la composition est normalisée à 100%.

La figure 2.6 confronte les résultats SEM-EDS aux résultats ICP-OES (tableaux 2.2 et 2.3, Annexe 4, Jolivet et al. 2019). Seuls les éléments parmi les plus légers y sont présentés (B, Na, Si), car ce sont ceux qui présentent les plus grandes dérives. Il faut noter que le Ca, bien plus gros que le B, Na, ou Si, ne dérive quasiment pas, car il a un très bon rendement. L'Al est également un élément facile à quantifier, dont la dérive est généralement très faible bien qu'il soit plus petit que le Si. Aucune référence n'a été utilisée pour éprouver la quantification de l'iode, car c'est un gros élément dont la quantification est aisée par SEM-EDS. Les erreurs indiquées dans le tableau 2.3 sont des écarts types sur les scans pris en compte dans la composition retenue.

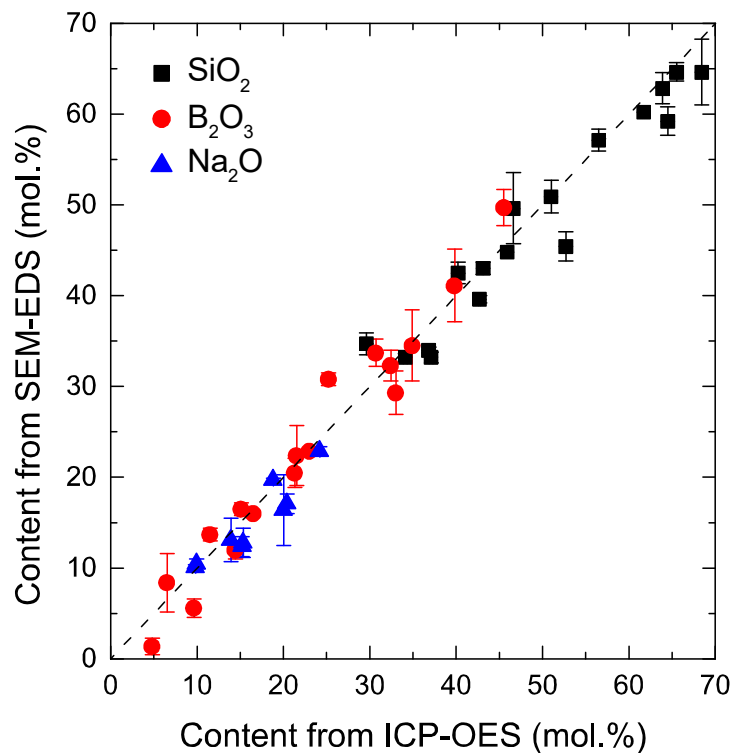


Figure 2.6 : Teneur en B, Na et Si de différents verres non dopés en iode par ICP-OES vs SEM-EDS. Les erreurs par ICP-OES sont plus petites que les figurés. Les teneurs obtenues par SEM-EDS sont assez proches des teneurs obtenues par ICP-OES, considérées comme plus justes.

Ce protocole de correction est difficilement applicable pour des verres dont la composition est trop éloignée du verre de référence. En particulier si la teneur en bore des verres analysés est élevée au regard du verre de référence.



**Cette méthode peut être considérée comme appropriée dans le cadre de cette étude sur l'incorporation de l'iode dans les verres, dans la mesure où : 1) la composition de départ (hors teneur en iode) est toujours identique, on travaille toujours avec les mêmes verres, 2) l'échantillon analysé à une composition proche de l'échantillon de référence (au moins sur la teneur en bore), 3) la quantification précise des majeurs n'est pas particulièrement critique, 4) l'iode est facile à quantifier par SEM-EDS.**

## 2.5 XPS

La spectrométrie photoélectronique par rayons X (XPS) est une technique d'analyse exploitant l'effet photoélectrique pour déduire des informations sur la structure de la matière. Des photons X de faible énergie (<3000 eV) frappent les atomes en surface de l'échantillon à analyser dans une chambre sous ultravide (de l'ordre de  $10^{-9}$  mbar). L'énergie cinétique des photoélectrons émis par l'échantillon, par effet photoélectrique, est analysée. Cette technique d'analyse de surface (quelques nm de profondeur) donne des informations chimiques quantitatives et qualitatives sur l'échantillon. Plus d'informations sur cette méthode dans Watts 1994, Moulder et al. 1995, De Groot 2005.

Les analyses XPS ont été réalisées à l'Institut des Matériaux de Nantes (IMN) Jean Rouxel pour déterminer la spéciation de l'iode dans les verres borosilicatés. Les résultats XPS ont permis de mieux contraindre les simulations EXAFS. Des standards cristallins (NaI, NaIO<sub>3</sub> et CaI<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) ont également été analysés (figure 2.7), pour comparer l'état redox de l'iode dans ces produits et dans les verres. L'I<sub>2</sub> n'a pas été analysé, car ce produit se sublime rapidement dès qu'il est mis sous vide.

Les analyses XPS ont été réalisées avec des spectromètres Kratos AXIS Ultra et Nova. La source de rayons X est une anode Al à 1486.6 eV (15 kV, 20 mA), couplée à un neutralisateur de charges. Les échantillons sont cassés avant chargement pour présenter une face fraîche (~3x3 mm<sup>2</sup>) au spectromètre, afin d'éviter d'analyser une surface contaminée par un produit indésirable. Les échantillons sont analysés dans une chambre sous vide poussée (<8 10<sup>-8</sup> mbar). La surface analysée fait 300x700 µm.

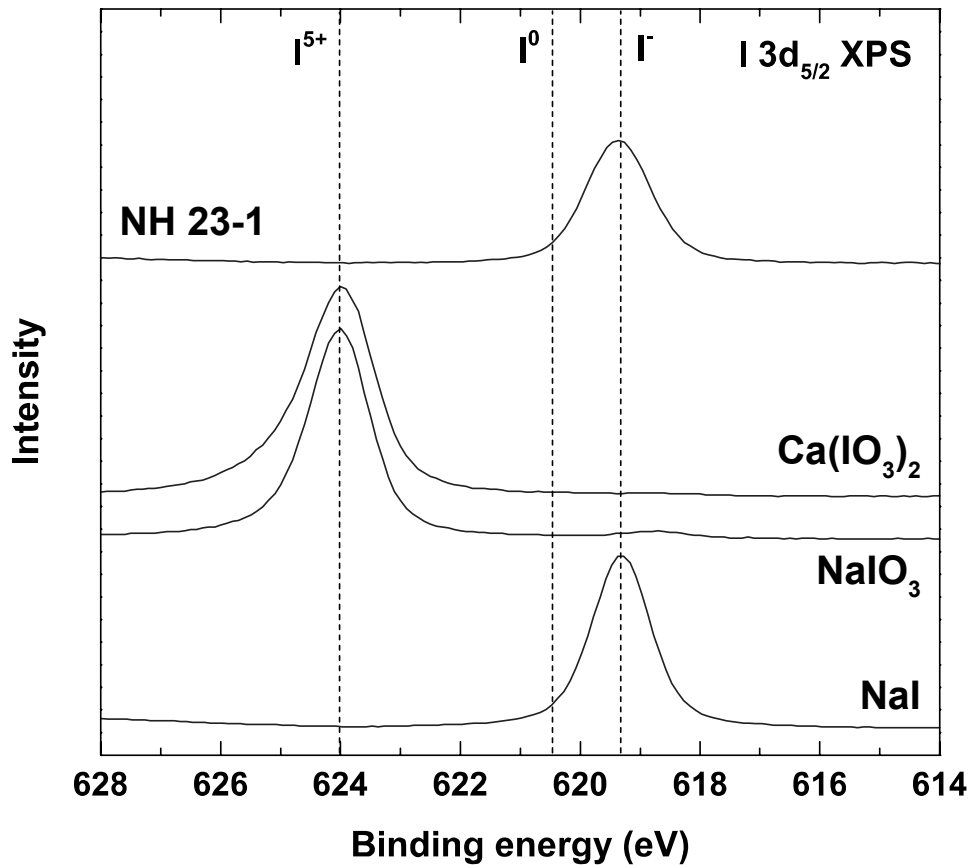


Figure 2.7 : Spectre XPS dans les niveaux d'énergie 3d<sub>5/2</sub> de produits cristallins de référence (NaI, NaIO<sub>3</sub> et Ca(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) permettent de comparer l'état redox de l'iode dans ces produits à celui de l'iode dans les verres. L'identification de l'état d'oxydation est très aisée par cette méthode, comme ici pour l'échantillon NH 23-1.

Une première campagne de mesure a été effectuée avec une énergie de passage de 160 eV, pour une résolution de 1.95 eV (mesuré à partir du niveau de Fermi de l'argent), avec un pas de 0.5 eV, de -5 à 1200 eV. Une seconde campagne de mesure a enregistré des spectres à haute résolution des orbitales de cœur du Na (1s), de l'I (3d), de l'O (1s), du Ca (2p) et du C (1s), avec une résolution de 0.49 eV (mesuré au niveau de Fermi de l'argent), avec un pas de 0.1 eV, et une énergie de 20 eV. La calibration a été effectuée à partir de l'énergie de la couche 1s du carbone à 284.8 eV. Tous les spectres ont été traités avec le logiciel CasaXPS©. La ligne de base des spectres est corrigée avec une fonction Tougaard U2 (Tougaard, 1997), les pics sont simulés à partir de fonctions pseudo-Voigt avec un ratio lorentzien de 50%. Seul le pic 3d<sub>5/2</sub> de l'iode a été simulé, car son intensité est plus importante que celle du pic 3d<sub>3/2</sub>. Les spectres obtenus ne sont pas dépendant de la composition des verres ni de la teneur en iode. L'XPS ne permet pas d'identifier quel élément se trouve au voisinage de l'iode. Les spectres acquis pour un élément sont tous identiques tous au long de la campagne de mesure, et ce pour tous les verres, ce qui indique que le verre est stable sous le flux de rayons X.

## 2.6 EXAFS et XANES

L'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) et le XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) sont des méthodes d'analyse spectroscopique par absorption de rayons X (XAS). La spectroscopie XAS sonde les couches électroniques internes d'un atome à l'aide de rayons X. Si l'énergie des rayons X correspond à celle des couches électroniques internes, ceux-ci seront absorbés, on parle alors d'un seuil (figure 2.8). Les seuils sont nommés selon la couche électronique correspondante : K (1s), L1 (2s), L2 et L3 (2p<sub>1/2</sub> & 2p<sub>3/2</sub>).

La zone encadrant le seuil (environ 30 eV avant à 50 eV après le seuil) est appelée le XANES, au-delà se trouve la zone EXAFS (figure 2.8). La région XANES correspond à l'absorption de rayons X par les couches électroniques internes. Les électrons sont éjectés de la couche interne ciblée. La région EXAFS correspond à des électrons des couches externes promus à des états d'énergie plus faibles pour combler les couches internes. Cette reconfiguration provoque l'émission de photoélectrons, qui interagissent avec les atomes environnants (voir Yano & Yachandra 2009). La région du XANES donne des informations sur l'état d'oxydation, la coordinance, et la configuration de l'environnement de l'atome ciblé. L'EXAFS renseigne sur la distance entre l'atome ciblé et ses voisins (figure 2.8). Les principes de la spectroscopie XAS sont discutés plus extensivement dans Bunker 2010, Ravel & Newville 2005 et Groot & Kotani 2008.

Les spectres XAS ont été collectés au seuil L3 et L2 de l'iode, sur la ligne LUCIA au synchrotron SOLEIL, avec un courant de ligne de 450/500mA, pour une énergie de 2.75 GeV (Vantelon et al. 2016). L'énergie des photons est ajustée par un monochromateur de rayons X, constitué de deux cristaux en silicium (111). Les spectres XAS des verres ont été collectés en mode fluorescence avec un détecteur SSD (Silicon Drift Diode). L'énergie des photons est calibrée sur le premier point d'inflexion à 4966eV d'un spectre effectué sur une feuille de titane. Le faisceau est défocalisé sur une surface de 4x2 mm<sup>2</sup> pour maximiser le taux de comptage. Les échantillons ont été broyés sous éthanol pur, puis collés sur une plaquette en cuivre à l'aide de ruban adhésif au carbone. Avant d'effectuer une campagne d'acquisition sur l'iode, la région d'intérêt de fluorescence X est optimisée pour éviter les interférences dues à la proximité entre le seuil K du Calcium (~3691 eV) et du seuil L3 de l'iode (~3926 eV). L'optimisation du fenêtrage de la fluorescence prévient toute contribution de la fluorescence du Ca au signal de l'iode.

Les spectres XAS ont été collectés aux seuils L3 (~3926 eV) et L2 (~4850 eV) de l'iode, entre 4510 et 5180 eV (figure 2.8). Plusieurs pas ont été utilisés durant acquisition des spectres : un pas de 2eV de 4510 à 4542 eV, un pas de 0.2 eV de 4542.2 à 4592 eV, un pas de 0.5 eV de 4592.5 à 4650 eV, un pas d'1 eV de 4651 à 4846 eV, un pas de 0.2 eV de 4846.2 à 4900 eV, et enfin un pas de 1 eV de 4901 à 5180 eV. Le temps de comptage minimum pour chaque point était de 10s. Au moins deux spectres ont été acquis pour chaque échantillon, afin d'obtenir un spectre moyen ayant un bon ratio signal sur bruit. Les balayages d'un même échantillon sont identiques, et les spectres présentés sont des moyennes des différents balayages.

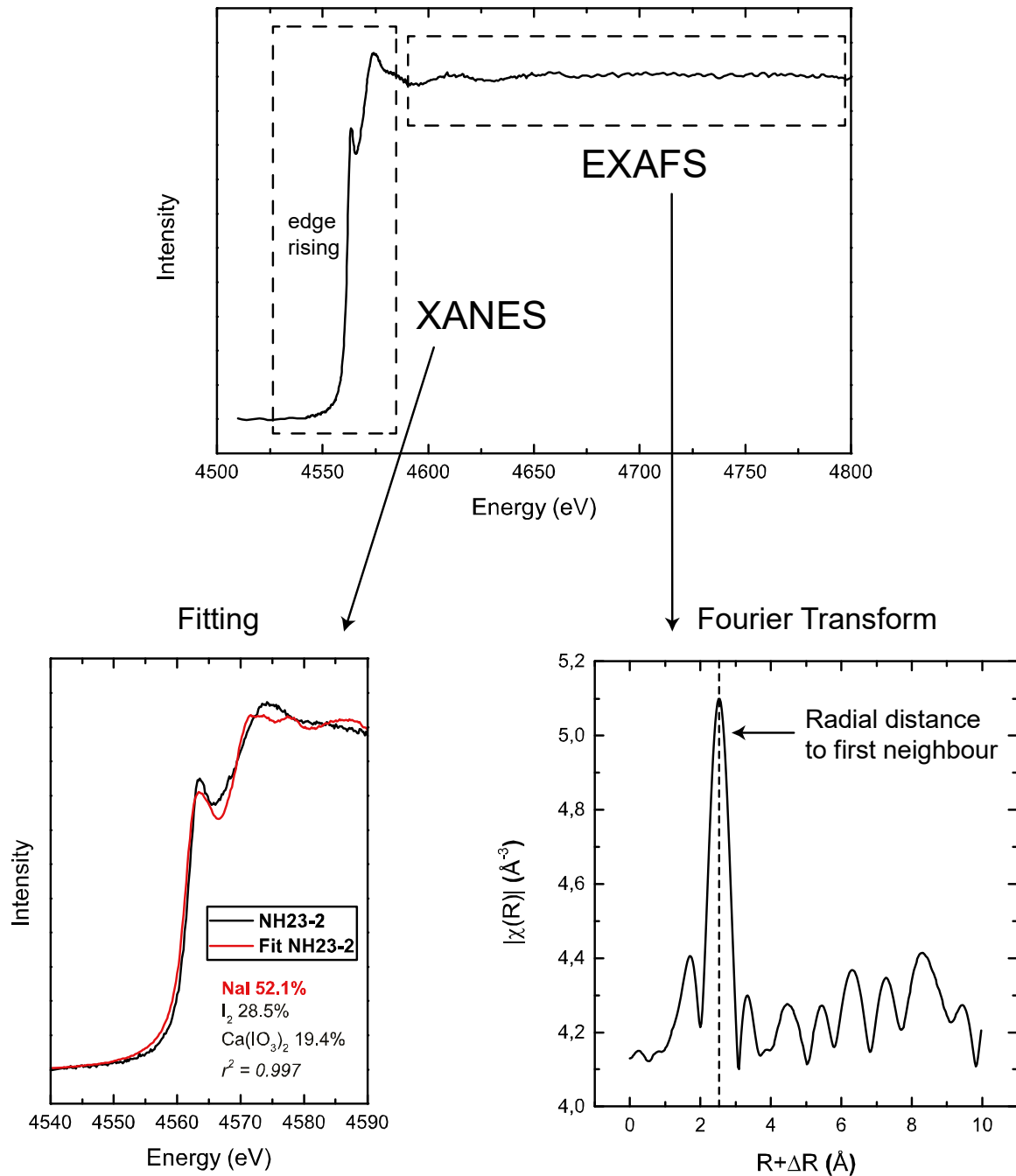


Figure 2.8 : Spectre XAS au seuil L3 (XANES) et L2 (EXAFS) de l'iode dans un verre. La région encadrant le seuil contient des informations sur l'environnement de l'iode dans le verre. Cette zone est simulée à partir de spectres de produits cristallins de référence pour déterminer quels atomes sont au voisinage de l'iode, et dans quelles structures typiques l'iode est représenté dans les verres. La région de l'EXAFS renseigne sur la distance entre l'élément ciblé et son premier voisin, ici environ 2.5 Å.

Des standards cristallins ont également été analysés pour comparaison avec les spectres de l'iode dans les verres : NaI, CaI<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, NaIO<sub>3</sub> et Ca(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. L'état d'oxydation de l'iode est -1 dans les iodures (NaI, CaI<sub>2</sub>), 0 pour sa forme pure (I<sub>2</sub>), ou +5 pour les iodates (NaIO<sub>3</sub>, Ca(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Ces produits représentent les formes des états redox les plus communs de l'iode, et sont utilisés pour déterminer son état redox dans les verres (figure 2.8).

À cause du caractère fortement hygroscopique des iodures, les échantillons de références neufs ont été rapidement chargés dans la chambre à vide après l'ouverture de leur conteneur scellé. Aucun signe indiquant une transformation de phase à cause du faisceau de rayons X n'a pu être décelé ; les différents balayages des produits de référence sont quasiment identiques. Il en est de même pour les échantillons, bien qu'ils présentèrent une légère coloration à la fin des analyses.

Les spectres XAS ont été simulés pour déterminer la spéciation de l'iode dans les verres et la première sphère de coordination autour des atomes d'iode, à l'aide du logiciel DEMETER (Ravel & Newville 2005). La normalisation, l'assemblage, et la suppression de ligne de base ont été effectués avec le logiciel Athena (Ravel & Newville 2005). La première sphère de coordination des atomes d'iode est obtenue en simulant le signal EXAFS à partir du signal de composés cristallins (figure 2.9).

Les spectres EXAFS sont représentés dans la figure 2.9 en fonction de la distance radiale ( $R+\Delta R$  en Å) obtenue à partir de la transformée de Fourier du signal EXAFS dans l'espace  $k$  (le nombre d'onde photoélectrique). La valeur de  $k$  est comprise entre 2.5 et 6.7 Å<sup>-1</sup> pour les simulations, en utilisant la somme des fonctions oscillatoires  $\chi(k)$ , à l'aide du logiciel Artemis (Ravel & Newville, 2005) :

$$\chi^{(k)} \sim \sum_j S_i(k) \frac{N_j}{kR_j^2} |f_j(k, \pi)| e^{-2R/\lambda_j(k)} e^{-2k^2\sigma_j^2} \sin[2kR_j + \phi_j(k) + \phi_i(k) + \phi_{an}(k)] \quad (2.2)$$

$S_j(k)$  est un facteur d'échelle représentant le terme de réduction dû aux effets multiélectroniques.  $J$  est le nombre de couches d'atomes rétrodiffuseurs identiques.  $F_j(k, \pi)$  est l'amplitude de rétrodiffusion d'onde.  $\lambda_j(k)$  est le libre parcours moyen du photoélectron.

$\Phi_i(k)$  et  $\Phi_j(k)$  représentent les déphasages introduits par les potentiels atomiques de l'atome central et des atomes rétrodiffusés.  $\Phi_{anh}(k)$  représente les contributions anharmoniques de déphasage liées à l'état de désordre structural et/ou thermique du matériau étudié.

Les valeurs simulées sont le  $R_j$  (distance au premier voisin), le  $N_j$  (coordinaance de l'atome ciblé) et le  $\sigma^2$  (le facteur d'atténuation Debye-Waller, lié à l'agitation thermique des atomes). Dans les verres, le  $\sigma^2$  doit être strictement supérieur à zéro, et inférieur à 0.03. Les simulations ne représentent qu'une seule solution possible. Les simulations sont fenêtrées entre 2 et 3 Å (figure 2.9). Il n'est pas possible d'obtenir des informations au-delà de la première sphère de coordination de l'iode pour plusieurs raisons : 1) la simulation devient complexe au-delà du premier voisin, à cause de la grande variété d'environnements possibles, 2) le rapport signal sur bruit de la région EXAFS ne le permet pas, 3) le seuil L2 de l'iode (~4852 eV) interfère avec le signal EXAFS du seuil L3, ce qui ne permet pas l'acquisition d'un long signal EXAFS pour le seuil L3.

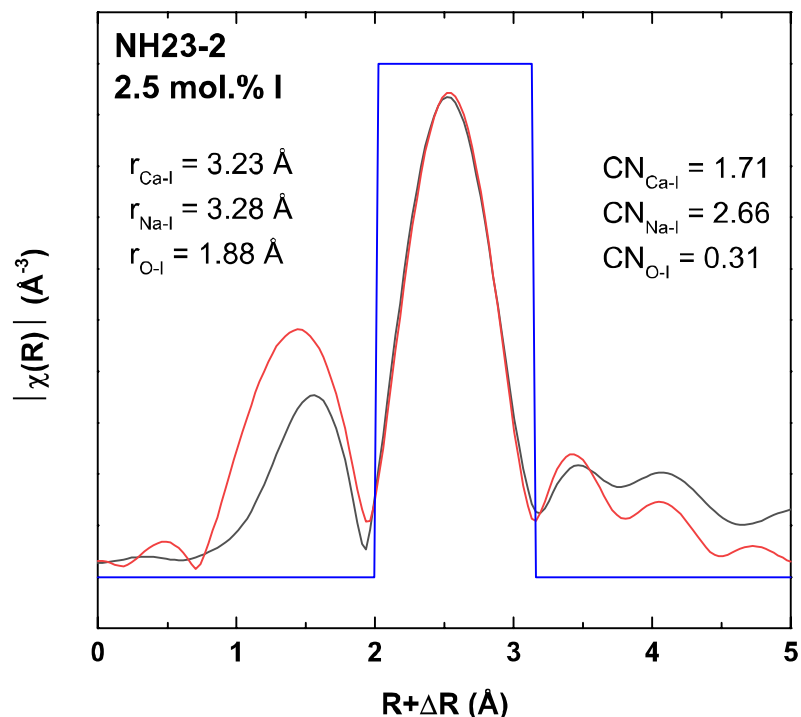


Figure 2.9 : Exemple de simulation de la distance au premier voisin dans la région EXAFS au seuil L3 de l'iode. La simulation est fenêtrée (ligne bleue) de 2 à 3 Å pour dériver les paramètres  $\text{CN}_{\text{X-I}}$  et  $r_{\text{X-I}}$ . Les composés de référence sont les mêmes que pour les simulations XANES (figure 2.8, NaI, CaI<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, et Ca(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Morizet et al. *subm.*

Les structures cristallines des standards utilisés pour les simulations EXAFS proviennent de la Crystallographic Open Database (Quirós et al. 2018) : NaI et CaI<sub>2</sub>. Ces structures ont été choisies en accord avec les résultats XANES et XPS, qui suggèrent que les iodures sont l'espèce la plus représentée dans la structure vitreuse. Les structures du I<sub>2</sub> et du Ca(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ont également été prise en compte, car elles sont observées par simulation de la région XANES pour certains échantillons.

Un seul chemin de diffusion est utilisé pour chaque structure cristalline de référence, les paramètres correspondants à chaque espèce cristalline sont donnés par la fonction IFEFFIT du logiciel Artemis. Pour NaI, la coordinance moyenne de l'iode ( $\text{CN}_{\text{Na-I}} = 6$ ), pour une distance radiale  $r_{\text{Na-I}} = 3.236 \text{ \AA}$ ; pour CaI<sub>2</sub>,  $\text{CN}_{\text{Ca-I}} = 3$ ,  $r_{\text{Ca-I}} = 3.117 \text{ \AA}$ ; pour I<sub>2</sub>,  $\text{CN}_{\text{I-I}} = 1$ ,  $r_{\text{I-I}} = 2.703 \text{ \AA}$ ; enfin pour Ca(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,  $\text{CN}_{\text{O-I}} = 3$ ,  $r_{\text{O-I}} = 1.807 \text{ \AA}$ . Avant chaque simulation, les spectres EXAFS sont calibrés en amplitude de diffusion, et en position de seuil, en utilisant les spectres obtenus pour les références cristallines.

Les paramètres  $S02 (= 0.98412)$  et  $\Delta E0 (= -7.73377 \text{ eV})$  ont été calibrés avec la référence cristalline CaI<sub>2</sub>. Les simulations sont réalisées en plusieurs étapes : 1) optimisation de la distance au premier voisin ( $r_{\text{X-I}}$ ), avec une coordinance initiale ( $\text{CN}_{\text{X-I}}$ ) et un facteur d'atténuation fixés, 2) optimisation du  $\sigma^2$  avec  $r_{\text{X-I}}$  et  $\text{CN}_{\text{X-I}}$  fixés, 3) optimisation du  $\text{CN}_{\text{X-I}}$  avec  $\sigma^2$  et  $r_{\text{X-I}}$  fixés. Chaque paramètre est optimisé pour un jeu complet de chemin de diffusion simultanément. La procédure est répétée plusieurs fois pour obtenir la meilleure simulation possible du signal de la distance radiale (figure 2.9).

## 2.7 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode d'analyse des vibrations des molécules, très répandue dans l'étude de la structure des verres (Mysen et al. 1980, 1982, Matson et al. 1983, Merzbacher & White 1991, Malfait et al. 2007), pour quantifier la concentration d'un volatil dans les verres (Behrens et al. 2006, Mercier et al. 2009, Morizet et al. 2013, Morizet et al. 2017), et plus récemment pour quantifier un oxyde majeur ou estimer la composition d'un verre (Di Genova et al. 2015, Jolivet et al. 2019, Annexe 4).

La figure 2.10 présente différents types de diffusions des photons par la matière. En spectroscopie Raman, on excite les liaisons moléculaires avec des photons (d'énergie  $E = h\nu_0$ , où  $h$  est la constante de Planck) à l'aide d'un laser, dont la longueur d'onde est généralement située dans le visible ou dans le proche infrarouge. La matière excitée réémet des photons, soit d'énergie identique ou proche des photons incidents (Diffusion de Rayleigh, figure 2.10), soit d'énergie différente. Si l'énergie des photons réémis est différente, on parle alors de diffusions Stokes,  $E = h\nu_0 - \nu_1$ , et anti-Stokes,  $E = h\nu_0 + \nu_1$  (figure 2.10).

Si les énergies de ces deux effets sont égales ( $E = \pm h\nu_1$ ), on détecte plus facilement la diffusion de Stokes, car les bandes Stokes ont une intensité plus grande que celles des bandes anti-Stokes. La diffusion de Rayleigh est infiniment plus intense que l'effet Raman ( $>10^5 : 1$ ), elle est supprimée lors des analyses à l'aide d'un filtre. Pour plus de documentation sur la spectroscopie Raman, le lecteur est invité à se référer à Nasdala et al. 2004.

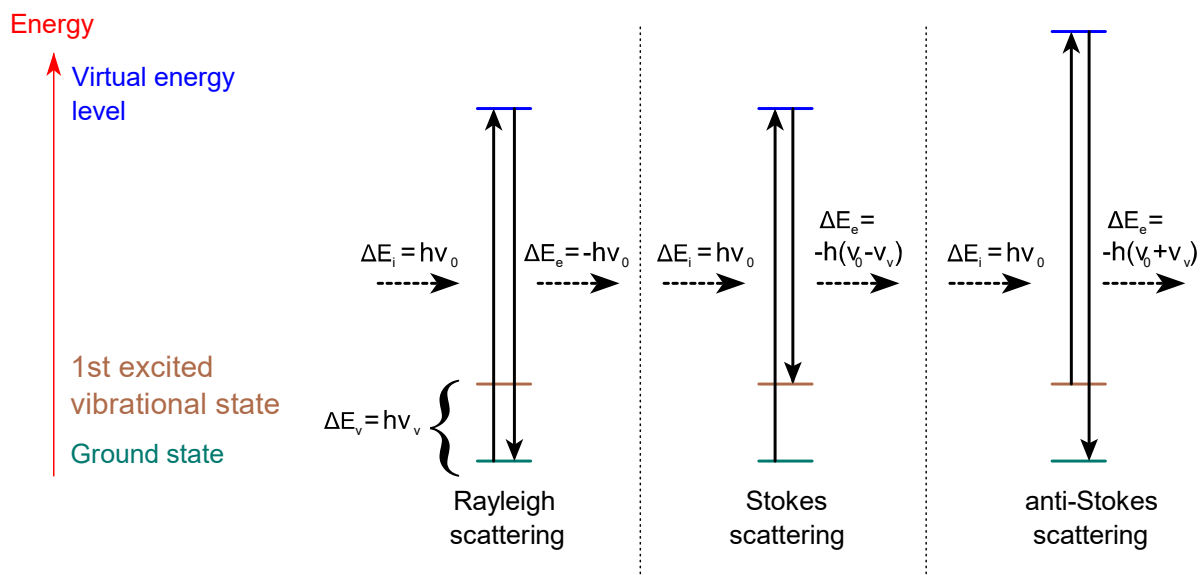


Figure 2.10 : Les différents types de diffusion de la lumière schématisés par un diagramme de niveaux d'énergie. À gauche, la lumière visible ne peut pas être absorbée, car son énergie est plus grande que celle qui sépare les deux modes vibrationnels possibles du système. L'excitation avec la lumière visible fait évoluer le système vers un niveau de plus haute énergie, puis redescend à son niveau initial. La molécule retrouvera le même mode vibrationnel qu'avant l'interaction, et le photon réémis par le système aura la même énergie que le photon qui l'a excité : on parle de diffusion élastique, ou de diffusion de Rayleigh. Il arrive parfois que le mode d'excitation de la molécule soit plus important ou plus faible qu'avant l'interaction. L'énergie du photon diffusé est alors plus petite (Stokes scattering) ou plus grande (Anti-Stokes scattering) que le photon ayant excité le système. On parle alors de diffusion inélastique ou de diffusion Raman, plus communément appelé effet Raman.

Seules les molécules possédant une polarisabilité ont une activité Raman, à l'inverse de la spectroscopie FTIR, où une molécule sera active si la vibration induit un changement dans le moment dipolaire. Un exemple typique de vibration active en Raman est l'étirement symétrique des oxygènes autour d'un cation formateur de réseau comme le silicium.

Il faut noter que la forme des bandes formées par les molécules en spectroscopie Raman est très sensible à l'état de désordre de la structure. Dans un cristal, une maille dont la géométrie est fixée se répète vers l'infini. Les distances interatomiques et les angles dans une maille sont fixés, et vont se répéter dans toutes les autres mailles. La distribution des distances et des angles va contraindre les vibrations dans un certain degré de liberté très spécifique. Sur un spectre Raman, cela se traduit par des pics étroits, de forme Arrhenienne. Au contraire, dans les verres, les distances et les angles ont une distribution plus libre. Il en résulte des pics plus larges, de forme Gaussienne.

Les spectres Raman ont été acquis avec un spectromètre Jobin-Yvon Labram© HR800 Evolution (figure 2.11), équipé de plusieurs réseaux, dont un de 1200 lignes/mm et un autre de 1800 lignes/mm (pour une résolution spectrale de l'ordre de 1 à 0.4  $\text{cm}^{-1}$  respectivement). Deux lasers ont été utilisés, en fonction de la fluorescence observée sur les échantillons. La plupart des spectres ont été acquis avec un laser de 532 nm, avec une puissance de 100 mW. L'excitation pour les échantillons présentant de la fluorescence a été appliquée avec un laser argon de 488 nm. La puissance de ce laser est ajustée pour une sortie à 5 mW, et abaissée à 0.05 mW par un filtre de densité, dans le but de réduire la fluorescence. Les acquisitions ont été effectuées en mode confocal, avec un objectif Olympus x50 a longue distance focale, ou avec un objectif Olympus x100. Le trajet optique est calibré avant toute séance d'analyse. La fréquence spectrale est également calibrée, avec un échantillon de référence en silicium.

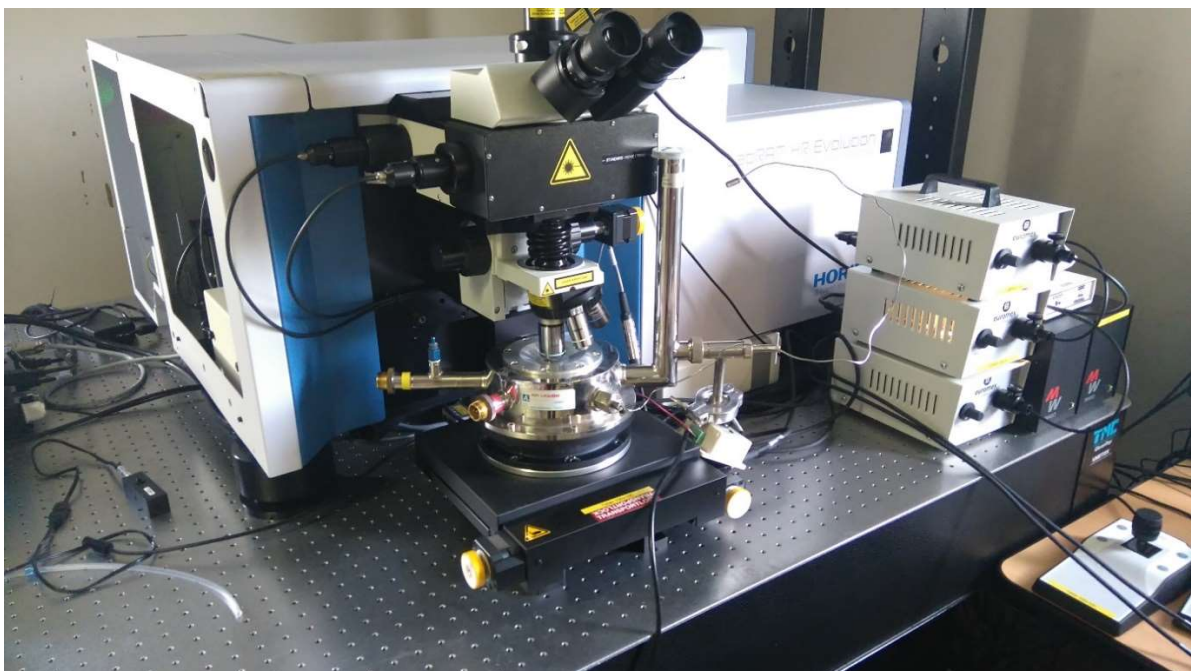


Figure 2.11 : Le Spectromètre Raman Jobin-Yvon HR800 Evolution utilisé dans le cadre de cette thèse.



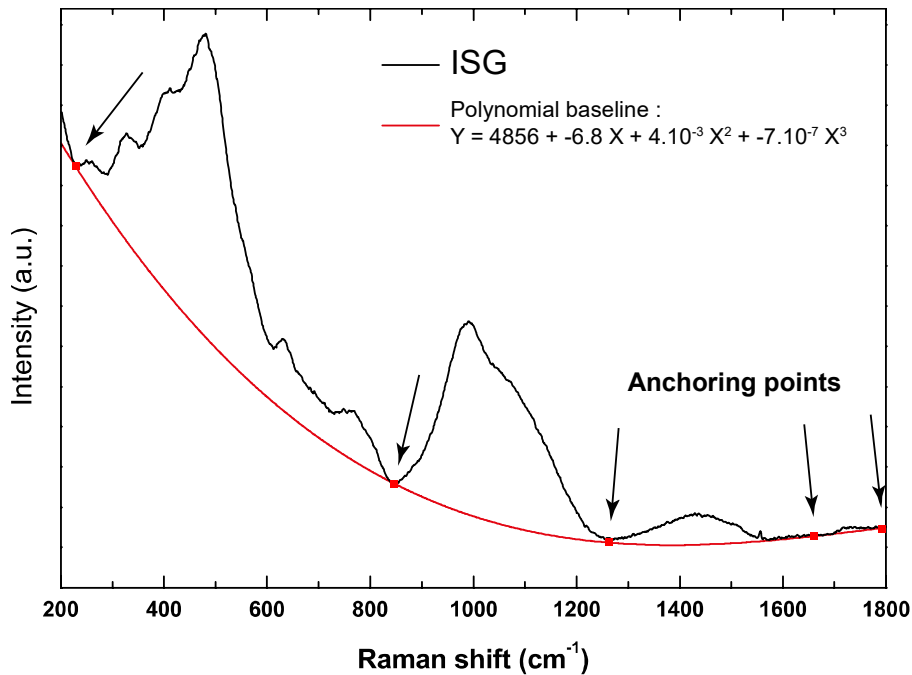


Figure 2.12 : Méthode de suppression de ligne de base par une courbe polynomiale (Tarcea & Popp 2012) sur un spectre du verre ISG. Des points d'ancrage vers 250, 850, 1250, 1650 et 1800 $\text{cm}^{-1}$  contraignent une courbe polynomiale du 3<sup>e</sup> degré.

Les durées d'acquisition sont ajustées en fonction de la puissance du laser, typiquement de 60 à 600 s, sur 3 à 20 scans. Au moins 3 spectres ont été acquis pour chaque échantillon, sur une bande spectrale de 50 à 1800  $\text{cm}^{-1}$ , afin de couvrir la région de la charpente silicatée (800-1200  $\text{cm}^{-1}$ ) et des métaborates (1300-1700  $\text{cm}^{-1}$ ).

La ligne de base des spectres est corrigée par une fonction polynôme du 3e degré (Tarcea & Popp 2012), ancrée sur des zones sans vibrations (figure 2.12) : 250, 850, 1250 et plusieurs points entre 1650 et 1800  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres sont ensuite déconvolués pour obtenir une estimation de l'état de polymérisation du réseau (figure 2.13).

Les spectres Raman peuvent être décomposés en plusieurs régions spectrales, correspondant à diverses vibrations du réseau borosilicaté (voir figure 2.13). Ces spectres sont similaires à ce que l'on peut trouver dans la littérature pour des verres borosilicatés (e.g. Cormier et al. 2006, Manara et al. 2009, Yadav & Singh 2015). La région entre 200 et 700  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations « bending » du réseau silicaté (Mysen et al. 1980, Malfait et al. 2007, Morizet et al. 2013, Le Losq et al. 2013). La région ~800-1200  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'étirement symétrique du réseau aluminosilicaté (Mysen et al. 1980, 1982, Matson et al. 1983, Merzbacher & White 1991, Malfait et al. 2007). La forme de cette région est généralement décomposée en quatre pics gaussiens, assignés aux différentes espèces  $Q^n$ , où chaque Q est un tétraèdre Al ou Si avec n oxygènes pontant. Les contributions les plus basses fréquences sont attribuées aux unités les moins polymérisées, tandis que les contributions les plus hautes fréquences sont attribuées aux unités les plus polymérisées (Mysen et al. 1980, 1982). Dans le cas de verres, contenant du  $\text{ZrO}_2$ , comme l'ISG, ce dernier apporte une contribution supplémentaire à 980  $\text{cm}^{-1}$  (Quintas et al. 2017, Lu et al. 2018). Une déconvolution typique de cette région est présentée sur la figure 2.13.

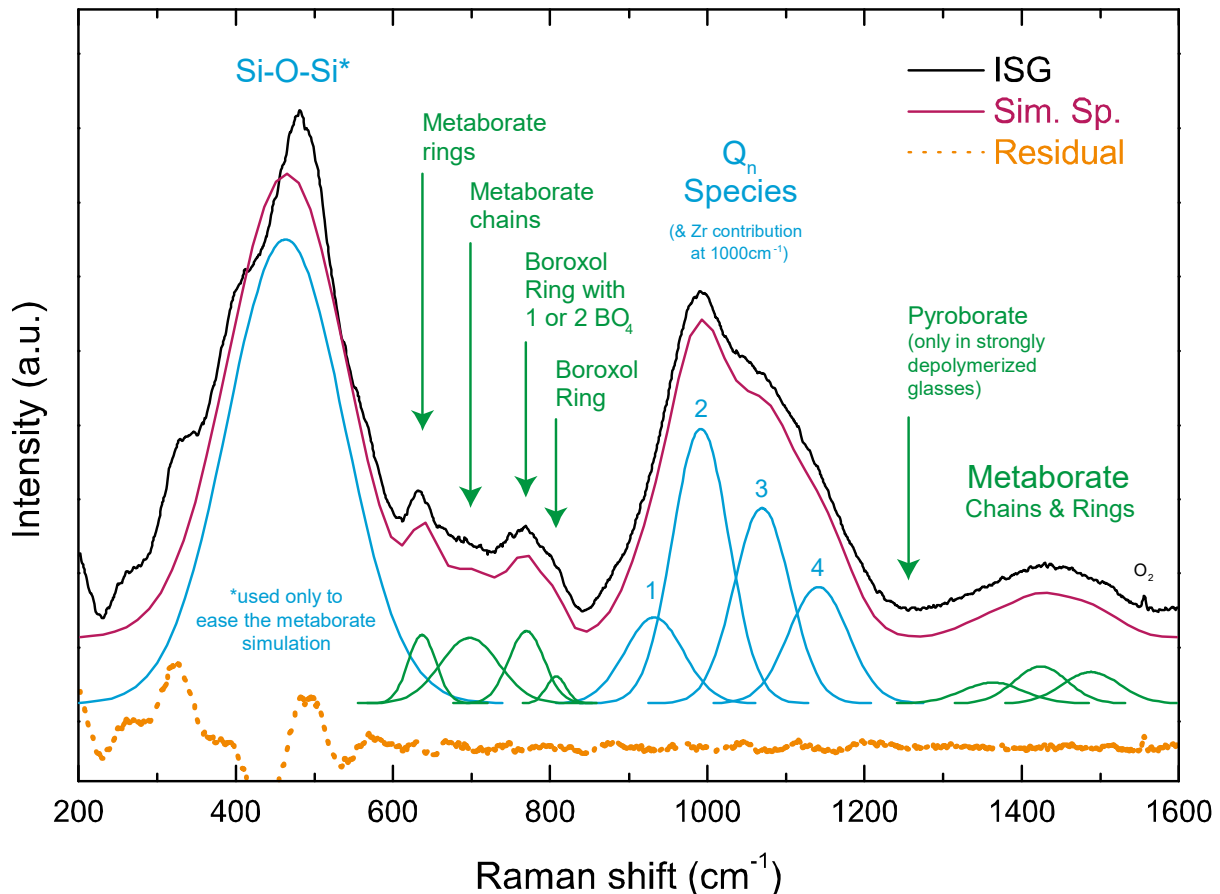


Figure 2.13 : Déconvolution typique d'un spectre Raman d'un verre borosilicaté. Le spectre est découpé en plusieurs régions. La région « Si-O-Si » correspond aux symmetric bending des liaisons Si-O-Si. Il est difficile d'extraire des informations de cette partie du spectre, aussi le pic représenté ne sert qu'à supprimer la contribution de ces vibrations pour simuler la région des métaborates et des boroxols.

Les vibrations associées aux unités boratées, présentées dans Meera et al. 1990, Meera & Ramakrishna 1993, Manara et al. 2009, Bonfils et al. 2010, sont présentées sur la figure 2.13. On trouve une vibration étroite à  $633\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux groupes danburites en anneaux ( $2\text{ BO}_4$  avec  $2\text{ SiO}_4$ ). Les anneaux boroxols sont représentés à  $770\text{ cm}^{-1}$  s'ils contiennent 1 ou 2  $\text{BO}_4$ , et vers  $805\text{ cm}^{-1}$  s'il ne contiennent que des  $\text{BO}_3$ . À  $800\text{ cm}^{-1}$  se trouve une vibration associée aux oxygènes pontant des tétraèdres silicatés. Les pyroborates (des unités très dépolymérisées) se situent vers  $1250\text{ cm}^{-1}$ . Enfin, les métaborates en chaînes et en anneaux sont associés aux vibrations dans la région  $1300\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ . Une vibration métaborate en chaîne est également présente à  $\sim 703\text{ cm}^{-1}$ . Un exemple de déconvolution typique et détaillé est présenté dans la figure 2.13.

Il faut préciser que cette méthode (figure 2.13) n'est qu'une représentation simplifiée de la réalité. La réalité physique derrière les spectres Raman est encore mal comprise. Il n'y a pour l'instant aucun modèle prétendant simuler parfaitement un spectre Raman pour un verre d'une composition donnée (Malfait et al. 2007, Di Genova et al. 2015).

## 2.8 Spectroscopie RMN

La Résonance magnétique nucléaire est une technique d'analyse structurale qui est largement employée pour l'étude de la structure des solides vitreux (voir l'état de l'art de Stebbins & Xue 2014). En particulier, elle permet d'obtenir des informations variées sur l'environnement proche d'un noyau et de la structure locale.

Cette technique permet de sonder uniquement l'environnement des noyaux dont le spin ( $I$ ) est non nul. Les noyaux dont le spin est non nul ( $I \neq 0$ ) peuvent être mis en résonance si on leur applique un champ magnétique statique  $B_0$ . Le moment magnétique de spin ( $\mu$ ) est lié au spin ( $I$ ) par le moment gyromagnétique ( $\gamma$ ), selon la relation suivante :

$$\mu = \gamma I \quad (2.3)$$

L'interaction d'un noyau possédant un moment magnétique  $\mu$  avec un champ magnétique  $B_0$  induit une précession de l'axe des moments de spin ( $M$ ) autour du champ  $B_0$ . La fréquence de précession d'un noyau (fréquence de Larmor  $\nu_L$ ) est propre à son moment magnétique  $\mu$ , ce qui fait de la RMN une méthode sélective. Le champ magnétique  $B_0$  sépare les états de spin (effet Zeeman).

Lorsqu'un champ radiofréquence  $B_1$  à la fréquence de Larmor  $\nu_L$  du noyau ciblé est appliqué perpendiculairement au champ  $B_0$ , le moment magnétique  $\mu$  du noyau ciblé va interagir avec ce champ  $B_1$ , ce qui se traduit par un basculement de l'axe de précession du spin  $M$  (règle de Lorentz).

L'angle de basculement de l'axe de précession de spin  $M$  par rapport au champ  $B_0$  dépend de la durée d'application du champ radiofréquence  $B_1$  (temps de pulse). Lorsque le champ  $B_1$  n'est plus appliqué, l'axe de précession de spin  $M$  retourne à son état initial ; c'est le phénomène de relaxation spin-réseau. Le signal de précession libre est enregistré (signal FID, pour « Free Induction Decay »).

Le signal d'une FID est faible. Lors d'une expérience RMN, plusieurs FID sont additionnées, afin d'obtenir un bon rapport signal sur bruit. Il est nécessaire d'attendre que le réseau soit suffisamment relaxé avant de recommencer un cycle de pulse et d'acquisition de FID, sans quoi les FID sommées ne seraient pas identiques. Le temps de relaxation est généralement de l'ordre de quelques secondes. Le spectre RMN est obtenu par transformée de Fourier de la somme des FID.

Dans la nature, les spins nucléaires sont soumis à des interactions locales (un noyau ne peut être isolé). Ces interactions « perturbent » la fréquence de Larmor, et sont donc à l'origine des informations portées par le spectre RMN : le déplacement chimique, le couplage dipolaire, et le couplage quadripolaire (et le couplage  $J$ , utilisé pour des expériences de corrélation hétéronucléaire).

Le déplacement chimique est dû au fait que le champ magnétique vu par le noyau est « écranté » par la distribution des électrons de l'atome observé et de ses voisins. Cet écrantage est dépendant de paramètres comme le nombre de voisins, la nature des liaisons, les distances interatomiques, etc. Ces effets d'écrantage déterminent le déplacement chimique (noté  $\delta$ ) du signal RMN d'un atome dans un environnement particulier (solide cristallin, amorphe, liquide, gazeux). Le déplacement chimique est très faible, de l'ordre de  $10^{-6}$  fois la fréquence d'excitation. En fréquentiel, le  $\delta$  augmente linéairement avec le champ appliqué. Par convention, le  $\delta$  est normalisé par un standard et par la fréquence d'excitation, il est donc donné en ppm (voir Stebbins & Xue 2014).

Le couplage dipolaire et l'interaction quadripolaire (interaction entre le moment quadripolaire du noyau et le gradient de champ électrique au niveau du noyau) provoquent un élargissement du spectre, ce qui diminue la résolution et le rapport signal sur bruit du spectre. Ces interactions sont anisotropes, et dépendent donc de l'orientation des cristallites dans le champ  $B_0$ . Pour annuler le couplage dipolaire, les analyses sont réalisées en Magic Angle Spinning (MAS, Andrew et al. 1959). Cela consiste à mettre l'échantillon en rotation à un angle de  $54.736^\circ$  par rapport au champ  $B_0$ . Dans le cas de l'étude d'un verre, l'échantillon est réduit en poudre avant d'être chargé dans le rotor.



Figure 2.16 : Photographie du spectromètre utilisé dans le cadre de cette thèse, un Bruker avance III 500MHz.

Dans le cas des noyaux quadripolaires (pour lesquels  $I > 1/2$ , c'est le cas de tous les noyaux de cette étude,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{23}\text{Na}$  et  $^{27}\text{Al}$ ), les analyses en MAS éliminent l'interaction quadripolaire du premier ordre, mais ne peuvent éliminer les interactions quadripolaires du second ordre. Dans le cadre d'expériences sur les verres, les fréquences pour toutes les orientations sont observées en même temps, ce qui donne lieu à un signal étalé, avec des superpositions des contributions des différents sites. La raie issue de l'existence d'une distribution du couplage quadripolaire est asymétrique, et s'étale vers les fréquences plus faibles. Elle peut être simulée en utilisant une distribution Czjzek (Czjzek et al. 1981, d'Espinose de Lacaillerie et al. 2008, Angeli et al. 2011, Gaudio et al. 2015, Bista et al. 2017). Lors de la simulation, on peut également y adjoindre une distribution gaussienne de déplacement chimique isotrope.

Les spectres RMN du  $^{11}\text{B}$ ,  $^{23}\text{Na}$ , et du  $^{27}\text{Al}$  ont été acquis avec un spectromètre Bruker Avance III 500MHz (figure 2.16) équipé d'une sonde MAS 2.5mm, aux fréquences de Larmor 160.46, 132.29 et 130.32 MHz respectivement. Les échantillons de verres ont été réduits en poudre puis chargés dans un rotor 2.5mm en  $\text{ZrO}_2$ , avec des bouchons en téflon. La fréquence MAS est de 30 kHz. Les spectres MAS sont référencés avec une solution d'acide borique à 19.6 ppm pour le  $^{11}\text{B}$ , une solution de NaCl à 0 ppm pour le  $^{23}\text{Na}$ , et une solution d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  à 0 ppm pour le  $^{27}\text{Al}$ . Le délai de répétition est fixé à 10 s pour le  $^{11}\text{B}$  et 1 s pour le  $^{23}\text{Na}$  et l' $^{27}\text{Al}$ . Les spectres MAS ont été acquis avec un pulse simple de  $\pi/10$  pour le  $^{11}\text{B}$ ,  $\pi/9$  pour le  $^{23}\text{Na}$ , et  $\pi/14$  pour le  $^{27}\text{Al}$ , pour une intensité de champ radiofréquence de 11 kHz.

Les spectres de  $^{11}\text{B}$  sont traités avant décomposition, pour supprimer la contribution du bore présent dans la sonde elle-même (voir, Angeli et al. 2010, Jolivet et al. 2019, 2020). Cette contribution est supprimée des spectres des échantillons en leur soustrayant un spectre acquis avec un rotor vide, dans les mêmes conditions expérimentales. Les bandes de rotations sont supprimées en appliquant la procédure donnée par Angeli et al. 2010 : la bande de rotation centrale est supprimée en lui soustrayant une bande satellite du même spectre, en le décalant de la fréquence MAS (mesurée directement sur le spectre).

La figure 2.17 présente un exemple de déconvolution de spectre de  $^{11}\text{B}$  du verre ISG. Les spectres de  $^{11}\text{B}$  sont constitués de deux régions : un pic large et asymétrique situé dans les +15 ppm, est attribué aux unités  $\text{BO}_3$ , un second pic, situé vers 0 ppm est associé aux unités  $\text{BO}_4$  (Du & Stebbins 2003). Les spectres sont très similaires d'un échantillon à l'autre, excepté que la région du  $^{11}\text{B}$  est plus intense pour le verre ISG que pour le verre NH (figure 2.17) comparé à la région du  $^{11}\text{B}$ . La valeur du N4 (proportion d'unités  $\text{BO}_4$ ) est obtenue en simulant les spectres de  $^{11}\text{B}$  par déconvolution.

Les déconvolutions sont constituées de deux contributions d'unités  $\text{BO}_3$ , et deux contributions d'unités  $\text{BO}_4$  (Angeli et al. 2010, Du & Stebbins 2003, Angeli et al. 2012, Mendoza et al. 2014, Sen et al. 1999). Les unités  $\text{BO}_3$  sont simulées par deux lignes tenant compte de l'interaction quadripolaire en MAS (figure 2.17, Angeli et al. 2010, Du & Stebbins 2003, Youngman & Zwanziger 1994, Kroeker & Stebbins 2001, Jolivet et al. 2019). La région des  $\text{BO}_4$  est simulée par deux pics (figure 2.17). Les simulations de spectres ont été réalisées avec le logiciel DMfit2015 (Massiot et al. 2002).

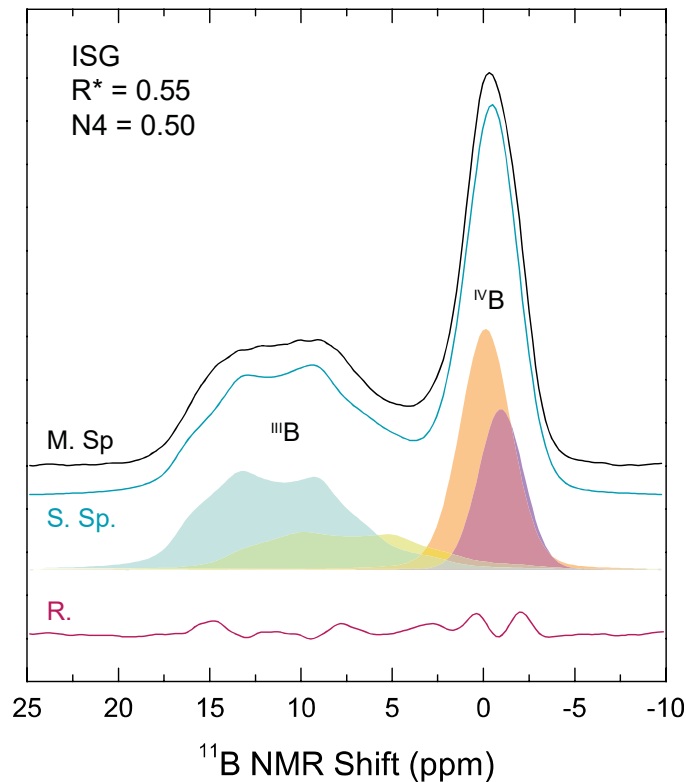


Figure 2.17 : Exemple de déconvolution de spectres RMN du  $^{11}\text{B}$ . La région du bore en coordinance 4 est simulée par deux distributions gaussiennes/Lorentziennes ; la région du bore en coordinance 3 est simulée par deux distributions tenant compte de l'interaction quadripolaire en condition MAS. Le spectre simulé est montré sous le spectre mesuré. Le  $N_4$  affiché est calculé à partir de ces décompositions.

Les mêmes paramètres initiaux ont été utilisés pour chaque déconvolution de spectres  $^{11}\text{B}$ , pour que les résultats puissent être comparés par la suite. Les paramètres de départ sont similaires à ceux d'Angeli et al. 2010. Pour la plupart des compositions, tous les paramètres étaient fixés, exceptées les amplitudes et la constante de couplage quadripolaire ( $C_Q$ ).

Le sodium dans les verres est usuellement un compensateur de charges (Xue & Stebbins 1993, Stebbins 2016). L'étude du Na dans les verres par RMN du  $^{23}\text{Na}$  peut apporter des informations sur le désordre structural (un verre riche en Na, dépolymérisé, comptera une plus grande diversité de sites possibles pour le Na, et donc la forme du spectre sera plus élargie que dans un verre polymérisé) ou la coordinance du sodium (Jäger et al. 1989, Buhl et al. 1988, Xue & Stebbins 1993, Maekawa et al. 2007). Néanmoins il est difficile de tirer des informations claires sur l'environnement du  $^{23}\text{Na}$  dans les verres, car le sodium existe dans une très grande variété d'environnements dans les verres. La RMN du  $^{23}\text{Na}$  est ici utile pour détecter d'éventuelles phases cristallines impliquant du Na (Annexe 1), ou observer la variation de la coordinance moyenne du sodium (généralement de l'ordre de 6-7).

Les spectres RMN du  $^{23}\text{Na}$  sont simulés à l'aide d'une distribution Czjzek (Czjzek et al. 1981, d'Espinose de Lacaillerie et al. 2008, Massiot et al. 2002) à laquelle est également associée une distribution gaussienne de déplacement chimique isotrope. Un exemple de simulation de spectre RMN du  $^{23}\text{Na}$  est présenté sur la figure 2.18.

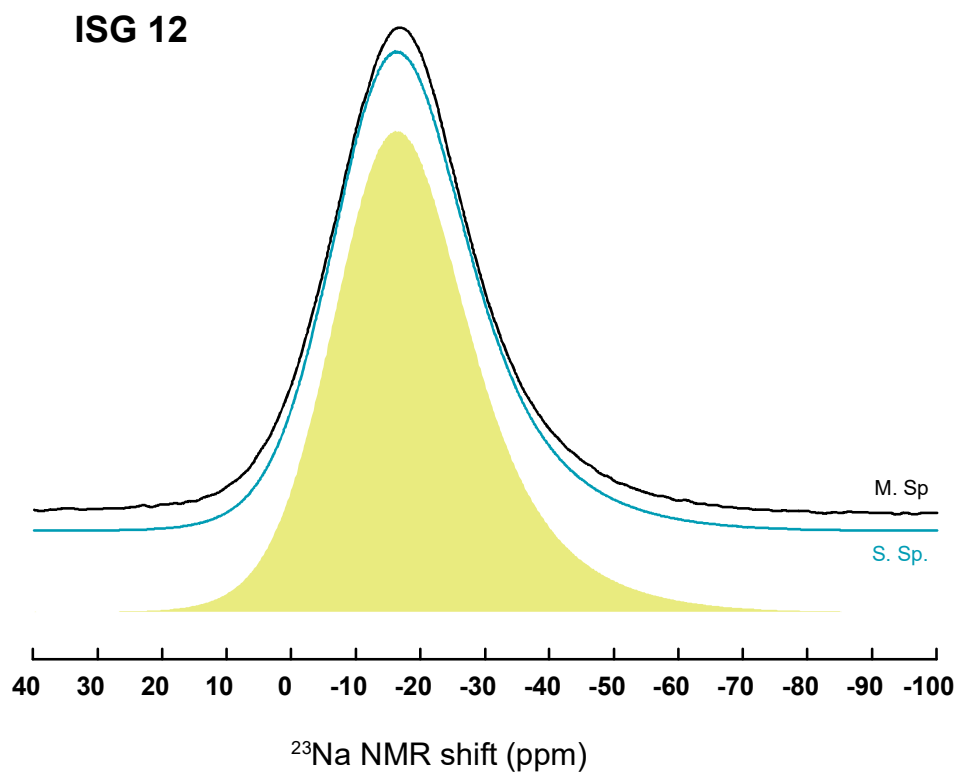


Figure 2.18 : Exemple de simulation de spectre RMN MAS du  $^{23}\text{Na}$ .

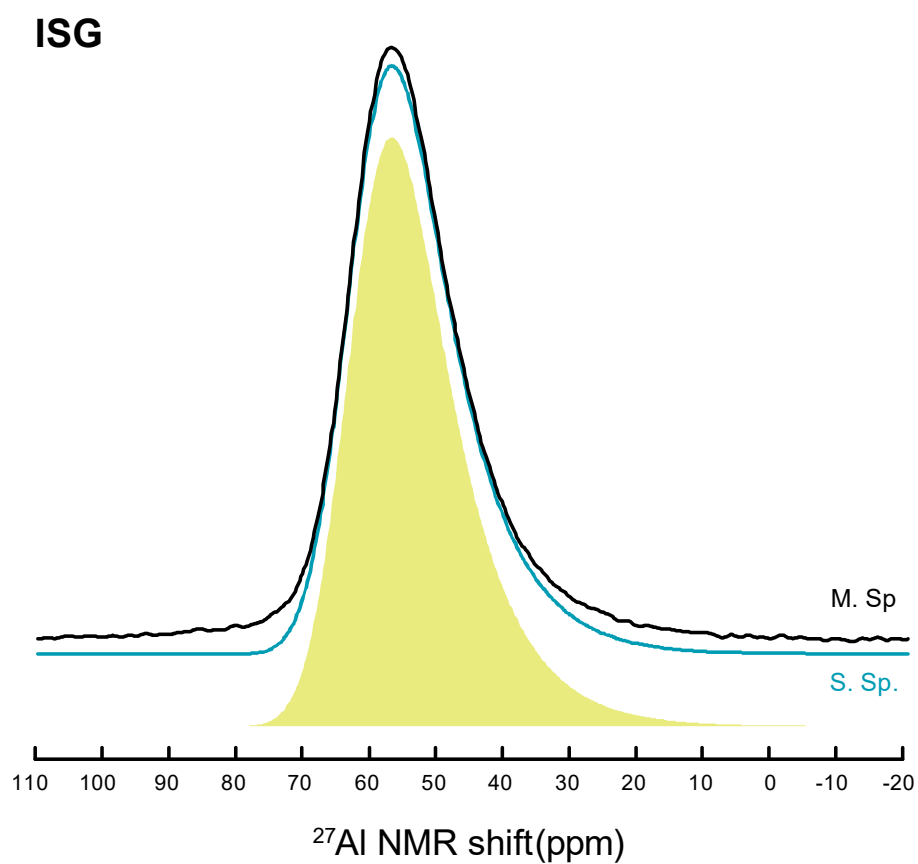


Figure 2.19 : Simulation de spectre RMN MAS du  $^{27}\text{Al}$ .

Les spectres de  $^{27}\text{Al}$  nous renseignent essentiellement sur la coordinance de l'aluminium (Allwardt et al. 2005). L'augmentation de la coordinance de l'Al est observée dans les liquides silicatés à haute pression (Yarger et al. 1995, Lee et al. 2006). L'Al est généralement en coordinance 4 dans les verres borosilicatés, excepté en cas de déficit en cation compensateur de charge (les tétraèdres  $\text{AlO}_4^-$  ont besoin d'un  $\text{Na}^+$  pour compenser leur charge, Lee & Lee 2020) où l'Al pourra être en coordinance 5 ou 6. La valeur de la distribution du gradient de champ électrique est un paramètre qui peut varier si l'environnement de l'Al est modifié (modification des distances interatomiques ou de la distance avec le ou les cations compensateurs de charge, Allwardt et al. 2005). Comme pour le  $^{23}\text{Na}$ , la simulation des spectres de  $^{27}\text{Al}$  est réalisée avec des distributions Czjzek (Czjzek et al. 1981, d'Espinose de Lacaillerie et al. 2008, Massiot et al. 2002) associée à une distribution gaussienne de déplacement chimique isotrope. Un exemple de simulation de spectre RMN du  $^{27}\text{Al}$  est présenté sur la figure 2.19.

L' $^{127}\text{I}$  a une abondance naturelle de 100%, mais un moment quadripolaire élevé qui rend difficile l'observation de l'iode dans des environnements peu symétriques. Ainsi, les iodates (même cristallisés) sont extrêmement difficiles à observer au contraire des sels de iode cristallins (e.g.  $\text{NaI}$ ). De plus, la plupart des échantillons synthétisés ont une teneur en iode trop faible pour que le signal soit exploitable. La figure 2.20 présente un spectre d' $^{127}\text{I}$  acquis sur un échantillon contenant 4 mol.% d'iode (série des CN). Ce spectre acquis sur 20h ne montre que la région des iodures (200 ppm). La région de résonance des iodates se trouve autour de 3000 ppm. Le temps d'acquisition nécessaire à l'acquisition de spectres pour des échantillons relativement peu chargés en iode est bien trop important pour envisager une étude de l'iode par RMN du  $^{127}\text{I}$ .

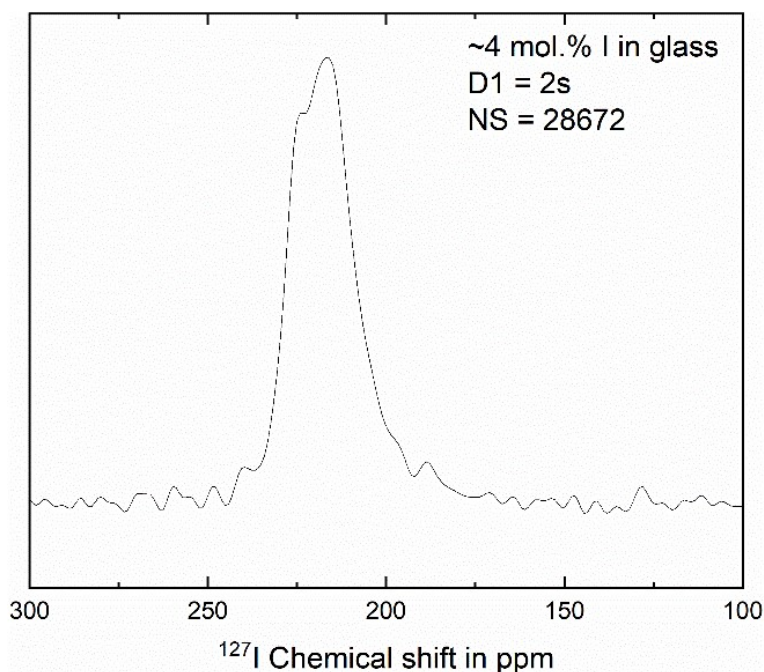


Figure 2.20 : Spectre RMN MAS de  $^{127}\text{I}$  dans un verre borosilicaté synthétisé à haute pression. La région présentée correspond à celle des iodures (I). Les iodates sont situés dans les 3000 ppm. 20h d'acquisition ont été nécessaires pour obtenir ce spectre, ce qui est assez limitant pour l'étude de l'iode dans la structure. La teneur en iode est un frein à l'étude de l'iode dans les verres par RMN de  $^{127}\text{I}$ .



## 2.9 Calorimétrie à balayage différentiel

Les analyses par calorimétrie à balayage différentiel (DSC) ont été réalisées au laboratoire DSEE à l'IMT Atlantique, avec un SETARAM Setsys Evolution 16/18 TGA-DSC. L'instrument DSC a été calibré à partir de l'enthalpie de fusion de métaux standards. Toutes les expériences (blancs ou échantillons) sont réalisées face à un creuset en platine de référence. Un blanc a été réalisé toutes les deux expériences, avec le creuset d'expérience, remplis d'environ 3mg de poudre d'alumine. Bien que la capacité de l'appareil soit de 20 mg, ~3 mg sont réservés à de la poudre d'alumine, afin d'éviter que l'échantillon ne colle aux parois du creuset après relaxation. En conséquence, la charge expérimentale est de l'ordre de 16-17 mg. Les échantillons sont réduits en poudre avant d'être chargés dans le creuset. Le même creuset en platine est utilisé pour toutes les expériences.

Le profil de chauffe est une rampe de température de la température ambiante jusqu'à 300°C à 20°C/min, puis la vitesse de chauffe est réduite à 10°C/min, de 300 à 640°C. Le four est purgé par un gaz inerte (N<sub>2</sub>) tout au long de l'expérience, avec un débit de 20mL/min. À cause de l'iode présent dans les verres, les profils n'ont pas été répétés, car l'ex-solution d'iode induirait un changement de température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) entre chaque profil.

La température de transition vitreuse d'ISG a été mesurée à plusieurs reprises dans la littérature (Gong et al. 2015, Guerette & Huang 2015, Kaspar et al. 2019). La T<sub>g</sub> d'ISG est reportée à 570-577°C, et a servi de référence pour s'assurer de la justesse de la méthode. La T<sub>g</sub> est identifiée à partir de variations dans le flux de chaleur (en mW), avec la méthode des deux tangentes (Mazurin 2007, Py et al. 2011, figure 2.21).

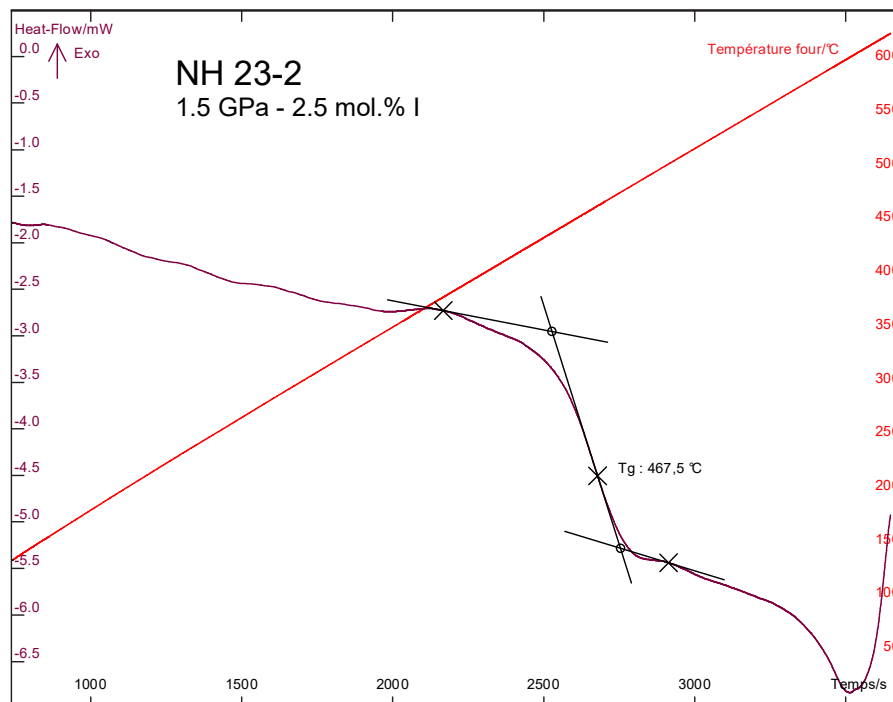


Figure 2.21 : Courbe DSC d'un échantillon de verre dopé en iode. La température de transition vitreuse est déterminée par la méthode des deux tangentes.

**Les deux axes d'étude principaux de cette thèse sont l'étude de l'incorporation de l'iode dans les verres borosilicatés, et son impact sur la structure des verres.**

**L'étude de la solubilité de l'iode dans les verres est étudiée pour différentes compositions représentatives de verres nucléaires, ou d'intérêt fondamental. La synthèse des échantillons dopés en iode est réalisée sous haute pression en piston-cylindre. Leur caractérisation chimique repose sur l'analyse SEM-EDS, préalablement calibrée par ICP-OES. La détermination de la spéciation de l'iode dans les verres est déterminée par spectroscopie XPS dans les niveaux d'énergie 3d5/2 de l'iode. L'environnement de l'iode, c'est-à-dire l'étude des premiers atomes voisins, leur nombre et distance, est déterminé par spectroscopies XANES et EXAFS au seuil L3 de l'iode. Les résultats liés à ces méthodes sont présentés et discutés dans le chapitre 3.**

**L'influence de l'iode sur la structure des verres est étudiée par la RMN du  $^{11}\text{B}$ ,  $^{23}\text{Na}$ , et  $^{27}\text{Al}$ . En particulier, la proportion de bore tétra coordonné (N4), paramètre essentiel pour comprendre la structure d'un verre borosilicaté, est quantifiée par RMN du  $^{11}\text{B}$ . Les variations dans la structure sont également étudiées par spectroscopie Raman. L'étude de l'influence de l'iode sur la transition vitreuse des verres dopés s'appuie sur l'analyse par DSC. L'étude structurale des verres par ces méthodes est présentée dans le chapitre 4.**



# Chapitre 3. Incorporation de l'iode dans les verres nucléaires sous haute pression

Les connaissances actuelles sur l'incorporation de l'iode dans les verres ont été présentées en détail dans le chapitre 1. De nombreuses études ont montré que le taux de rétention de l'iode dans les verres nucléaires était faible pour les processus de vitrification à pression atmosphère (Hrma 2010). Une étude dans une ampoule scellée a montré que l'on pouvait incorporer ~0.5 mol % d'iode dans un verre nucléaire dépolymérisé (Riley et al. 2014).

Une étude sur des verres similaires (McKeown et al. 2015) pour des synthèses à une atmosphère, a montré que l'iode s'incorporait dans le réseau au voisinage des cations non formateurs de réseau, plus particulièrement au voisinage du sodium. L'iode prendrait donc l'état d'oxydation -1 dans ces compositions.

Quelques études reportent la solubilité de l'iode à haute pression pour des compositions de verres naturels (basaltique et granitique). Les teneurs en iode pour ces verres sans bore ne dépassent pas 0.77 mol % (Bureau et al. 2016, Leroy et al. 2019).

Enfin une étude haute pression reporte la solubilité de l'iode dans des verres du système  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  (Grousset 2016). Cette étude a montré que la teneur en bore était un paramètre essentiel pour solubiliser de l'iode, atteignant des teneurs de l'ordre de 5.1 mol.% pour des compositions riches en bore. Une étude corolaire (Cicconi et al. 2020) montre que l'iode se trouve au voisinage du sodium dans ces compositions, essentiellement sous forme  $\text{I}^-$ , mais suspecte également la présence d'iode sous forme  $\text{I}^{5+}$ . Les verres présentés dans ces études ne sont pas représentatifs de compositions destinées au conditionnement de déchets nucléaires.

Ce chapitre est une étude de la solubilité de l'iode à haute pression dans des simulants simplifiés de verres nucléaires ; des paramètres compositionnels importants pour favoriser l'incorporation de l'iode dans les matrices vitreuses ; de l'état d'oxydation et de l'environnement de l'iode dans les matrices. Enfin, un modèle simplifié d'incorporation de l'iode en fonction de paramètres compositionnels et thermodynamiques est proposé.

## 3.1 Homogénéité des verres dopés en iode et saturation de l'iode

L'inspection des échantillons par microscopie optique, ou en imagerie en électrons rétrodiffusés, permet de vérifier si des bulles sont présentes dans les échantillons synthétisés à haute pression, ou si une séparation de phase a eu lieu. Néanmoins, ces techniques sont insuffisantes pour qualifier l'homogénéité des teneurs en iode dans un échantillon. De même, ces techniques sont limitées pour mettre en évidence des phases cristallines dans un échantillon qui en apparence est totalement vitreux. Cette courte partie présente une expérience menée pour contrôler l'homogénéité de l'iode, ainsi que deux analyses DRX réalisées pour contrôler la présence de phases cristallines, dans des verres synthétisés à haute pression.

### 3.1.1 Homogénéité des teneurs en iode dans la capsule

L'échantillon C20N15-2' (1.5 GPa, 1400°C, 4h, tableau 3.1) a été utilisé pour contrôler l'homogénéité de la teneur en iode dans le verre à l'échelle de la capsule (figure 3.1). L'échantillon C20N15-2' est une réplique de l'échantillon C20N15-2, dans lequel des teneurs en iodes élevées ont été mesurées ( $4.7 \pm 0.3$  mol %, tableau 3.1). Les teneurs en iode élevées dans cet échantillon mettent plus facilement en évidence des disparités dans les teneurs en iode au sein de l'échantillon. La capsule a été montée dans un plot en résine, puis coupée en deux, afin d'obtenir une tranche proche de l'axe de l'échantillon (la géométrie de l'échantillon est cylindrique).

La géométrie de la surface exposée de l'échantillon est une tranche rectangulaire. L'une des surfaces ainsi exposées a été polie selon le même procédé que les autres échantillons avant les campagnes d'analyse au SEM-EDS. Trois profils de dix points ont été acquis sur l'axe longitudinal de la capsule, près des bords et au centre de la capsule, pour un total de 30 points.

On voit sur la figure 3.1 que la concentration en iode n'est pas totalement homogène dans l'échantillon, malgré 4h d'expérience. Les teneurs en iode mesurées s'étalent de 4.1 à 5.1 mol % (figure 3.1). La teneur la plus élevée est atteinte au bas de la capsule, là où se situe la charge initiale. Cette valeur est un cas particulier qui n'est pas représentatif de la teneur en iode dans le reste de la capsule. Avec les 29 points restants, la teneur moyenne en iode est de 4.4 mol %, pour un écart type de 0.2 mol.%. Cette erreur est considérée comme représentative de l'erreur sur la teneur en iode pour tous les échantillons, dans la mesure où : 1) les morceaux de verres sélectionnés sont ceux se situant vers le centre de l'échantillon synthétisé, 2) plusieurs morceaux sont sélectionnés pour l'analyse SEM-EDS, à défaut d'avoir un morceau large ou une section de l'échantillon provenant de la zone centrale de la capsule.

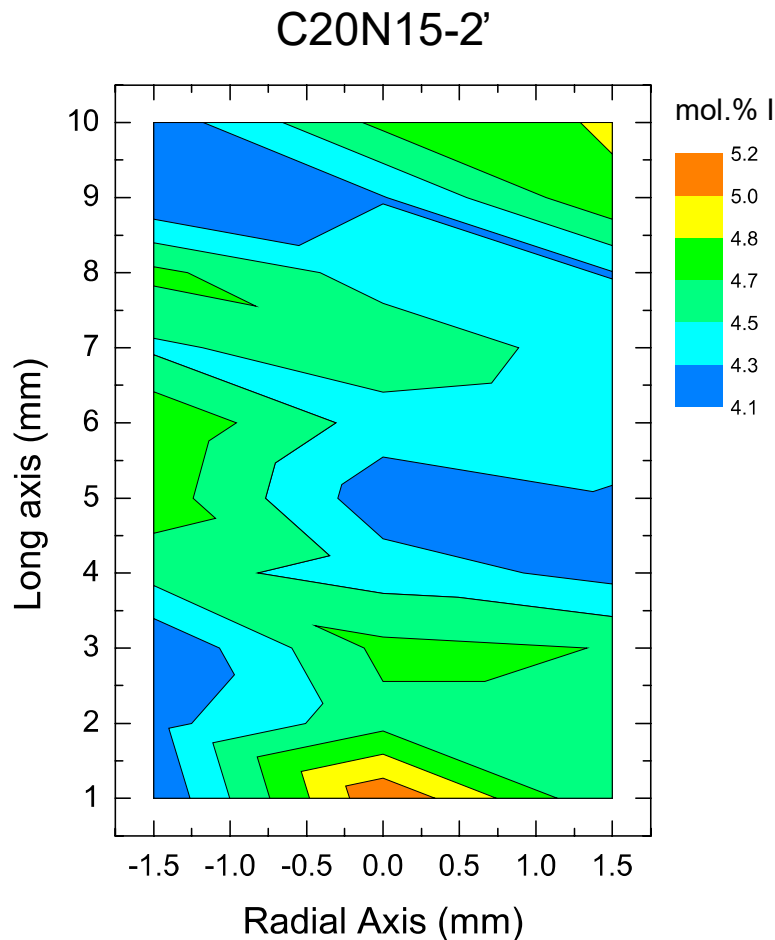


Figure 3.1 : Cartographie de la teneur en iode dans un échantillon haute pression par SEM-EDS. La capsule récupérée après expérience a été résinée, puis coupée en deux et polie. 30 scans ont été réalisés selon un quadrillage régulier. Le bas de la capsule est particulièrement concentré en iode (c'est là que se trouve la charge initiale). La résolution est de 10 par 3 valeurs, les isoteneurs sont calculées par extrapolation linéaire.

### 3.1.2 Apparition de phases cristallisées

À cause du faible volume de synthèses en piston cylindre, les analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont été limitées par la faible masse disponible des échantillons synthétisés (< 300 mg par expérience). Pour cette raison, seuls quelques diffractogrammes ont été acquis, à l'aide d'un diffractomètre INEL, équipé d'un tube à rayons X à anode Cu, et un monochromateur en quartz. Le détecteur est un multicanal courbe INEL CPS 120° fixe, d'une résolution de 0.03°. Les échantillons sont placés dans des tubes capillaires en verre. Seuls deux diffractogrammes de deux échantillons différents ont été acquis (figure 3.2).

Aucune phase cristalline n'a pu être clairement mise en évidence par les analyses DRX (figure 3.2), si ce n'est un peu de cristobalite dans le cas des échantillons TY, comme souligné de manière bien plus intense par les analyses Raman et RMN (Annexes 1 et 2). La présence de cette phase n'est pas surprenante vu la teneur en silicium de ce verre (tableau 3.1). Cet échantillon ne montre pas de pics caractéristiques d'une phase cristalline (figure 3.2). Du NaI cristallin a été détecté par RMN du <sup>23</sup>Na dans l'échantillon C0N35-1 (Annexe 1).

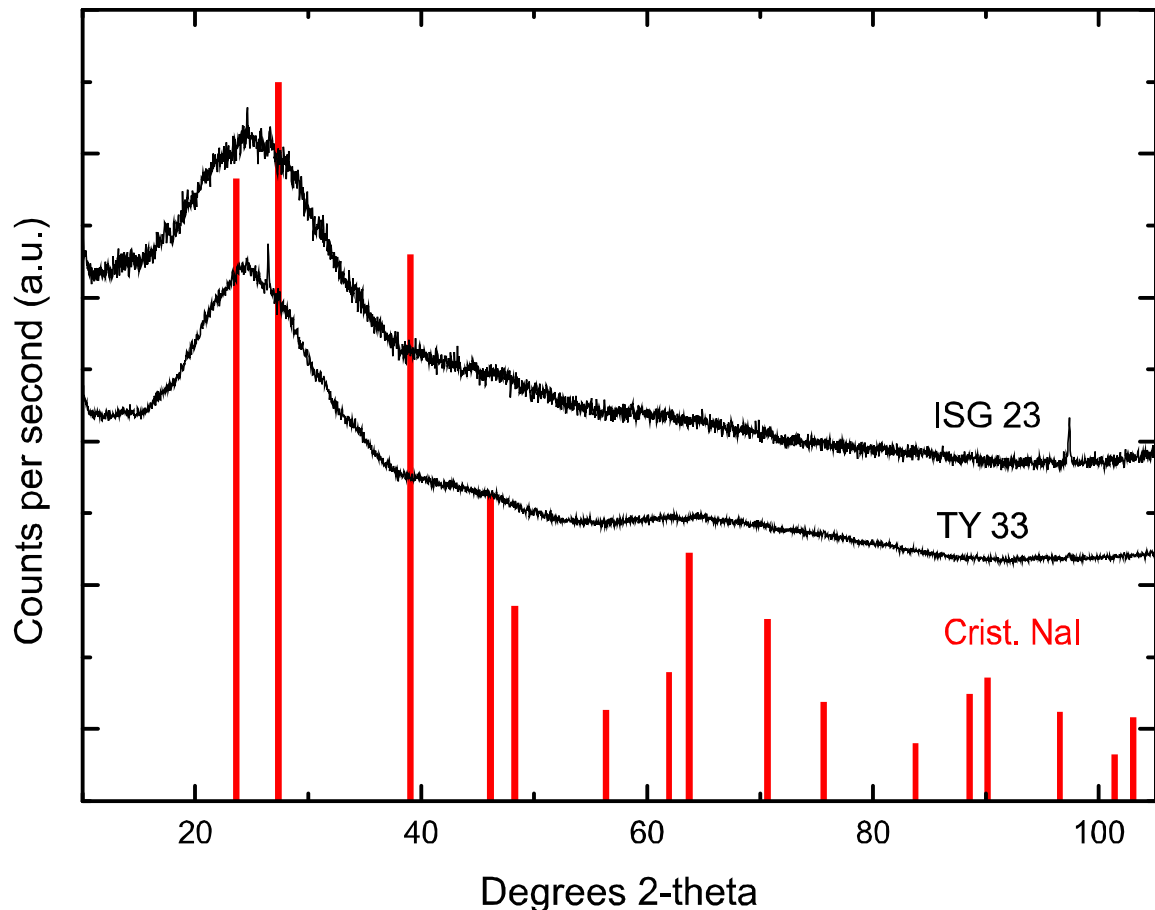


Figure 3.2 : Diffractogrammes de deux échantillons dopés en iode, suspectés de contenir des phases cristallines à cause de leur coloration. Le pic à droite du diffractogramme de l'échantillon ISG 23 est un artéfact de mesure. La forme de diffractogrammes présentés est typique de ce qu'on pourrait attendre d'un verre, toutefois deux pics fins apparaissent vers 25°, et peuvent potentiellement signer la présence de microcristaux dans ces échantillons. Le pic du diffractogramme de TY33 pourrait correspondre à de la cristobalite, qui est également présente sur certains spectres Raman et RMN (Annexes 1 et 2), et qui est susceptible d'apparaître dans cette composition particulièrement riche en silicium (tableau 3.1). Aucun diffractogramme de semble correspondre au motif du NaI, mais il est possible qu'il existe des cristaux submicrométriques de NaI (<50 nm, le seuil de détection de l'appareil) en infimes quantités, qui ne peuvent être détectés.

### 3.1.3 Immiscibilité de l'iode et formation d'inclusions d'I<sub>2</sub>

Des inclusions ont été observées dans toutes les synthèses TY, mais aussi de manière moins marquée dans quelques échantillons ISG, comme ISG 31, 32-2, 33-1 et 2 (figure 3.3). Ces inclusions sphériques, opaques, et noires (figure 3.3) colorent l'éthanol lorsqu'on broie ces échantillons, et s'évaporent à la chaleur en produisant une fumée violette. Ces observations sont caractéristiques de l'iode sous sa forme I<sub>2</sub>. La présence d'inclusions solides de I<sub>2</sub> montre que les synthèses se déroulent dans des conditions qui amènent la phase liquide à se saturer en iode. Les teneurs en iode mesurées par SEM-EDS sont donc représentatives de la solubilité de l'iode pour ces compositions.

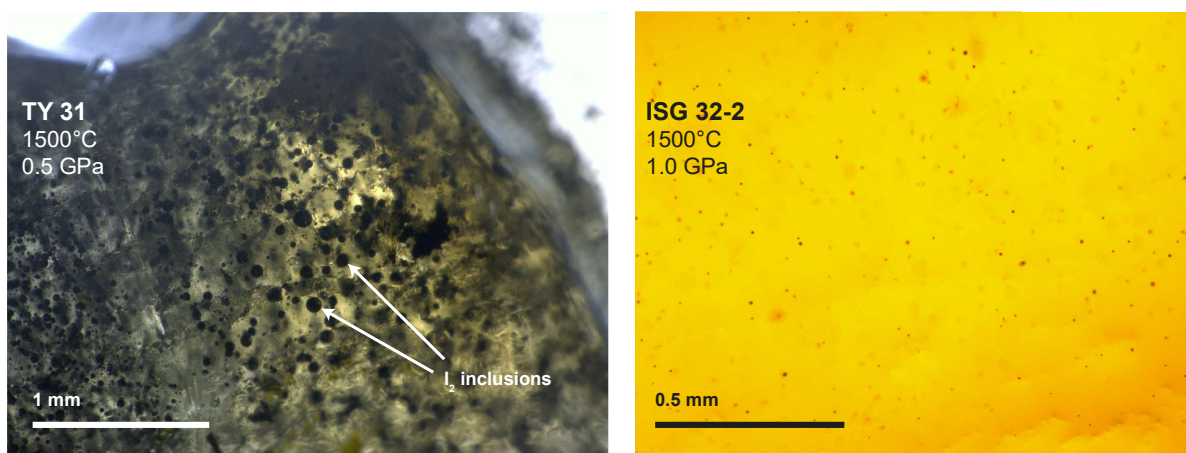


Figure 3.3 : Microphotographie d'un morceau de l'échantillon TY 31. Les échantillons TY contiennent une grande quantité d'inclusions de  $I_2$ . Les verres borosilicatés ne contiennent que très rarement de telles inclusions. Des inclusions de  $I_2$  sont présentes dans l'échantillon ISG 32-2, mais de manière bien plus sporadique que dans les échantillons TY.

**L'expérience C20N15-2' montre que les teneurs en iode ne sont pas parfaitement homogènes dans les échantillons synthétisés à haute pression. Néanmoins, les écarts entre les teneurs sont relativement faibles dans la majorité de la capsule, conduisant à un écart type de 0.2 mol.% sur les teneurs de l'ensemble de la capsule. Des analyses sur plusieurs morceaux provenant du centre de la capsule seront représentatives de l'échantillon.**

**L'analyse DRX ne montre pas de phases cristallines dans l'échantillon ISG 23-1, alors que des phases cristallines étaient fortement suspectées à cause de sa coloration marquée. Par conséquent, les échantillons borosilicatés sont considérés comme totalement vitreux dans le reste de cette étude, sauf exception. Les échantillons TY contiennent de faibles quantités de cristobalite.**

**Des inclusions de  $I_2$  sont présentes dans certains échantillons, particulièrement dans les échantillons de la série TY : ces inclusions attestent que le verre est saturé en iode, et que les teneurs en iode mesurées dans le verre sont représentatives de la solubilité**



## 3.2 Solubilité de l'iode dans les verres nucléaires

La solubilité d'une espèce volatile dans un liquide correspond à la quantité maximum de cette espèce qui peut être dissoute dans ce liquide à une pression, une température et pour une composition donnée. La solubilité définit donc la limite à partir de laquelle on considère que le liquide est saturé par l'espèce volatile. Au-delà de cette limite de saturation, plusieurs phénomènes peuvent se manifester, comme l'apparition de bulles de gaz pur, l'apparition de phases cristallines riches en l'espèce volatile introduite en excès, ou encore l'apparition d'une phase fluide immiscible et riche en l'espèce volatile considérée, formant des inclusions solides après le refroidissement (Wallace & Anderson 1999).

Il est essentiel de connaître la solubilité de l'iode dans les verres nucléaires, avant de considérer cette méthode de conditionnement. Déjà parce que la solubilité donne une indication sur la capacité du verre à accueillir de l'iode dans sa structure, mais aussi parce que des conditions de saturation induiront l'apparition de phases indésirables. La performance des verres nucléaires dans un contexte de stockage géologique est en grande partie dépendante de leur durabilité (Gin et al. 2017). Des inclusions d'iode pur, ou des phases cristallines salines, auront un effet délétère sur la résistance des verres à l'altération. La solubilité est donc une limite à ne pas dépasser pour l'élaboration des verres nucléaires.

### 3.2.1 Influence des conditions intensives sur la solubilité de l'iode dans les matrices vitreuses

Les résultats des analyses chimiques par SEM-EDS des expériences sur la solubilité de l'iode dans les verres sont listés dans le tableau 3.1. Les teneurs en iodes varient de 0.3 à 4.7 mol % en fonction des compositions (soit plus de 8 pds.%).

Pour une composition donnée, l'augmentation de la solubilité en iode avec l'augmentation de la pression peut être associée à l'activité thermodynamique de l'iode dans la phase fluide ; la solubilité de l'iode dans le liquide augmente avec la pression pour satisfaire un équilibre thermodynamique. Cet effet ne semble pas affecter toutes les compositions de la même manière. La composition TY en particulier, ne montre pas d'effet de pression significatif (tableau 3.1). La teneur en iode à 2 GPa (tableau 3.1) est à peine supérieure à la teneur en iode à 0.5 GPa (0.3 mol %), et légèrement inférieure aux teneurs mesurées à 1 et 1.5 GPa (0.5 mol %). La présence d'inclusions d'I<sub>2</sub> dans les échantillons TY montre qu'ils sont saturés en iode (figure 3.3). La solubilité de l'iode dans les échantillons TY est donc de l'ordre de 0.4 mol % sur cette gamme de pression (tableau 3.1), avec une forte propension à former des inclusions de I<sub>2</sub> (figure 3.3).

Ces teneurs sont comparables à celles obtenues dans des systèmes naturels, comme des compositions haplogranitiques ou basaltiques (de l'ordre de 0.25 mol %, voir Bureau et al. 2016, Leroy et al. 2019). Toutefois, dans les travaux de Leroy et al. 2019 sur les liquides aluminosilicatés, la solubilité de l'iode semble dépendante de la pression. Mais ces liquides contenaient de l'eau (Leroy et al. 2019), or l'eau a pour effet de dépolymériser le réseau silicaté (Robert et al. 2001). Il n'est pas encore possible d'affirmer avec les données actuelles que la solubilité de l'iode dans les liquides aluminosilicatés est favorisée par la pression, et/ou par la rupture de liaisons du réseau silicaté induites par l'eau.

Au contraire des échantillons TY, les verres borosilicatés du tableau 3.1 (ISG, NH, SON68) sont presque tous homogènes et ne contiennent que de rares ou imperceptibles inclusions de I<sub>2</sub> (figure 3.3). Les teneurs en iode mesurées dans les verres nucléaires sont présentées sur la figure 3.4, accompagnées des données de compositions borosilicatées provenant de Riley et al. 2014, et Grousset 2016 (pour des compositions similaires uniquement), et de Bureau et al. 2016, Leroy et al. 2019 pour des compositions aluminosilicatées. Pour une charge d'iode initiale donnée, la solubilité en iode augmente avec la pression, dans l'intervalle de pression étudiée (0.5 à 2 GPa) pour les échantillons borosilicatés ISG et NH (tableau 3.1). Pour la composition ISG exemple, la teneur en iode la plus haute atteinte à 0.5 GPa et de 1.1 mol % pour l'échantillon ISG 21-4 (tableau 3.1, figures 3.4), tandis que la teneur maximum atteinte à 2 GPa est de 1.9 mol % pour ISG 34-2.

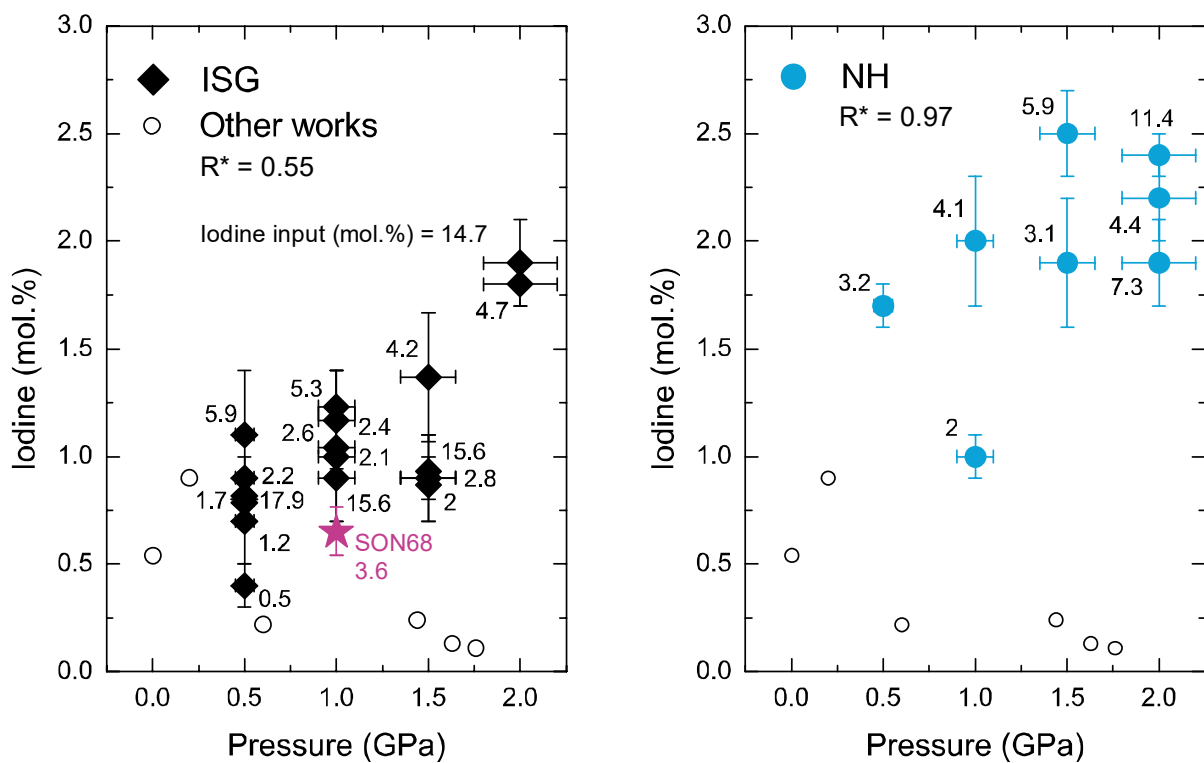


Figure 3.4 : Données de solubilité pour les compositions de verres nucléaires simplifiés ISG et NH. Les données proviennent du tableau 3.1, les barres d'erreur sont obtenues par écart-type sur 10 à 15 scans par SEM-EDS. L'iode chargé initialement est présenté à côté de chaque point. ISG est un verre borosilicaté très polymérisé comparé au verre NH, ce qui peut être mis en exergue par leur  $R^*$  (défini par  $([Na_2O]-[Al_2O_3]) / [B_2O_3]$ , Du & Stebbins 2005). L'unique expérience sur le SON68 a été placée dans le cadre des données d'ISG, ces deux verres étant similaires. Des données provenant de Grousset 2016, Bureau et al. 2016, Leroy et al. 2019, et Riley et al. 2014 sont présentées pour comparaison. Seuls les points de Grousset 2016 dont les valeurs de  $R$  et de  $K$  sont proches de celles des verres ISG et NH sont présentés.

De manière similaire, pour la composition NH, la teneur en iode atteint 1.7 mol % à 0.5 GPa pour NH 21-2, et 2.4 mol % à 2 GPa pour NH 34-2 (tableau 3.1, figures 3.4). Ce comportement a été observé pour de nombreuses espèces volatiles, comme l'eau (Carroll & Blank 1997, Mysen & Cody 2004) le CO<sub>2</sub> (Brey 1976, Morizet et al. 2002), mais aussi pour des halogènes comme le fluor (Chevychenkov et al. 2008, Dalou & Mysen 2015), le brome (Bureau et al. 2000, Bureau & Métrich 2003) le chlore (Dalou et al. 2015, Webster et al. 2009, 2014, 2015) ou encore pour les gaz nobles (Paonita 2005, Iacono-Marziano et al. 2010, Carroll 2017, Leroy et al. 2019).

On observe une diminution de la solubilité entre 1.5 et 2 GPa pour les échantillons NH 34-X (tableau 3.1, figure 3.4). Cette diminution n'est pas marquée pour les échantillons ISG 34-X (figure 3.4). Les données de Leroy et al. 2019 montrent que le partitionnement de l'iode entre la phase fluide et liquide tend à augmenter à partir de 1.5 GPa, ce qui correspondrait à une baisse de la solubilité en iode des liquides haplogranitiques au-delà d'1.5 GPa. Cette chute de solubilité s'observe donc essentiellement dans des échantillons dont la polymérisation de la structure est sensible à l'effet de pression. En effet, le verre ISG est particulièrement polymérisé, et la pression n'induit que peu d'effets sur sa structure au contraire de la composition NH (ce point sera présenté dans le chapitre 4), et des compositions présentées par Leroy et al. 2019 (l'eau contenue dans ces verres tend à les dépolymériser).

La baisse de la solubilité en iode observée au-delà de 1.5 GPa pourrait être liée au volume de l'iode sous sa forme anionique, ou sous sa forme iodate. La diminution de la solubilité avec la pression a été observée pour les gaz nobles (Schmidt & Keppler 2002, Sarda & Guillot 2005). La chute de la solubilité du Xenon dans les liquides silicatés par exemple (rayon atomique de 108 pm) s'amorce à ~7 GPa (Schmidt & Keppler 2002).

Les mécanismes de solubilisation des gaz rares et des halogènes sont différents : les gaz rares n'interagissent avec le liquide que par des interactions de Van der Waals, la solubilité d'un gaz rare dans un liquide est donc principalement liée à son rayon atomique, voir Shelby 1976, Iacono-Marziano et al. 2010). L'iode présente une charge faible au regard de son rayon ionique (220 pm) si l'on considère sa forme I<sup>-</sup>. Il est plausible que l'iode présente un comportement analogue aux gaz rares. Des données supplémentaires à plus haute pression sont nécessaires pour éclaircir ce point.

Le rôle de la température sur la solubilité de l'iode est négligeable dans l'intervalle de température considérée. Par exemple, l'échantillon ISG 12 a été synthétisé à 1 GPa et 1300°C, il contient 1 mol % d'iode. À la même pression, et pour des températures de 1400°C et 1500°C, les échantillons ISG 22-1 et ISG 32-1 contiennent 1.0 et 1.2 mol % d'iode respectivement, pour des charges initiales très proches (tableau 3.1). De même, ISG 13 et ISG 33-1 ont été synthétisés à 1.5 GPa, pour des températures de 1300 et 1500°C (tableau 3.1) ; les teneurs en iode atteintes sont toutes deux de 0.9 mol %, pour des charges initiales relativement proches (figure 3.4). Pour cette raison, la plupart des expériences ont été réalisées à 1400°C par la suite, notamment les expériences sur NH. Les expériences sur TY ont été réalisées à 1500°C, car c'est une composition sans bore et très riche en silice, donc difficile à fondre (tableau 3.1).

Tableau 3.1 : Résultats des analyses chimiques par SEM-EDS des verres dopés en iode synthétisés dans le cadre de cette étude.

Échantillon	T °C	P GPa	Durée h	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	ZrO <sub>2</sub>	Total majeurs	I mesuré	I chargé	Incorporation <sup>d</sup>
				mol %									%
ISG <sup>a</sup>	-	-	-	60.2	3.8	16	5.7	12.6	1.7	100	-	-	-
ISG 11	1300	0.5	2	59.5 (1.1)	4.1 (0.2)	15.3 (1.6)	5.7 (0.1)	13.3 (0.3)	1.8 (0.2)	99.7 (1.6)	0.4 (0.1)	0.5	80
ISG 12	1300	1	2	59.3 (1.4)	4.0 (0.2)	15.7 (2.3)	5.6 (0.1)	12.6 (0.3)	1.8 (0.2)	99.0 (2.3)	1.0 (0.3)	2.1	48
ISG 13	1300	1.5	2	59.0 (1.6)	4.1 (0.2)	15.8 (2.4)	5.5 (0.2)	12.9 (0.3)	1.8 (0.2)	99.1 (2.4)	0.9 (0.2)	2.8	32
ISG 21-1	1400	0.5	3	60.8 (1.1)	4.1 (0.2)	13.7 (1.9)	5.8 (0.1)	12.8 (0.3)	1.8 (0.2)	99.0 (1.9)	0.9 (0.1)	2.2	41
ISG 21-2	1400	0.5	3	60.7 (0.7)	3.8 (0.1)	14.8 (1.1)	5.9 (0.1)	12.3 (0.1)	1.7 (0.1)	99.2 (1.1)	0.7 (0.2)	1.2	58
ISG 21-3	1400	0.5	3	63.6 (0.9)	3.5 (0.5)	15.3 (2.6)	4.7 (0.3)	10.6 (0.7)	1.5 (0.2)	99.2 (2.6)	0.8 (0.1)	1.7	47
ISG 21-4	1400	0.5	4.5	60.2 (0.2)	3.8 (0.1)	15.7 (0.7)	5.7 (0.1)	11.8 (0.1)	1.7 (0.1)	98.9 (0.7)	1.1 (0.3)	5.9	19
ISG 22-1	1400	1	1	59.2 (0.8)	3.9 (0.1)	16.1 (1.3)	5.1 (0.3)	12.9 (0.3)	1.8 (0.1)	99.0 (2.5)	1.0 (0.1)	2.6	38
ISG 22-2	1400	1	4	60.8 (0.9)	3.8 (0.2)	16.1 (1.3)	5.1 (0.1)	11.3 (0.2)	1.7 (0.1)	98.8 (2.1)	1.2 (0.2)	5.3	22
ISG 23	1400	1.5	1	59.9 (0.8)	3.7 (0.1)	16.0 (0.2)	5.5 (0.1)	11.9 (0.3)	1.7 (0.1)	98.7 (1.2)	1.3 (0.1)	4.2	33
ISG 31	1500	0.5	4	63.7 (0.3)	4.0 (0.1)	16.2 (2.3)	6.0 (0.1)	7.4 (0.2)	1.8 (0.2)	99.2 (2.5)	0.8 (0.1)	17.9	4
ISG 32-1	1500	1	3	61.3 (0.4)	4.2 (0.1)	12.7 (0.7)	5.7 (0.1)	13.0 (0.2)	1.8 (0.1)	98.7 (0.7)	1.2 (0.2)	2.4	50
ISG 32-2	1500	1	4	63.0 (1.0)	4.0 (0.2)	15.4 (2.1)	6.0 (0.2)	8.9 (0.2)	1.8 (0.2)	99.1 (3.3)	0.9 (0.2)	15.6	6
ISG 33-1	1500	1.5	2	58.9 (1.7)	4.0 (0.2)	16.9 (2.3)	5.5 (0.1)	12.0 (1.3)	1.8 (0.3)	99.1 (2.3)	0.9 (0.2)	2	45
ISG 33-2	1500	1.5	4	61.3 (1.2)	3.9 (0.1)	16.5 (1.2)	5.8 (0.1)	9.8 (0.2)	1.8 (0.1)	99.1 (2.2)	0.9 (0.1)	15.6	6
ISG 34-1	1500	2	4	60.0 (0.7)	3.8 (0.1)	14.6 (0.9)	5.8 (0.1)	12.2 (0.2)	1.7 (0.1)	98.2 (0.9)	1.8 (0.1)	4.7	38
ISG 34-2	1500	2	4	61.8 (0.7)	3.9 (0.1)	15.3 (0.9)	5.8 (0.1)	9.6 (0.1)	1.8 (0.1)	98.1 (0.7)	1.9 (0.2)	14.7	13
NH <sup>b</sup>	-	-	-	43.1 (0.1)	9.5 (0.9)	15.1 (0.1)	8.0 (0.1)	24.2 (0.2)	-	100.0 (1.4)	-	-	-
NH 21-2	1400	0.5	3	43.0 (0.9)	9.2 (0.3)	15.1 (1.8)	8.2 (0.1)	22.8 (0.5)	-	98.3 (1.8)	1.7 (0.1)	3.2	53
NH 22-1	1400	1	3	43.7 (0.4)	8.9 (0.1)	15.0 (0.8)	8.2 (0.1)	23.1 (1.0)	-	98.9 (0.8)	1.0 (0.1)	2	50
NH 22-2	1400	1	3	43.9 (0.5)	9.0 (0.1)	14.8 (1.2)	8.3 (0.1)	21.9 (1.2)	-	97.9 (1.2)	2.0 (0.3)	4.1	49
NH 23-1	1400	1.5	3	42.8 (1.2)	8.7 (0.2)	15.3 (2.3)	8.1 (0.2)	21.1 (1.6)	-	98.0 (2.3)	1.9 (0.3)	3.1	61
NH 23-2	1400	1.5	3	41.2 (1.0)	8.4 (0.2)	15.6 (2.2)	7.9 (0.2)	22.5 (0.7)	-	97.6 (2.2)	2.5 (0.2)	5.9	42
NH 34-1	1500	2	4	44.0 (0.5)	10.2 (0.4)	14.8 (1.0)	8.2 (0.2)	21.6 (0.2)	-	97.8 (1.0)	2.2 (0.2)	4.4	50
NH 34-2	1500	2	3	42.5 (0.8)	9.7 (0.3)	13.4 (1.6)	7.7 (0.2)	24.4 (0.5)	-	97.7 (1.6)	2.4 (0.1)	11.4	21
NH 34-3	1500	2	3	43.0 (0.4)	10.2 (0.4)	14.7 (0.9)	7.7 (0.2)	22.4 (0.2)	-	98.1 (1.7)	1.9 (0.2)	7.3	26
TY	-	-	-	68.9 (1.5)	13.0 (0.6)	-	5.2 (0.3)	12.9 (0.3)	-	100.0 (2.3)	-	-	-
TY 31	1500	0.5	4.5	69.7 (1.3)	12.9 (0.6)	-	5.2 (1.0)	11.9 (0.7)	-	99.7 (2.7)	0.3 (0.2)	5.4	6
TY 32	1500	1	4.5	70.6 (4.3)	12.5 (1.7)	-	5.2 (0.5)	11.3 (1.0)	-	99.6 (3.8)	0.5 (0.2)	6.0	8
TY 33	1500	1.5	4.5	69.3 (1.8)	12.7 (0.5)	-	5.4 (0.1)	12.1 (0.3)	-	99.5 (2.8)	0.5 (0.2)	6.0	8
TY 34	1500	2	4.5	69.6 (2.9)	12.6 (1.3)	-	5.6 (0.2)	11.9 (0.9)	-	99.7 (5.0)	0.4 (0.1)	16.0	3
SON68 <sup>c</sup>	-	-	-	53.7 (1.2)	3.4 (0.1)	14.3 (0.3)	5.1 (0.1)	11.3 (0.3)	0.6 (0.2)	89.1 (2.2) <sup>e</sup>	-	-	-
SON68 22 <sup>c</sup>	1400	1	4	50.3 (0.8)	3.2 (0.1)	12.9 (0.6)	4.8 (0.1)	10.3 (0.2)	0.6 (0.1)	87.9 (1.3) <sup>e</sup>	0.6 (0.1)	3.6	17

<sup>a</sup> La composition ISG sert de référence pour les analyses SEM-EDS, la composition présentée est la composition théorique (Gin et al. 2013).

<sup>b</sup> La composition NH de départ a été déterminée par ICP-OES (voir Jolivet et al. 2019).

<sup>c</sup> La composition SON68 originale a servi de référence pour l'analyse de SON68 22. Cette composition comprend des éléments qui ont été quantifiés, mais ne sont pas présentés dans le tableau, le total des majeurs est donc différent de 100%.

<sup>d</sup> Ratio entre l'iode chargé initialement et l'iode mesuré dans la capsule.

<sup>e</sup> Le premier chiffre de la nomenclature correspond à la température de synthèse (1=1300°C, 2=1400°C, 3=1500°C), le second chiffre à la pression.

Tableau 3.1 (suite)

Échantillon	P	T	Durée	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO / BaO <sup>a</sup>	Na <sub>2</sub> O	Total majeurs	I mesuré	I chargé	Incorporation
	GPa	°C		h	mol. %							
C35N0-0 <sup>b</sup>	-	1200	4	32.4 (0.3)	4.9 (0.1)	29.1 (1.8)	33.6 (0.3)	-	100 (1.1)	-	-	-
C35N0-1 <sup>b</sup>	1.5	1400	4	31.8 (0.5)	4.9 (0.1)	29.2 (1.1)	32.5 (0.5)	-	98.4 (1.9)	1.6 (0.2)	13.4	12
C35N0-2 <sup>b</sup>	1.5	1400	4	32.0 (0.7)	5.2 (0.2)	23.8 (1.3)	36.9 (0.7)	-	97.9 (0.6)	2.0 (0.2)	12.6	16
C30N5-0	-	1200	4	31.7 (1.1)	5.2 (0.4)	29.7 (0.7)	28.4 (0.9)	5 (0.1)	100 (1.8)	-	-	-
C30N5-1	1.5	1400	4	32.1 (0.5)	5.0 (0.1)	29.9 (1.5)	27.7 (0.5)	4.7 (0.1)	99.4 (1.0)	0.7 (0.1)	13.3	5
C30N5-2	1.5	1400	4	31.2 (1.2)	5.2 (0.3)	27.3 (0.2)	29.3 (0.9)	4.8 (0.2)	97.8 (2.8)	2.2 (0.2)	13.1	17
C20N15-0	-	1200	4	33.9 (0.6)	5.0 (0.2)	29.0 (1.1)	17.9 (0.2)	14.3 (0.3)	100.1 (1.7)	-	-	-
C20N15-1	1.5	1400	4	33.5 (0.4)	4.8 (0.1)	30.0 (1.0)	17.4 (0.3)	13.4 (0.2)	99.1 (1.4)	0.9 (0.1)	12.9	7
C20N15-2	1.5	1400	4	31.6 (0.5)	5.1 (0.1)	26.9 (1.2)	15.3 (0.3)	14.9 (0.2)	93.8 (2.1)	4.7 (0.3)	12.6	37
C20N15-2'	1.5	1400	4	32.0 (0.5)	4.8 (0.2)	28.6 (1.2)	16.1 (0.3)	14.1 (0.2)	95.6 (2.1)	4.4 (0.2)	12.1	36
C10N25-0	-	1200	4	32.9 (0.7)	4.9 (0.2)	29.6 (1.3)	8.9 (0.2)	23.6 (0.5)	99.9 (2.0)	-	-	-
C10N25-1	1.5	1400	4	31.6 (0.4)	5.1 (0.1)	31.1 (1.6)	8.8 (0.1)	21.5 (0.2)	98.1 (1.6)	1.9 (0.1)	13.5	14
C10N25-2	1.5	1400	4	31.6 (0.4)	5.4 (0.1)	28.4 (1.0)	11.5 (0.2)	17.5 (0.1)	94.4 (1.5)	4.2 (0.2)	12.9	33
CON35-0	-	1200	4	31.5 (0.4)	5.3 (0.1)	30.7 (0.7)	-	32.5 (0.4)	100 (1.1)	-	-	-
CON35-1	1.5	1400	4	32.5 (0.2)	5.2 (0.1)	28.0 (1.6)	-	30.4 (0.3)	96.1 (1.8)	3.1 (0.3)	12.4	32
CON35-2	1.5	1400	4	31.6 (0.2)	5.3 (0.1)	29.9 (2.3)	-	28.9 (0.3)	95.7 (2.2)	4.4 (0.3)	13.4	33
B35N0-0	-	1200	4	34.8 (0.3)	5.1 (0.2)	21.3 (2.0)	38.9 (0.5)	-	100.0 (1.0)	-	-	-
B35N0-1	1.5	1400	4	34.0 (0.5)	4.7 (0.2)	21.8 (2.0)	36.6 (1.2)	-	97.1 (2.0)	2.8 (0.2)	16.8	17
B20N15-0	-	1200	4	34.3 (0.2)	5.3 (0.0)	24.7 (1.1)	21.5 (0.4)	14.2 (0.1)	100.0 (0.6)	-	-	-
B20N15-1	1.5	1400	4	35.7 (0.8)	5.4 (0.2)	21.7 (1.2)	22.4 (1.3)	12.8 (0.3)	98.0 (2.7)	2.0 (0.2)	15.5	13

<sup>a</sup> Le cation alcalino-terreux est le Ca pour la série des CN, et le Ba pour la série des BN.

<sup>b</sup> Les échantillons CN-0 sont des échantillons témoins, synthétisés à P atm. Les CN-1 sont ceux dont la charge initiale est de l'iode sous forme I<sub>2</sub>. Enfin les CN-2 sont ceux dont la charge initiale d'iode est sous forme I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**La solubilité de l'iode dans les verres borosilicatés augmente avec la pression.**

**La solubilité de l'iode entre 0.5 et 2 GPa est de l'ordre de 0.4 mol % pour les compositions aluminosilicatées, 1 mol.% pour le simulant de verre nucléaire polymérisé ISG, et 2 mol % pour le simulant de verre nucléaire dépolymérisé NH.**

**La température n'a pas d'effet significatif sur la solubilité de l'iode dans cette gamme de pression (0.5-2 GPa) et de compositions.**

### 3.2.2 Influence de la composition sur la solubilité de l'iode dans les matrices vitreuses

La composition chimique impacte fortement la solubilité en iode (tableau 3.1, figure 3.4). Les verres aluminosilicatés comme TY, ou ceux étudiés par Bureau et al. 2016 et Leroy et al. 2020, n'incorporent que peu d'iode. La teneur en iode ne dépasse pas 0.5 mol % quelle que soit la pression (tableau 3.1). Cette teneur en iode est proche de celles atteintes pour des verres de composition haplogranitique et basaltique (0.4 mol %, Bureau et al. 2016). La composition du verre TY est inspirée de celle d'ISG, mais sans bore. Ce dernier solubilise plus d'iode que la composition TY, quelle que soit la pression (tableau 3.1). Par exemple, TY 32 contient 0.5 mol % d'iode, tandis qu'ISG 32-1 en contient 1.2 mol %, soit plus du double. L'importance de la teneur en  $B_2O_3$  pour la solubilisation de l'iode avait déjà été mise en évidence par les travaux de Grousset 2016, et repris par Cicconi et al. 2020. La figure 3.5 présente les données haute pression de Bureau et al. 2016, Leroy et al. 2019, et Grousset 2016 conjointement aux synthèses de cette étude. On voit que les compositions aluminosilicatées sont peu performantes pour incorporer de l'iode, en comparaison des compositions borosilicatées. La teneur en  $B_2O_3$  tend à augmenter la solubilité de l'iode dans les verres borosilicatés, ce qui a été mis en évidence par Grousset 2016, et est encore ici validé par les points expérimentaux de cette étude.

Dans les verres borosilicatés (ISG, SON68, NH, CN et BN) la solubilité de l'iode augmente avec le paramètre  $R^*$  ( $R^*=(Na_2O-Al_2O_3)/B_2O_3$ , modifié d'après le R du modèle de Dell et al. 1983). Les verres atteignant les teneurs en iode les plus élevées sont ceux dont le  $R^*$  est le plus élevé. Ainsi le verre NH ( $R^*=0.97$ , figures 3.4 et 3.5) incorpore plus d'iode que le verre ISG ( $R^*=0.55$ ) pour une même pression, et pour une teneur en  $B_2O_3$  relativement proche (16 mol % pour ISG contre 15.1 mol % pour NH, figure 3.5, tableau 3.1). À 1.5 GPa par exemple, les échantillons NH 23-1 et 2 incorporent 1.9 et 2.5 mol % d'iode, contre 1.3 mol % pour ISG 23, alors que les teneurs en iodes initiales sont proches (3.1, 5.9 et 4.2 mol % respectivement).

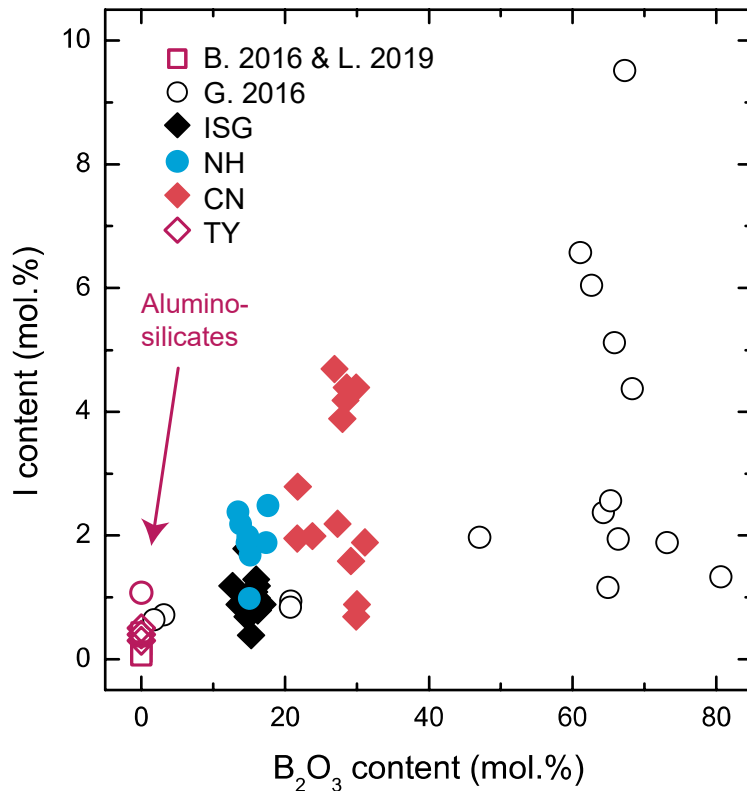


Figure 3.5 : Évolution des teneurs en iode dans les verres sous pression en fonction de la teneur en bore. Les erreurs sont plus petites que les symboles. Les synthèses aluminosilicatées de Bureau et al. 2016 et Leroy et al. 2019 sont représentées par des carrés mauves. Les points de Grousset 2016 représentent des verres simples dans le système  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O})$  pour lesquels le  $\text{SiO}_2$  est substitué par le  $\text{B}_2\text{O}_3$ . La teneur en iode est grandement influencée par la teneur en  $\text{B}_2\text{O}_3$  du verre.

L'influence du  $R^*$  avait été suggérée par Grousset 2016, qui faisait essentiellement varier le paramètre  $K$  entre ses échantillons ( $K=\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ ). L'importance du paramètre  $R^*$  dans la solubilité de l'iode souligne l'importance conjointe du bore et des cations compensateurs de charges comme le sodium. La figure 3.6 présente la teneur en iode en fonction de la teneur en cations non formateurs de réseau. Les données de Riley et al. 2014 et McKeown et al. 2015 pour des verres synthétisés à une atmosphère couvrent des teneurs en Ca et Na similaires aux verres ISG et NH.

Au-delà de l'effet de pression, qui est visible sur la figure 3.6, la solubilité de l'iode augmente avec la teneur en cations non formateurs de réseau comme le  $\text{Na}^+$  et le  $\text{Ca}^{2+}$ . Par exemple, les expériences de Riley et al. 2014 et McKeown et al. 2015 à 1 atm forment un profil de 0.04 mol % d'iode pour la teneur en  $\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO}$  la plus basse ( $\sim 13.7$  mol %) jusqu'à 0.66 mol % d'iode pour la teneur en  $\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO}$  la plus élevée ( $\sim 28.4$  mol %). Sur les données de cette étude (tableau 3.1) l'évolution de la solubilité est très marquée entre la composition ISG ( $\sim 18.3$  mol %  $\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO}$ ) et NH ( $\sim 32.2$  mol %  $\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO}$ ), et ce quel que soit la pression. Une moyenne sur les points ISG à 0.5 GPa donne une solubilité en iode de  $\sim 0.8$  mol %, contre 1.7 mol % pour NH (figure 3.6). Il en est de même à 1 GPa ( $\sim 1.1$  mol % pour ISG vs  $\sim 2$  mol % pour NH) et 1.5 GPa ( $\sim 1.3$  mol % pour ISG vs  $\sim 2.2$  mol % pour NH). L'écart est moins marqué à 2 GPa, mais reste significatif ( $\sim 1.8$  mol % pour ISG vs  $\sim 2.2$  mol % pour NH).

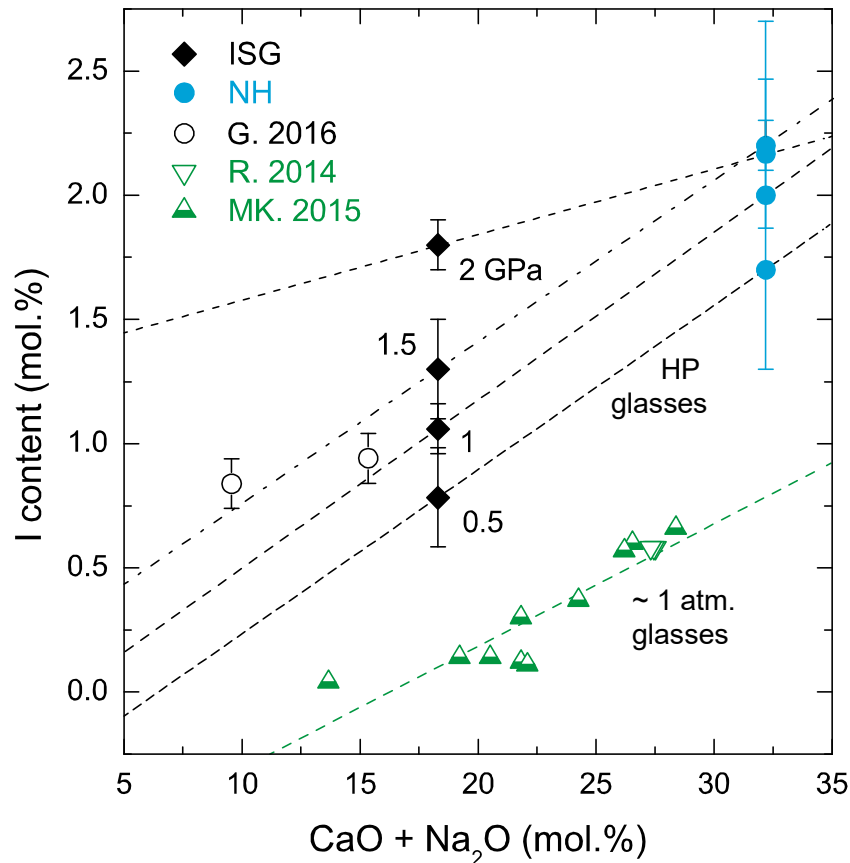


Figure 3.6 : Teneur en iode en fonction de la teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{CaO}$ . Les points de cette étude sont des moyennes des points pour les différentes pressions testées. Les données à une atmosphère proviennent de Riley et al. 2014 et McKeown et al. 2015. Pour ces deux études, le  $\text{Li}_2\text{O}$  et le  $\text{K}_2\text{O}$  ont été comptabilisés comme du  $\text{Na}_2\text{O}$  pour le calcul du  $\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}$ . Les points de Grousset 2016 sont ceux dont le R et le K sont proches de ceux des compositions de cette étude (ISG et NH), ils ont été synthétisés à 150 MPa. L'augmentation de la teneur en iode est linéaire avec la teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{CaO}$ . L'effet de pression est également visible sur la teneur en iode. L'addition de pression montre clairement une augmentation de la solubilité de l'iode pour des verres similaires. Passer de pression atmosphérique à 0.5 GPa permet d'augmenter la teneur en iode de  $\sim 0.2$  à  $\sim 0.7$  mol % pour des teneurs en Ca et Na proches de celles du verre ISG, et de  $\sim 0.5$  à  $\sim 1.6$  mol % pour des compositions similaires à NH (figure 3.5). La teneur en iode augmente de  $\sim 0.25$  mol % pour une augmentation de 0.5 GPa de pression, jusqu'à 1.5 GPa.

**La solubilité de l'iode dans les verres est fortement dépendante de la teneur en bore. La solubilité de l'iode dans les aluminosilicates est très faible ( $<0.5$  mol %), tandis qu'elle atteint 2.5 mol % dans les verres nucléaires dépolymérisés, et jusqu'à  $\sim 9.5$  mol % dans des verres très riches en bore ( $\sim 75$  mol %  $\text{B}_2\text{O}_3$ ).**

**La solubilité de l'iode à une pression donnée augmente également avec la teneur en cations non formateurs de réseau (Na & Ca).**



### 3.2.3 Effet du rapport entre alcalin et alcalino-terreux

La substitution d'un alcalin par un alcalino-terreux conduit à une non-linéarité des propriétés dynamiques des verres (appelé Mixed Alkali-Effect, MAE, Day 1976). Le MAE semble être un paramètre qui influence la solubilité en iode de manière non linéaire (figure 3.7).

Les analyses chimiques des échantillons CN et BN sont reportées dans le tableau 3.1. Les données de solubilité en fonction de la substitution d'un alcalin pour un alcalino-terreux ( $\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Na})$  ou  $\text{Ba}/(\text{Ba}+\text{Na})$  en mol %) sont présentées dans la figure 3.7. Les teneurs en iode pour ces verres s'étendent de 0.7 à 4.7 mol.%. Les teneurs sont fortement influencées par la forme de l'iode chargé, en plus de la composition du verre initial. Ce point sera discuté dans la partie suivante.

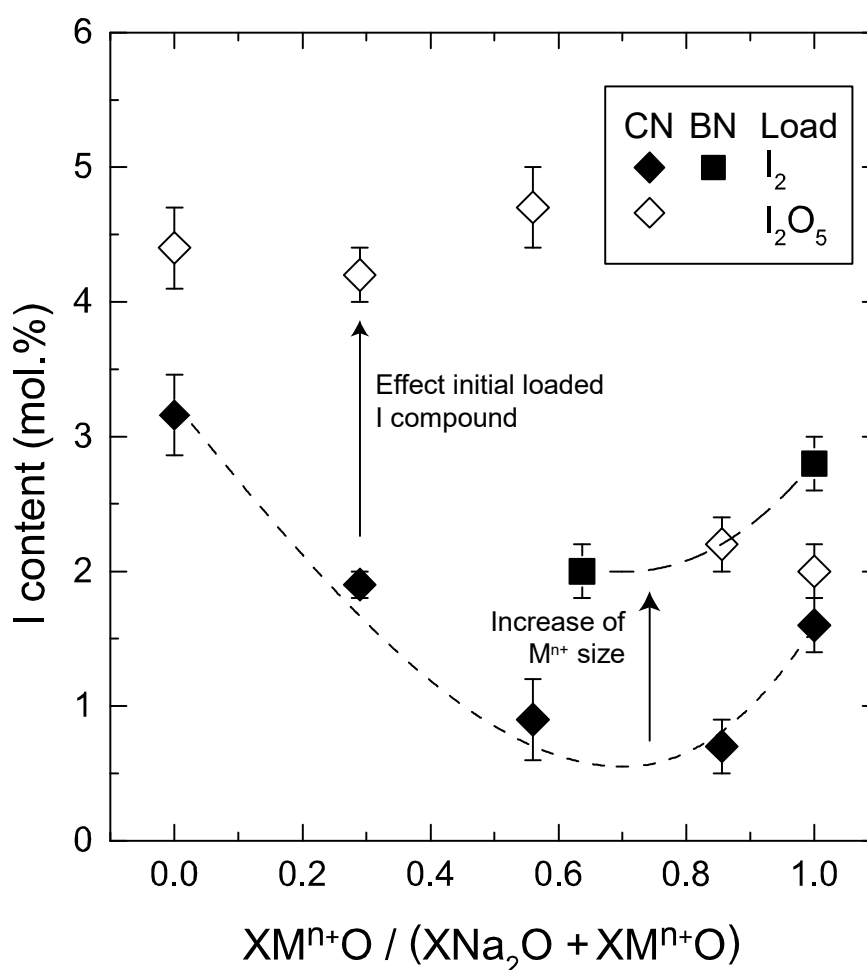


Figure 3.7 : Effets de la substitution d'un alcalin pour un alcalino-terreux dans la composition initiale) sur la solubilité de l'iode. La solubilité de l'iode n'est pas linéaire avec la substitution (tendance en pointillés). Les pôles purs sont les plus riches en iode. Le changement de cation alcalino-terreux (Ca vs Ba) influe également sur la capacité du verre à incorporer de l'iode. Le profil BN (carrés noirs) pourrait suivre la même tendance que le profil CN (diamants noirs), avec un offset de plus d'1 mol.%. La forme de l'iode chargé (I<sub>2</sub> ou I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) change drastiquement la quantité d'iode incorporée, mais aussi la forme du profil.

La teneur en iode en fonction du  $XM^{n+}$  (figure 3.7) évolue de manière non linéaire, quelle que soit la source d'iode utilisée. Les pôles purs C35N0-1 et C0N35-1 atteignent des teneurs d'iode de 1.6 et 3.1 mol % respectivement (tableau 3.1). Les verres contenant ces deux cations, comme C30N5-1 ou C20N15-1, ne contiennent que 0.7 et 0.9 mol % d'iode. Avec C10N25-1 à 1.9 mol % d'iode, les points forment une évolution parabolique. Les échantillons CN-2 ne suivent pas une forme parabolique avec le  $XM^{n+}$  (figure 3.7). La tendance formée par ces points est plus linéaire que celle des points CN-1, avec une augmentation de la teneur en iode de 2 mol.% pour C35N0-2 à 4.4 mol % pour C0N35-2 (tableau 3.1). L'évolution non linéaire dans la teneur en iode en fonction du  $XM^{n+}$  montre que le mécanisme d'incorporation de l'iode est influencé par le mix entre alcalin et alcalino-terreux.

Deux alcalino-terreux ont été testés : le calcium et le barium. Les verres dont l'alcalino-terreux est le Ba (BN) incorporent plus d'iode dans leur structure que les verres contenant du calcium. L'échantillon sans sodium B35N0-1 contient 2.8 mol % d'iode, contre 1.6 mol % pour son homologue C35N0-1 (tableau 3.1, figure 3.7). De même, l'échantillon B20N15-1 contient 2.0 mol % d'iode, contre 0.9 mol % pour C20N15-1. Ces points suggèrent que la solubilité de l'iode en fonction du  $XM^{n+}$  (figure 3.7) pour les BN suit la même tendance que pour les CN. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que le rayon ionique du Ba est sensiblement plus grand que celui du Ca (135 pm contre 100 pm). L'aisance à incorporer de l'iode dans une structure dépend donc de la taille des cations qui l'entourent. Cette conclusion a été observée pour l'incorporation d'iode dans des apatites, pour lesquelles la substitution du Ca par du Pb, et du P par du V (voir Riley et al. 2016).

Les verres chargés avec de l'iode sous forme  $I_2O_5$  (série CN-2 uniquement) incorporent jusqu'à ~4 mol % d'iode de plus que les verres chargés avec du  $I_2$  (tableau 3.1, figure 3.7). Aux pôles purs (C35N0 et C0N35), les verres chargés en  $I_2O_5$  incorporent ~0.5 mol % d'iode de plus que les verres chargés en  $I_2$ , ce qui est supérieur à l'erreur sur ces mesures (de l'ordre de 0.2 mol %). La différence s'accroît pour les échantillons comportant à la fois du Na et du Ca. Par exemple les échantillons C30N5-1 et 2 contiennent 0.7 et 2.2 mol % d'iode respectivement, soit plus de 1.5 mol % d'écart (tableau 3.1, figure 3.7). L'écart s'accroît pour les C20N15, avec 0.9 et 4.7 mol.% d'iode, soit 3.8 mol % de différence.

Cela contraste fortement avec les résultats de Grousset 2016, qui suggéraient que la forme initiale de l'iode n'avait pas d'effet significatif sur la teneur en iode finale dans le verre. Toutefois, les charges initiales de Grousset 2016 comprenaient de l'iode sous forme d'iodure, d' $I_2$  ou d'iodate, tandis que les produits utilisés ici sont de l' $I_2$  et de l' $I_2O_5$ . L' $I_2O_5$  augmente fortement la fugacité de l'oxygène dans le système, de facto les conditions redox de ces expériences sont particulièrement oxydantes. La composition et les conditions redox imposées par une charge initiale d' $I_2$  ou de  $I_2O_5$  sont différentes, et vont induire des spéciations et des environnements différents pour l'iode incorporé. Le rôle de l'oxygène sur la solubilité et la spéciation de l'iode sont discutés dans la partie suivante.

**La solubilité de l'iode dans un verre n'est pas linéaire avec la substitution du sodium par du calcium.**

**La solubilité de l'iode est plus importante au pôle purement sodique qu'au pôle purement calcique.**

**La substitution du calcium par un cation plus gros, le barium, augmente la solubilité de l'iode.**

**La température n'a pas d'effet significatif sur la solubilité de l'iode dans cette gamme de pression (0.5-2 GPa) et de compositions.**

### 3.3 Incorporation de l'iode dans les verres à l'échelle microscopique

#### 3.3.1 Spéciation de l'iode dans les verres nucléaires simplifiés

La spéciation de l'iode dans les verres a été déterminée par spectroscopie XPS. Des spectres d'iode dans des verres et dans des composés cristallins sont présentés dans la figure 3.8. Seul le pic 3d<sub>5/2</sub> (de ~615 à ~622 eV) est exploité, pour la clarté et parce que le pic 3d<sub>3/2</sub> (~627 eV à ~633 eV) est moins intense. Le pied du pic 3d<sub>3/2</sub> est visible sur la figure 3.9 au voisinage de 630 eV. Les composés cristallins servent de référence pour les différents états d'oxydation que peut prendre l'iode. L'iode est sous sa forme iodure (I<sup>-</sup>) dans le NaI, et iodate (I<sup>+5</sup>) dans l'iodate de sodium et l'iodate de calcium. Ainsi les iodures (représentés par NaI) forment un pic à ~619 eV (Tojo et al. 2008, Marinoiu et al. 2017, Xiang et al. 2018), les iodates (représentés par NaIO<sub>3</sub> et Ca(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) forment un pic à ~624 eV, et l'iode à l'état I<sup>0</sup> se situe vers 621 eV (Moulder et al. 1992, figure 3.9).

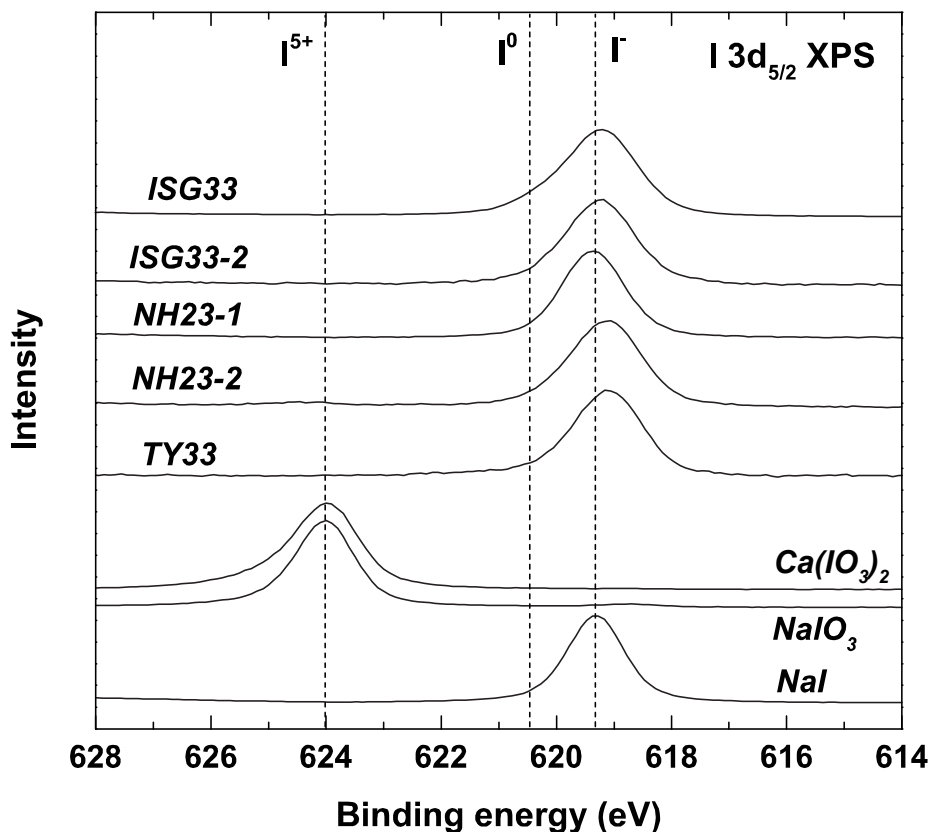


Figure 3.8 : Spectres XPS dans la région d'énergie 3d<sub>5/2</sub> de l'iode dans des verres. Les compositions et les teneurs des échantillons présentés ici sont données dans le tableau 3.1. Des spectres d'échantillons cristallins sont présentés pour comparaison. Le pic à ~624 eV est attribué à l'iode dans son état redox +5, tandis que le pic situé à ~619 eV correspond à la forme I<sup>-</sup>. Il n'est pas possible d'obtenir un spectre de référence pour de l'I<sub>2</sub> à cause de sa volatilité, l'iode sous sa forme I<sub>0</sub> est situé aux alentours de 621 eV.

Tableau 3.2 : Résultats des simulations de spectres XPS. Spéciation de l'iode dans les verres. Les compositions complètes sont données dans le tableau 3.1. Des spectres pour les verres nucléaires sont présentés dans la figure 3.8, des simulations sont présentées dans la figure 3.9.

Sample name	Pressure Gpa	Temperature °C	I input	I meas.	XCa <sup>a</sup>	I <sup>-</sup>	I <sup>0</sup>	I <sup>5+</sup>	
			mol. %			%			
	ISG 22-2	1.0	1400.0	5.3	1.2	0.31	100.0	0.0	0.0
	ISG 31-1	0.5	1500.0	17.9	0.8	0.45	100.0	0.0	0.0
	ISG 32-2	1.0	1500.0	15.6	0.9	0.40	83.4	16.6	0.0
Simplified Nuclear Waste Glasses	ISG 33-2	1.5	1500.0	15.6	0.9	0.37	96.7	3.3	0.0
	NH 22-1	1.0	1400.0	2.0	1.0	0.26	91.3	8.7	0.0
	NH 23-1	1.5	1400.0	3.1	1.9	0.28	100.0	0.0	0.0
	NH 23-2	1.5	1400.0	5.9	2.5	0.26	97.0	0.0	3.0
	TY 32	1.0	1500.0	6.0	0.5	0.32	97.6	2.4	0.0
	TY 33	1.5	1500.0	6.0	0.5	0.31	95.9	4.1	0.0
		C35N0-1	1.5	1400.0	13.4	1.6	1.00	93.9	6.1
CN-1	C30N5-1	1.5	1400.0	13.3	0.7	0.85	86.4	13.6	0.0
	C20N15-1	1.5	1400.0	12.9	0.9	0.56	94.1	5.9	0.0
I <sub>2</sub> loaded	C10N25-1	1.5	1400.0	13.5	1.9	0.29	85.2	14.8	0.0
	C0N35-1	1.5	1400.0	12.4	3.1	0.00	96.0	0.0	4.0
	C35N0-2	1.5	1400.0	12.6	2.0	1.00	28.8	12.7	58.6
CN-2	C30N5-2	1.5	1400.0	13.1	2.2	0.86	14.5	0.0	85.5
	C20N15-2	1.5	1400.0	12.6	4.7	0.51	9.2	8.2	82.5
I <sub>2</sub> O <sub>5</sub> loaded	C10N25-2	1.5	1400.0	12.9	4.2	0.40	9.9	8.2	81.9
	C0N35-2	1.5	1400.0	13.4	4.4	0.00	21.5	1.3	77.2

<sup>a</sup> XCa représente ici la fraction molaire de Ca sur la somme des fractions molaires du Ca et du Na données dans le tableau 3.1.

Tous les échantillons ISG, NH et TY (tableau 3.1), chargés initialement en iode sous sa forme I<sub>2</sub>, ne présentent qu'un seul pic à ~619.2 eV, correspondant à l'espèce I<sup>-</sup> (figure 3.8). Seul l'échantillon NH 23-2 présente un très faible pic à 624.4 eV, qui suggère la présence d'iode sous forme I<sup>5+</sup> dans cet échantillon. Pour certains échantillons, le pic des iodures est légèrement asymétrique vers les énergies hautes (ex : ISG 33-1, NH 23-1, figure 3.8). Cette asymétrie est interprétée comme étant une contribution de l'iode à l'état d'oxydation I<sup>0</sup>, et donc à de l'iode sous forme I<sub>2</sub> (Moulder et al. 1992). Il est peu probable que le I<sub>2</sub> ainsi observé provienne d'inclusions résultantes de la phase I<sub>2</sub> fluide à haute pression, car la méthode XPS ne sonde qu'une surface fine de l'échantillon (~10nm), et du I<sub>2</sub> en inclusion s'évaporerait sous le vide poussé de l'appareil. Il est donc plus vraisemblable que de l'iode sous forme I<sub>2</sub> soit dissout en très faibles quantités dans la structure du verre. Cela pourrait également justifier la coloration jaunâtre, orangeâtre, voire marron de certains échantillons comme les TY, ou bien les ISG 33-1 et 2.

Les résultats des simulations du pic 3d5/2 pour les verres nucléaires simplifiés et les verres CN sont présentés dans le tableau 3.2. Les simulations montrent que l'I<sub>2</sub> est une espèce présente dans la plupart des verres, particulièrement dans les verres dont la charge d'iode initiale était élevée (ISG 32-2 & ISG 33-2), la composition aluminosilicatée TY (TY 32 & TY 33), ainsi que dans les verres CN (les résultats de ceux-ci seront plus amplement discutés dans la partie suivante). Parmi les simulants de verres nucléaires, seul l'échantillon NH 23-2 contient l'espèce I<sup>5+</sup>, à hauteur de 3% de l'iode total (tableau 3.2).

L'espèce  $I^-$  est largement majoritaire dans les simulants de verres nucléaires (figure 3.8, tableau 3.2), avec une proportion généralement supérieure à 90%, accompagnée de quelques pourcents de l'espèce  $I^0$ . Les échantillons ISG 22-2, ISG 31-1, et NH 23-1 ne contiennent que l'espèce  $I^-$ . Les échantillons ISG 33-2, NH 23-2, TY 32 et TY 33 contiennent  $\sim 97\%$  d'iode sous sa forme  $I^-$ , le reste étant de l'iode sous forme  $I^0$ , ou  $I^{5+}$  dans le cas de NH 23-2 (tableau 3.3).

Les expériences sur les verres nucléaires simplifiés ISG et NH (tableaux 3.1 et 3.2) n'impliquent que des charges en iode sous forme  $I_2$ . Ces expériences avaient pour but d'apprécier la solubilité de l'iode dans ces compositions en fonction de la pression, et d'en étudier les conséquences sur la structure vitreuse. Leurs compositions chimiques, bien que différentes, présentent des XCa relativement proches (tableau 3.2). L'influence de la charge initiale et du MAE sur la spéciation de l'iode dans le verre final a été étudiée avec la série des verres CN (tableaux 3.1 et 3.2, figure 3.9).

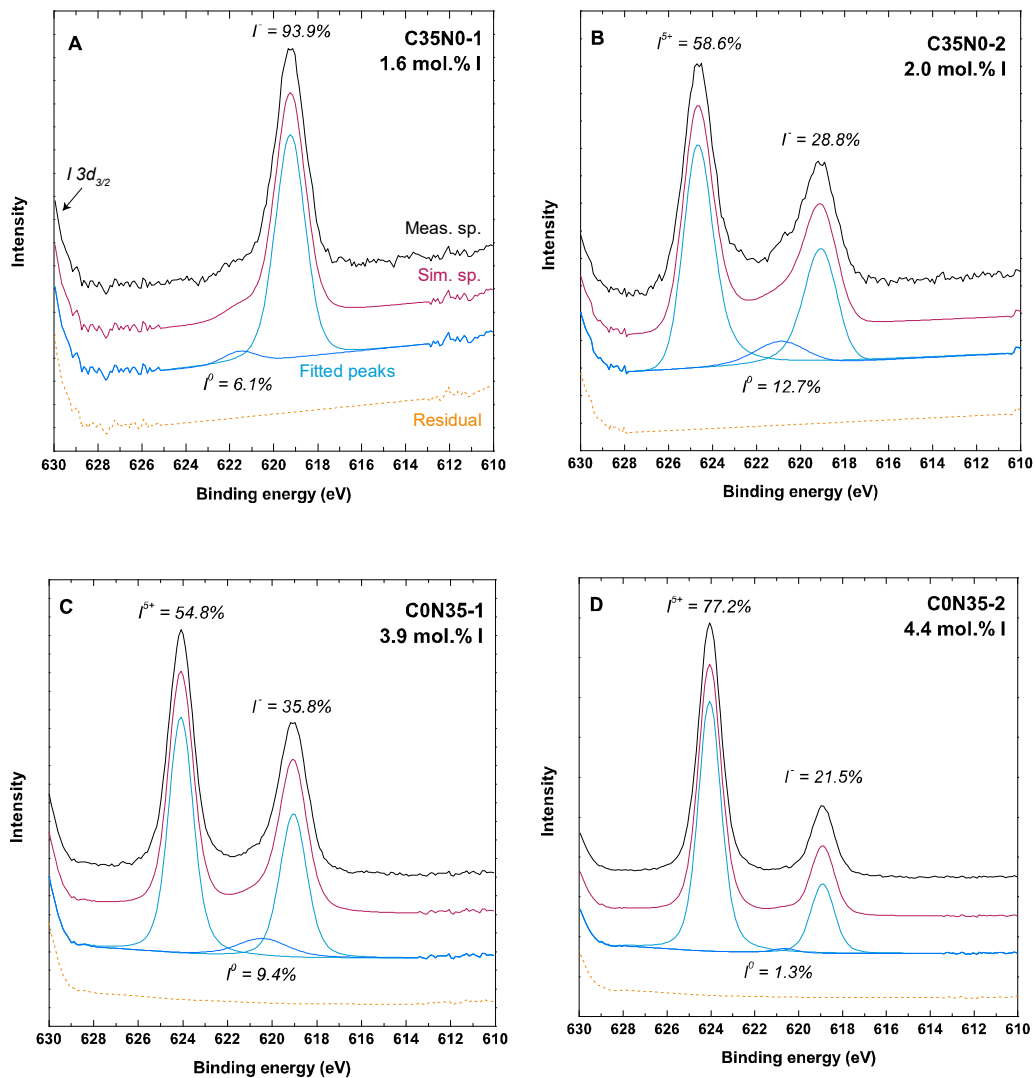


Figure 3.9 : Simulations de spectres XPS dans la région I 3d<sub>5/2</sub>. Les spectres sont décomposés par trois contributions : un pic à  $\sim 624.4$  eV pour l'espèce  $I^{5+}$ , un pic à  $\sim 620.5$  eV pour l'espèce  $I^0$ , et un pic à 619.4 eV pour l'espèce  $I^-$ . Le pied du pic de la région I 3d<sub>3/2</sub> est visible à gauche des spectres. La présence d' $I^{5+}$  dépend de la teneur du XCa, et de la forme de l'iode chargé initialement ( $I_2$  pour les CN-1 vs  $I_2O_5$  pour les CN-2).

La figure 3.9 présente des décompositions de spectres XPS de la région I 3d5/2 des compositions C35N0 et C0N35 (tableaux 3.1 et 3.2), pour des charges initiales d'iode sous forme I<sub>2</sub> et I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Les décompositions comportent trois pics correspondants aux différentes spéciations identifiées sur les spectres, présentés dans la partie précédente (I<sup>-</sup> vers 619 eV, I<sup>0</sup> vers 621 eV et I<sup>5+</sup> vers 624 eV).

Les échantillons C35N0 contiennent environ 35 mol % de CaO, mais pas de Na<sub>2</sub>O (tableau 3.1). Pour l'échantillon C35N0-1, l'iode est chargé sous forme de I<sub>2</sub>, et se retrouve dissout essentiellement sous forme I<sup>-</sup> (93.9%, tableau 3.2, figure 3.9A) avec une faible part de I<sup>0</sup> (6.1%). L'espèce I<sup>5+</sup> n'est pas présente dans C35N0-1. En termes de quantité, cela représente 1.5 mol % d'iode sous forme d'iodure, et 0.1 mol % d'iode sous forme de I<sub>2</sub> (tableau 3.2). Pour C35N0-2, l'iode est chargé sous forme I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. La décomposition du spectre XPS de C35N0-2 requiert les trois pics correspondant aux trois espèces I<sup>5+</sup>, I<sup>0</sup> et I<sup>-</sup>. La contribution de l'espèce I<sup>5+</sup> est la plus importante dans cet échantillon (58.6%), suivi par la contribution de l'espèce I<sup>-</sup> (28.8%) et I<sup>0</sup> (12.7%). L'espèce I<sup>0</sup> déforme le pic attribué à l'espèce I<sup>-</sup>, le rendant asymétrique vers les énergies hautes (figure 3.9B). Cela représente ~1.2 mol % d'iode sous forme d'iodates, 0.6 mol % d'iode sous forme d'iodures et 0.3 mol % d'iode sous la forme de I<sub>2</sub> (tableau 3.2).

Les échantillons CN présentent tous un comportement similaire à C35N0 lorsqu'ils sont chargés avec de l'iode sous forme d'I<sub>2</sub> (CN-1, tableau 3.2) : la spéciation est dominée par l'espèce I<sup>-</sup> (85.2 à 94.1 mol %), accompagnée d'une faible proportion de I<sup>0</sup> (entre 5.9 et 14.8 mol %). Pour la série CN-2 (iode chargé sous forme I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, tableau 3.2) la spéciation de l'iode est toujours un mélange d'iodates, I<sub>2</sub> et iodures, dominés par les iodates. Le maximum de solubilité (figure 3.7, tableaux 3.1 et 3.2) est atteint pour les verres chargés en iode sous sa forme I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, et dont l'espèce dominante est I<sup>5+</sup>. La proportion de I<sup>5+</sup> varie de 58.6 à 85.5 % pour la série CN-2, suivi de l'espèce I<sup>-</sup> variant de 9.2 à 28.8 %, pour finir avec l'espèce I<sup>0</sup>, minoritaire de 0.0 à 12.7 % (tableau 3.2).

Le logiciel de traitement CasaXPS© fournit des erreurs sur les simulations. Les spectres acquis sont globalement de bonne qualité, ce qui induit des erreurs relativement faibles sur les simulations. On estime que l'erreur sur les valeurs des simulations est de l'ordre de 10% de la valeur dérivée. Les spéciations de l'iode dans les verres déterminés par XPS sont utilisées pour contraindre les simulations des spectres XANES et EXAFS au seuil L3 de l'iode.

**Dans les expériences chargées avec de l'I<sub>2</sub>, l'iode s'incorpore dans le réseau essentiellement sous forme I<sup>-</sup> (85-100%), quelle que soit la composition du verre.**

**S'il est chargé sous forme I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, l'état d'oxydation dominant de l'iode est la forme I<sup>5+</sup> (60-85%), suivi de l'I<sup>-</sup> (10-30%).**

**Quelle que soit la forme de l'iode chargé, on retrouve une petite part d'iode sous forme I<sub>2</sub> (<10%).**

### 3.3.2 L'environnement de l'iode par XANES au seuil L3 de l'iode

Des spectres XANES typiques de l'iode au seuil L3 dans des composés cristallins iodés et des verres dopés en iode sont présentés dans la figure 3.10. Pour tous les spectres, le seuil L3 de l'iode est situé à  $\sim 4563$  eV (ligne pointillée sur la figure 3.10). Aucun pic avant seuil n'a été observé. Le spectre du composé cristallin  $I_2$  ne présente pas de caractéristiques particulières, tandis que les spectres des iodures ( $NaI$  et  $CaI_2$ ) présentent un pic plus remarquable au seuil vers 4563 eV. Pour les iodates ( $NaIO_3$  et  $Ca(IO_3)_2$ ) le pic au seuil est particulièrement marqué, et d'autres formes intenses sont présentes à  $\sim 4573$  eV (seconde ligne pointillée). Cette forme marquée sur les spectres des iodates à  $\sim 4573$  eV n'est pas présente sur les spectres des iodures, bien que le  $NaI$  présente un pic marqué à  $\sim 4570$  eV (figure 3.10). Des formes larges s'étendent pour les iodates et les iodures vers la région EXAFS, avec un pic large dont le maximum se situe vers 4591 eV pour les iodates.

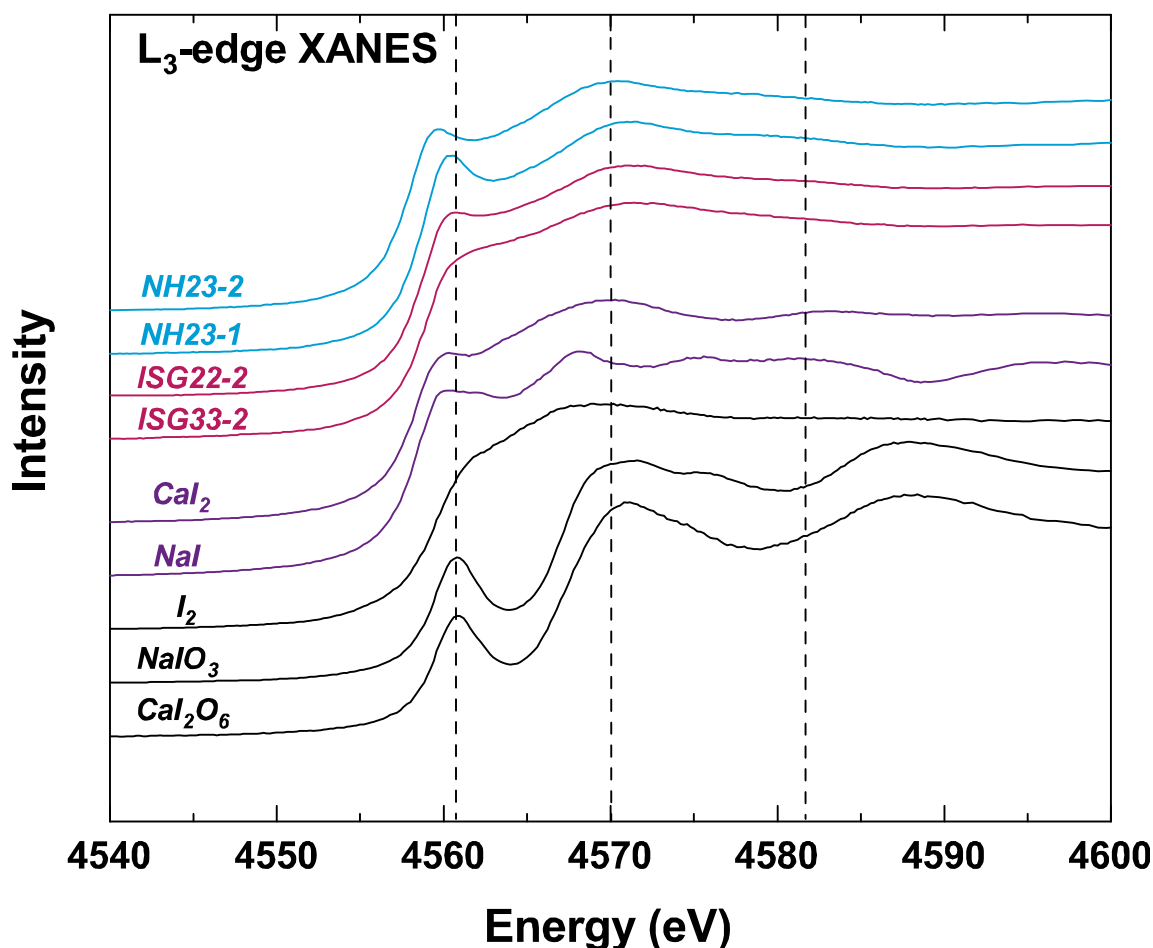


Figure 3.10 : Spectres XANES au seuil L3 de l'iode de verres dopés en iodes (ISG, NH et TY), et de composés cristallins ( $I_2$ ,  $NaI$ ,  $CaI_2$ ,  $NaIO_3$  et  $Ca(IO_3)_2$ ), dans la région de 4540 à 4600 eV. Une forme distinctive se situe à 4563 eV sur presque tous les spectres, excepté celui de  $I_2$ , qui ne présente pas de particularité marquée. Deux formes larges situées à  $\sim 4573$  eV et  $\sim 4591$  eV, très marquées dans les iodates, sont associées à des transitions de niveau d'énergie dans les niveaux 5d et 2p.



L'attribution des formes caractéristiques sur les spectres s'appuie sur les travaux de Schlegel et al. 2006. Les pics à  $\sim 4563$  eV et  $\sim 4573$  eV sont attribués à des transitions du niveau 5d. Les formes larges observées à  $\sim 4591$  eV sont attribuées à des transitions du niveau 2p au niveaux 2d (Cicconi et al. 2019). Les spectres XANES n'ont pas été utilisés pour déterminer l'état d'oxydation de l'iode dans les composés cristallins ou dans les verres (Brown et al. 1988, Henderson et al. 2014), car il n'y a pas de déplacement significatif du seuil entre ces composés, et parce que les éléments lourds comme l'iode ont une région XANES élargie comparée aux éléments légers. La détermination de l'état d'oxydation a déjà été effectuée par XPS. Le XANES a été utilisé pour déterminer l'environnement de l'iode dans les verres, en comparant la forme des spectres de l'iode dans les verres aux spectres des composés cristallins. Les spectres XANES sont donc simulés par une composition linéaire de contributions de spectres de composés cristallins. Les résultats de ces combinaisons linéaires sont présentés dans le tableau 3.3.

Les spectres XANES au seuil L3 de l'iode sont présentés pour trois compositions différentes : ISG, NH et TY (figures 3.10 & 3.11). Dans une même série de verre (ISG, NH, ou TY), il n'y a pas de différence observable entre les spectres XANES, ce qui suggère que l'environnement de l'iode est relativement proche d'un échantillon d'une série à l'autre. Le spectre XANES de l'échantillon TY 33 (figure 3.10) se distingue des échantillons ISG 22-2 et NH 23-2, ce qui montre que l'environnement de l'iode dans la série des verres aluminosilicatés TY est différent de celui des séries borosilicatées ISG et NH. Cette observation contraste avec les résultats des analyses XPS, qui indiquent que l'iode est majoritairement dissout sous forme  $I^-$  dans ces trois séries (tableau 3.2). Toutefois, l'XPS n'apporte qu'une part de l'information sur l'environnement de l'iode (l'état d'oxydation) et ne peut à elle seule préciser quel élément se trouve au voisinage de l'iode.

Tableau 3.3 : Résultats des combinaisons linéaires de spectres XANES au seuil L3 de l'iode de composés cristallins, pour la simulation de spectres d'iode dans des verres.

Échantillon	P	T	I content	NaI <sup>a</sup>	CaI <sub>2</sub> <sup>a</sup>	I <sub>2</sub> <sup>a</sup>	Ca(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>a</sup>	Reduced $\chi^2$
	GPa	°C	mol.%	%				
ISG 22-2	1	1400	1.2	48.6 (4.8)	48.1 (3.4)		3.3 (0.6)	0.0003
ISG 31-1	0.5	1500	0.8	36.2 (5.3)	47.3 (4.1)	16.4 (3.4)		0.0003
ISG 32-2	1	1500	0.9	38.4 (3.0)	42.0 (3.7)	19.6 (6.0)		0.0003
ISG 33-2	1.5	1500	0.9	42.3 (3.2)	15.7 (6.2)	42.0 (3.5)		0.0003
NH 22-1	1	1400	1	65.7 (4.2)	25.4 (4.4)		8.9 (0.9)	0.0005
NH 23-1	1.5	1400	1.9	73.9 (4.5)	17.8 (4.8)		8.3 (6.6)	0.0006
NH 23-2	1.5	1400	2.5	52.5 (3.1)	38.6 (3.2)		8.9 (4.6)	0.0003
TY 32	1	1500	0.5	50.8 (3.6)	13.0 (2.4)	36.3 (2.6)		0.0002
TY 33	1.5	1500	0.5	65.9 (3.3)	13.5 (2.2)	20.6 (2.4)		0.0002

<sup>a</sup> Résultats des combinaisons linéaires des simulations des spectres XANES au seuil L3 de l'iode, suivant la méthode de Schlegel et al. (2006). Le  $\chi^2$  représente une estimation de la justesse de la simulation.

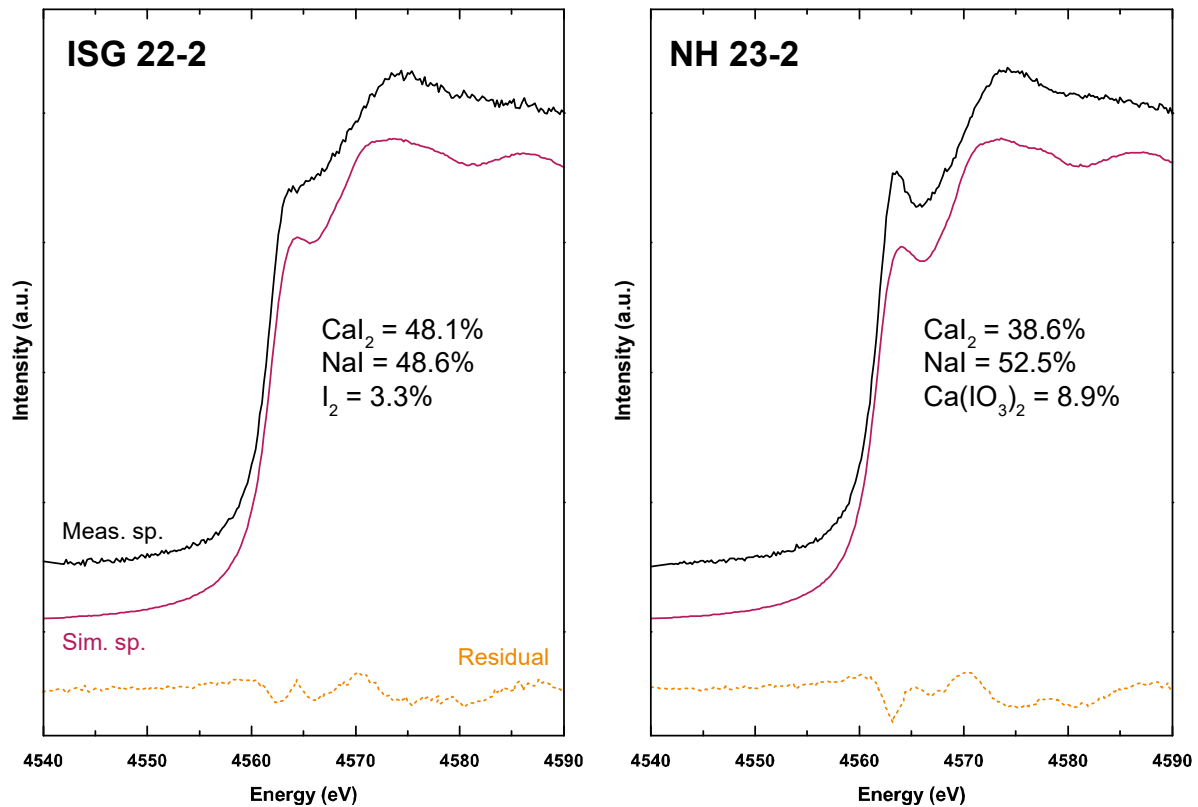


Figure 3.11 : Simulations de spectres XANES de l'iode au seuil L3 dans des verres, par composition linéaire de spectres de composés cristallins de référence. La proportion calculée de chaque contribution est reportée. Les moyennes des proportions calculées pour chaque échantillon (il y a plusieurs simulations par échantillons) sont reportées dans le tableau 3.3.

Les spectres d'ISG et NH sont compliqués à appréhender (figures 3.10 et 3.11). Un pic est très marqué au seuil ( $\sim 4563$  eV), suivi d'un pic plus large à  $\sim 4574$  eV et un épaulement subtil à  $\sim 4584$  eV. Ces caractéristiques sont similaires à celles d'un mélange d'iodures de sodium et de calcium. Les résultats XPS indiquent clairement que l'espèce iodate est absente de ces échantillons (figure 3.8, tableau 3.2), ce qui suggère qu'il s'agit d'un mélange de contributions de NaI et de  $\text{CaI}_2$  (figures 3.10 & 3.11).

Pour ISG et NH, la part des contributions de NaI et de  $\text{CaI}_2$  représentent plus de 90% de l'iode dissout dans ces verres (tableau 3.3). Une faible part de  $\text{I}_2$  est présente dans certains échantillons ISG (ex : 8.3% dans ISG 31-1, 3.3% dans ISG 32-2). Une faible part d'iodate est observée dans les échantillons NH (tableau 3.3), ce qui contraste des résultats XPS (tableau 3.2). Par exemple, l'échantillon NH 23-2 (2.5 mol % d'iode) contiendrait donc 2.2 mol % d'iode sous forme d'iodures, et 0.3 mol % d'iode sous forme d'iodates d'après les résultats de simulations XANES, tandis que la part d'iodates serait de seulement  $\sim 0.08$  mol % si l'on considère les résultats XPS.

Malgré tout, les données XANES (tableau 3.3) tendent à montrer la même chose que les données XPS (tableau 3.2) concernant les échantillons ISG, NH et TY : l'iode est dissout majoritairement sous forme d'iodure dans les verres aluminosilicatés et borosilicatés, s'il est chargé sous forme d'I<sub>2</sub>. On trouve une faible contribution de iodates dans les verres NH, à hauteur de ~8 à 9 % (tableau 3.3), ce qui est plus qu'observé par XPS (3 % pour NH 23-2, tableau 3.2). La proportion d'I<sub>2</sub> observée dans les verres ISG et TY est plus importante que par XPS, ce qui est dû à la contribution des micro-inclusions d'I<sub>2</sub> (figure 3.3) qui ne sont pas observées par XPS (l'XPS est une technique de surface, tandis que le XANES traverse la totalité de l'échantillon).

Contrairement aux iodates, les formes des spectres du NaI et du CaI<sub>2</sub> sont plus différenciables l'une de l'autre. Par conséquent, les simulations XANES de l'iode au seuil L3 distinguent plus facilement des contributions de NaI et de CaI<sub>2</sub>, ce qui est impossible par XPS. Pour tous les échantillons, la meilleure combinaison linéaire nécessite une contribution à part équivalente de ces deux spectres de référence (tableau 3.3), ce qui implique de facto que ces deux environnements coexistent dans les verres. Cela contraste avec les résultats de McKeown et al. 2015, qui suggèrent que seul le Na (et le Li) est impliqué dans la dissolution d'iode dans la structure sous forme d'iodure. Ce point est également appuyé par Riley et al. 2014. Au vu des résultats présentés ici, il est probable que le Na et le Ca soient tous deux impliqués dans la compensation de charge des I.

Il est peu probable que la composition des verres analysés ici soit à l'origine de cette observation, étant donné que les verres ISG et NH sont très similaires aux verres de Riley et al. 2014 et McKeown et al. 2015. L'implication du Ca dans la dissolution de l'iode dans les verres borosilicatés pourrait être une conséquence des conditions de haute pression plus que de la composition. Des environnements similaires ont été observés pour d'autres halogènes, comme le chlore et le brome (McKeown et al. 2011, Baasner et al. 2013, Cochain et al. 2015).

**La spectroscopie XANES montre que l'iode est incorporé au voisinage des cations non formateurs de réseau. L'iode ne semble pas avoir d'affinité particulière entre le Ca et le Na.**

**Les verres CN riches en iode sous forme I<sup>5+</sup> n'ont pas été analysés, mais l'environnement IO<sub>3</sub><sup>-</sup> est observé pour certains échantillons ISG et NH.**

### 3.3.3 L'environnement de l'iode par EXAFS au seuil L3 de l'iode

Des spectres EXAFS typiques de l'iode au seuil L3 sont présentés sur la figure 3.12 pour quelques verres analysés (ISG, NH et TY). Les spectres ont été ordonnés en fonction de la teneur en iode, depuis TY 33 avec 0.5 mol %, jusqu'à NH 23-2 avec 2.5 mol % (tableau 3.1). Les spectres sont présentés dans la dimension de la distance radiale ( $R+\Delta R$  en Å) obtenue par transformée de Fourier du signal EXAFS oscillatoire pondéré à  $k$  dans l'espace  $k$ . Par compromis de distance, le signal oscillatoire  $k^2 \chi(k)$  a été choisi, dans l'intervalle de distance 2.5 à 8.5 Å.

Sur la figure 3.12, la première partie de la distance radiale, de 0 à 2 Å, est attribuée au signal XANES ou au signal résiduel du seuil K du calcium (~4039 eV). Cette partie du signal n'est pas considérée comme significative dans la représentation du signal diffusé par les premiers voisins de l'iode. Le pic le plus intense (figure 3.12) situé vers les 2.5 Å correspond au signal diffusé par les premiers atomes voisins de l'iode. Quelle que soit la composition chimique du verre et de la teneur en iode, le maximum du pic est quasiment identique, avec une distribution de l'ordre de 0.2 Å en distance radiale. Par exemple, le maximum du pic de l'échantillon NH 23-2 (2.5 mol % d'iode) est situé à 2.39 Å, tandis que le maximum du pic de l'échantillon ISG 33-2 (0.9 mol %) est situé à 2.33 Å. Le maximum du pic de la composition aluminosilicate TY 33 est situé à 2.45 Å, ce qui est très proche de celui d'ISG 33-2, et de NH 23-2. La pression ne semble pas responsable d'une variation si faible : 2.39 Å et 2.42 Å pour NH 23-2 et NH 22-1, synthétisés à 1.5 et 1.0 GPa.

Tableau 3.4 : Résultats des simulations EXAFS dans les verres nucléaires ISG et NH (tableau 3.1).

Échantillon	P	T	I	$r_{Ca-I}$ (Å)	$r_{Na-I}$	$CN_{Ca-I}$	$CN_{Na-I}$	$\sigma_{Ca-I}$	$\sigma_{Na-I}$
	GPa	°C	mol.%	Å					
NH 23-2	1.5	1400	2.5	2.942 (9)	3.014 (4)	2.2 (2)	4.2 (2)	0.029 (2)	0.020 (1)
NH 23-1	1.5	1400	1.9	2.929 (2)	3.007 (1)	2.1 (4)	4.1 (4)	0.020 (0)	0.015 (0)
NH 22-1	1	1400	1	2.950 (12)	3.006 (6)	2.1 (2)	4.0 (2)	0.022 (1)	0.013 (2)
ISG 22-2	1	1400	1.2	2.850 (7)	2.968 (3)	2.0 (1)	3.7 (1)	0.033 (1)	0.024 (1)
ISG 33-2	1.5	1500	0.9	2.760 (11)	2.953 (9)	2.0 (2)	3.4 (3)	0.025 (2)	0.022 (2)
ISG 32-2	1	1500	0.9	2.779 (12)	2.958 (8)	1.9 (2)	3.7 (2)	0.031 (3)	0.024 (2)
ISG 31	1.5	1500	0.5	2.767 (17)	2.935 (8)	1.9 (3)	2.3 (2)	0.044 (4)	0.021 (2)

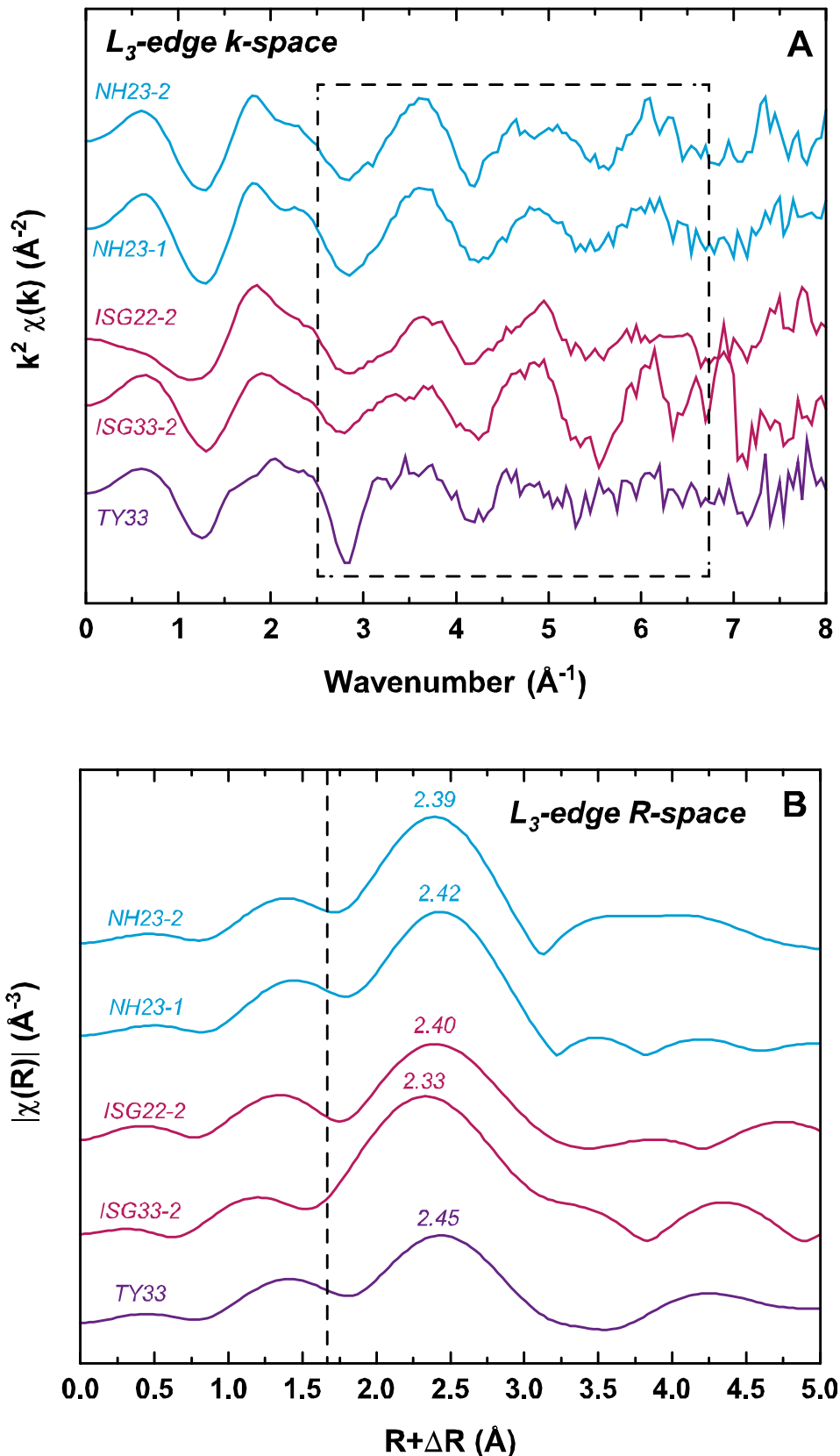


Figure 3.12 : A, spectres EXAFS typiques de l'iode au seuil  $L_3$  dans des verres, représentés dans la dimension  $\Delta R+R$ . Les spectres sont empilés en fonction de la teneur en iode, de TY 33 (0.5 mol %) à NH 23-2 (2.5 mol %). B, la région située avant 2  $\text{\AA}$  dans la dimension  $R$  correspond aux contributions du signal XANES. Le pic intense vers  $\sim 2.5$   $\text{\AA}$  correspond au signal EXAFS des premiers voisins des atomes d'iode.

La distance exacte entre l'iode et son premier voisin peut être estimée en ajoutant  $\sim 0.5 \text{ \AA}$  à la distance donnée par le maximum du pic (figure 3.12). Ainsi, la distance entre l'iode et ses voisins serait de l'ordre de 2.9 à 3.1  $\text{\AA}$ . Ces estimations sont cohérentes avec les distances des composés cristallins contenant de l'iode, et dont les environnements sont similaires à celui de l'iode dans les verres nucléaires :  $r_{\text{Na-I}} = 3.24 \text{ \AA}$  (Wyckoff 1963) et  $r_{\text{Ca-I}} = 3.12 \text{ \AA}$  (Blum 1933). La distance reportée par McKeown et al. 2015 entre l'iode et ses premiers voisins est de 3.04  $\text{\AA}$  dans des verres similaires à NH, synthétisés à pression atmosphérique. Cette distance a été attribuée à un atome d'iode entouré de plusieurs Na (Riley et al. 2014, McKeown et al. 2015). Néanmoins, ces travaux ne considèrent pas la possibilité que le calcium puisse également se trouver au voisinage de l'iode. Bien qu'il soit difficile de faire la part des choses entre ces deux aspects, les simulations XANES (figure 3.11, tableau 3.3) sont plus proches des spectres mesurés en prenant en compte une contribution conjointe des spectres du  $\text{CaI}_2$  et du  $\text{NaI}$ , ce qui tend à valider que le Ca et le Na sont tous deux au voisinage de l'iode. De plus, contrairement aux travaux de Riley et al. 2014 et McKeown et al. 2015, la présence de  $\text{I}_2$  est observée ici en quantités non négligeables, ce qui suggère de manière solide que l'iode existe dans des environnements plus divers à haute pression qu'à pression atmosphérique.

La méthode pour les simulations EXAFS, ainsi que des simulations typiques sont présentées dans le Chapitre 2. Les résultats des simulations des spectres EXAFS (les paramètres calculés des  $\text{CN}_{\text{X-I}}$  et  $r_{\text{X-I}}$ ) sont présentés dans le tableau 3.4. Le  $\text{CN}_{\text{X-I}}$  présenté dans le tableau 3.4 est normalisé à la proportion de l'espèce quantifiée par XANES (tableau 3.3). Pour l'échantillon ISG 22-2, les iodates n'ont pas été intégrés dans la simulation, car cette espèce n'a pas été observée par XPS (tableau 3.2), et n'a été identifiée qu'en très faibles proportions par XANES (tableau 3.3).

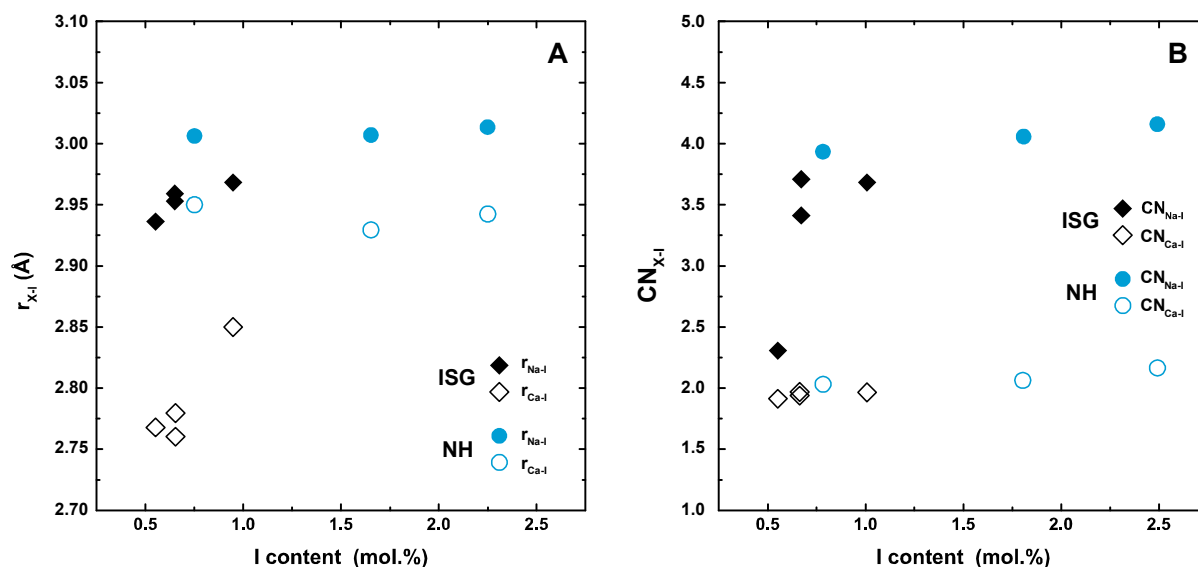


Figure 3.13 : A, Évolution du  $r_{\text{X-I}}$  obtenu par les simulations EXAFS en fonction de la teneur en iode. Seules les données des espèces majoritaires,  $r_{\text{Ca-I}}$  et  $r_{\text{Na-I}}$ , sont reportées. B, Changement de coordinance de l'iode en fonction de la distance moyenne  $r_{\text{X-I}}$ . Les données sont dérivées des simulations EXAFS (tableau 3.4), et comparées aux données de McKeown et al. 2015.

Les résultats obtenus pour les distances aux premiers voisins sont cohérents avec les travaux de McKeown et al. 2015. Parmi les iodures (Ca-I et Na-I), les distances obtenues varient de 2.8 Å à 3.0 Å. En moyenne, la distance  $r_{Ca-I}$  est plus courte que la distance  $r_{Na-I}$ , ce qui est dû à la charge cationique du calcium, qui est plus élevée que celle du sodium pour un rayon ionique proche (1.24 pour le  $Ca^{2+}$ , et 1.20 pour le  $Na^{+}$ , Whittaker & Muntus 1970, Shannon 1976).

La distance  $r_{X-I}$  en fonction de la teneur en iode est reportée dans la figure 3.13. Le  $CN_{X-I}$  dérivé des simulations EXAFS varie de 1.9 à 2.2 pour le Ca, et de 3.4 à 4.2 pour le Na (la valeur 2.3 d'ISG 31-1 est un outlier, tableau 3.4). Les valeurs obtenues couvrent l'intervalle de CN présenté dans McKeown et al. 2015. Les données  $CN_{X-I}$  normalisées sont présentées en fonction des données  $r_{X-I}$  dans la figure 3.14, avec les composés cristallins de référence et les données de McKeown et al. 2015. Les verres dopés en iode à haute pression ont des  $r_{X-I}$  sensiblement et systématiquement plus élevés que le  $r_{X-I}$  des verres de McKeown et al. 2015 synthétisés à pression atmosphérique.

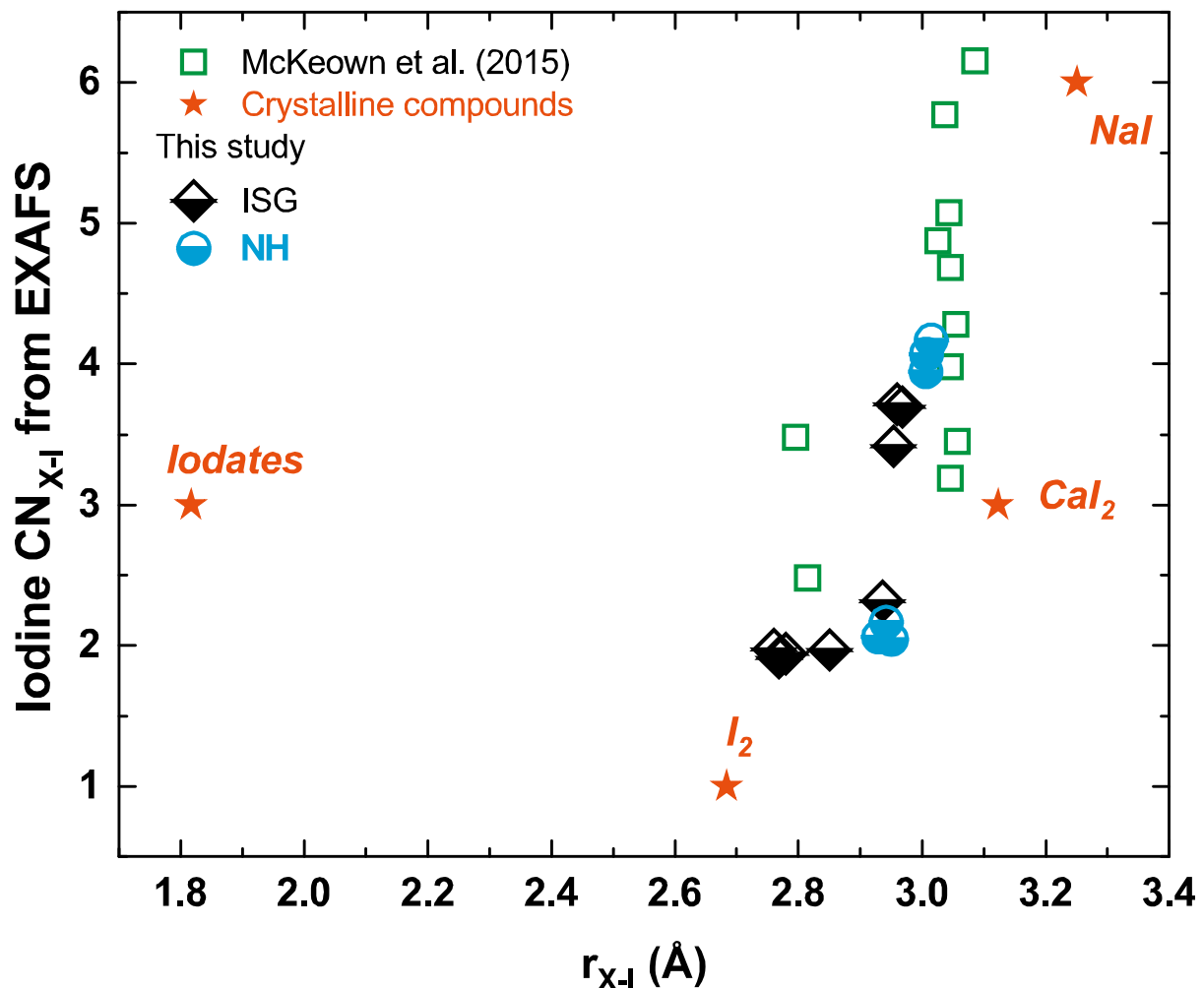


Figure 3.14 : Changement de coordinance de l'iode en fonction de la distance moyenne  $r_{X-I}$ . Les données sont dérivées des simulations EXAFS (tableau 3.4), et comparées aux données de McKeown et al. 2015.

La théorie des liaisons de valence et les paramètres donnés par Brese & O’Keeffe 1991 ont été utilisés pour vérifier la cohérence des  $CN_{X-I}$  et des  $r_{X-I}$  obtenus par simulation EXAFS dans le tableau 3.4. L’équation suivante lie la valence de l’iode ( $v_{X-I}$ ) à la longueur de liaison ( $d_{X-I}$ ) :

$$v_{X-I} = \exp\left(\frac{R_{X-I} - d_{X-I}}{b}\right) \quad (3.1)$$

Où X est le cation (Na ou Ca),  $R_{X-I}$  est le paramètre de liaison de valence : 2.56 pour  $Na^+$  et 2.72 pour  $Ca^{2+}$ ; b est une constante (0.37). La valence  $v_{X-I}$  est liée à la coordinance selon la relation  $v = z/CN$ , où z correspond à la charge du cation. En utilisant le CN moyen dérivé des simulations EXAFS (4 pour le Na et 2 pour le Ca), on obtient un  $r_{Na-I}$  de 3.24 Å et un  $r_{Ca-I}$  de 3.12 Å. Ces valeurs sont cohérentes avec les valeurs  $r_{X-I}$  dérivées des simulations EXAFS (tableau 3.4).

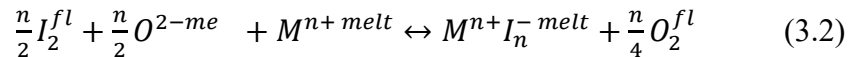
**La spectroscopie EXAFS montre que l’iode s’entoure en moyenne de 4 Na ou de 2 Ca.**

**La distance Na-I moyenne est de 3.0 Å, et la distance Ca-I moyenne est de 2.85 Å,**



### 3.3.4 Mécanismes de dissolution de l'iode et rôle de l'oxygène

On a vu dans les parties précédentes que pour une composition et une pression donnée, la spéciation de l'iode influençait sa solubilité (tableau 3.2, figure 3.7). L'état d'oxydation +5 n'est présent en quantité significative que dans les verres chargés initialement avec de l'I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Dans les verres chargés avec de l'I<sub>2</sub>, l'iode n'est présent que sous forme I<sup>-</sup>, et se trouve au voisinage des cations modificateurs de réseaux. Le mécanisme de solubilisation de l'iode sous forme d'iodure peut être généralisé par l'équation chimique suivante :



Où M<sup>n+</sup> est un cation compensateur de charge pour l'espèce I<sup>-</sup>, par exemple Na<sup>+</sup> ou Ca<sup>2+</sup>. Une équation similaire fut proposée par Riley et al. 2014 pour expliquer le mécanisme de dissolution de l'iode. Toutefois l'équation proposée impliquait la présence de fer comme agent redox, avec une oxydation des Fe<sup>2+</sup> en Fe<sup>3+</sup> pour réduire l'I<sup>0</sup> en I<sup>-</sup>. Le fer est absent des compositions étudiées ici, une autre source de charge doit donc être identifiée.

Conceptuellement, on peut invoquer les oxygènes du réseau comme donneurs d'électrons. Ou plutôt, comparativement à un réseau dépourvu d'iode, un réseau formé en présence d'iode allouera ses Na<sup>+</sup> aux I<sup>-</sup> plutôt qu'à des oxygènes (non-pontants si les Na avait été disponibles). En effet, l'affinité électronique de l'iode (3.06 eV, Pelàez et al. 2009) est plus importante que celle de l'oxygène (1.46 eV, Chaibi et al. 2010). Cela implique qu'il est plus favorable énergétiquement de saturer les couches électroniques externes de l'iode (5s<sup>2</sup> & 5p<sup>6</sup>) que de l'oxygène (2p<sup>4</sup>).

Les sites desquels proviennent les oxygènes impliqués dans cette réaction, du moins les sites possibles de l'oxygène, défavorisés par la présence de l'iode ne sont pas encore clairement identifiés. Seules des expériences RMN de l'<sup>17</sup>O pourront clarifier ce point. Il est possible que ces oxygènes proviennent de la conversion d'unités BO<sub>4</sub> en unités BO<sub>3</sub> dans les verres polymérisés comme ISG, ce qui a également pour effet de libérer un cation compensateur de charge (il faut un Na<sup>+</sup> pour compenser la charge d'une unité BO<sub>4</sub><sup>-</sup>). L'incorporation d'iode dans le réseau d'un verre polymérisé aurait donc un effet dépolymérisant (baisse du N4). Dans un verre dépolymérisé comme NH, les oxygènes non-pontant sont abondants, et pourraient être ponctionnés. Ceci aurait pour conséquence une polymérisation du réseau. Ces aspects seront rediscutés dans le chapitre 4.

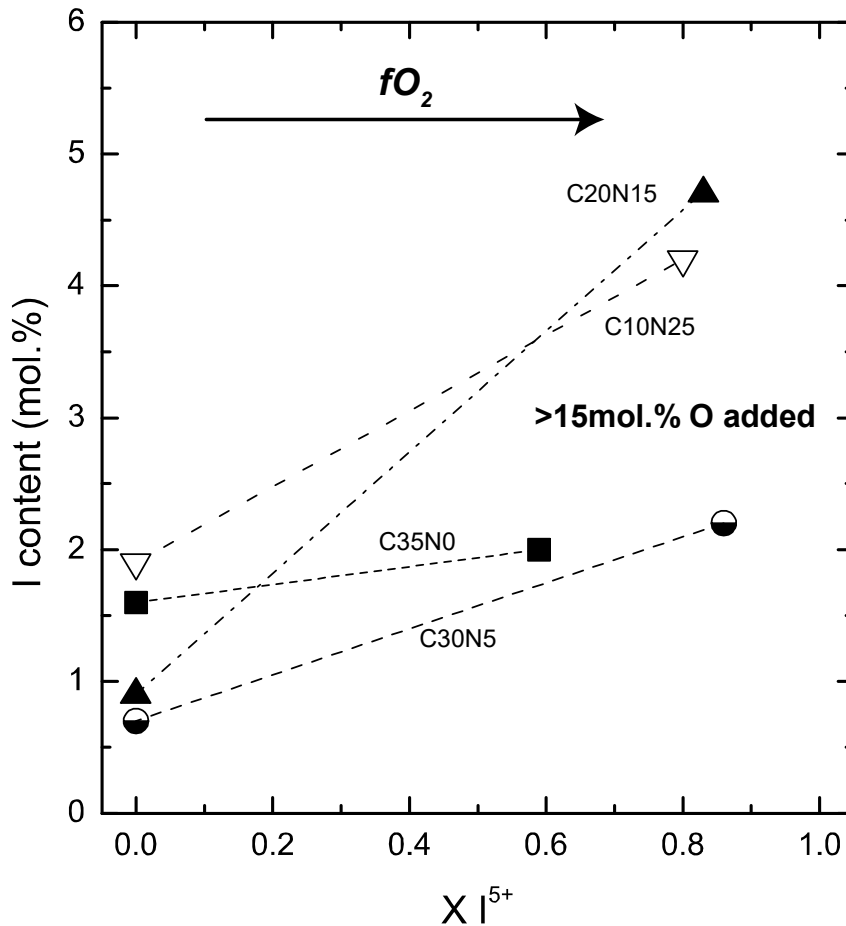
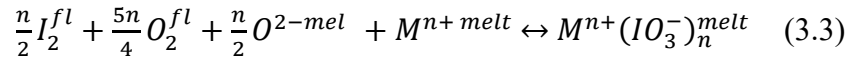


Figure 3.15 : Solubilité de l'iode en fonction de l'oxygène chargé. Pour toutes les compositions, l'apport d'oxygène augmente la proportion d'iode sous forme  $I^{5+}$  dans le verre, et augmente également la teneur en iode.

Les expériences chargées initialement avec de l' $I_2O_5$  (tableau 3.2, figure 3.15) ont démontré que la spéciation de l'iode dans les verres était dépendante des conditions redox, et donc de la fugacité de l'oxygène ( $fO_2$ ). Les expériences en piston-cylindre sont réalisées avec des assemblages Talc-pyrex. La  $fO_2$  pour ce type d'expérience a été estimée par d'autres études, et se trouve proche de QFM+1 relativement au buffer solide Quartz-Fayalite-Magnetite (Kägi et al. 2005 Morizet et al. 2017, Larre et al. 2020). Cela correspond à des conditions oxydantes. Par exemple, dans des systèmes dopés en C ou en S, les espèces dominantes sont le  $CO_2$  et le  $SO_2$  ou  $SO_3$  (Morizet et al. 2002, 2013, 2015, 2017). Dans les systèmes étudiés ici, la phase fluide est (supposément) dominée par l' $I_2$ . Les réactions associées à l'incorporation de l'iode dans le réseau (éq. 3.2) sont donc fonction de la fugacité de l'iode ( $fI_2$ ). Il n'existe actuellement aucune équation d'état de l'iode dans la phase fluide.

Dans les verres de la série CN-2, on observe une coexistence des espèces  $I^-$  et  $I^{5+}$  (tableau 3.2, figure 3.15). Une équation proposée par Riley et al. 2014 implique la coexistence des espèces  $I^-$  et  $I^{5+}$  en proportions 5:1 ; cependant, une telle proportion  $I^-/I^{5+}$  n'est observée pour aucun échantillon dans cette étude. Cette équation ne décrit donc pas à elle seule les mécanismes d'incorporation de l'iode. Cela implique qu'un second mécanisme de dissolution de l'iode doit être invoqué pour expliquer l'incorporation de l'iode dans le réseau sous forme  $I^{5+}$ , complémentaire au mécanisme identifié précédemment (éq. 3.2).

La différence entre les synthèses de la série CN-2 et celles des autres verres est que l'iode est chargé sous forme  $I_2O_5$ , qui se dissocie en  $I_2$  et en  $O_2$  dès  $350^\circ C$  (donc avant la fusion du verre). Il y a donc de l' $O_2$  dans la phase fluide des expériences CN-2 en proportion supérieure ( $>15$  mol % O) aux expériences chargées avec de l' $I_2$  (CN-1, ISG et NH). L'équation suivante permet de décrire le mécanisme de dissolution de l'espèce  $I^{5+}$  :



Dans cette réaction chimique, les oxygènes de la phase fluide et de la phase liquide contribuent à la formation de l'espèce iodate ( $IO_3^-$ ), dont la charge est compensée par un cation non formateur de réseau ( $Na^+$  ou  $Ca^{2+}$ ). Une étude XAS préliminaire (Morizet et al. submitted) suggère que les  $I^{5+}$  sont entourées de 3 oxygènes en moyenne, en accord avec la réaction chimique (3.3). Néanmoins, dans une matrice vitreuse, l'environnement local d'un cation est dépendant de la pression. On ne peut exclure que l'espèce  $I^{5+}$  puisse s'entourer de plus de 3 oxygènes.

La formation d' $I^{5+}$  est favorisée par l'augmentation de la  $fO_2$ . Dans les expériences CN-2, l'oxygène de la phase fluide est apporté par la dissociation de l' $I_2O_5$ . En conséquence, la  $fO_2$  de ses expériences est supérieure aux conditions redox QFM+1 normalement imposées par les expériences en assemblages talc-pyrex. En l'absence d'un buffer solide pour la mesure de la  $fO_2$  durant les expériences CN-2, la  $fO_2$  à l'équilibre n'est pas encore déterminée. En conditions extrêmes, la concentration d'oxygène dans la phase fluide est extrêmement faible, en raison de la diffusion très rapide et efficace de l'oxygène dans le liquide (Zhang 2010). L'équation d'état de Shi & Saxena (1992) permet de calculer la fugacité de l'oxygène pour une phase fluide d' $O_2$  pure ( $XO_2 = 1$ ). À 1.5 GPa et  $1400^\circ C$  (tableau 3.1), les conditions redox QFM+1 des expériences CN-1 correspondent à un  $\log(fO_2)$  de -4.28, soit une  $fO_2$  de  $5.25 \cdot 10^{-5}$  bar (Robie & Hemingway 1995). Pour une phase fluide d' $O_2$  pur, la  $fO_2$  dans ces mêmes conditions PT est de  $\sim 201$  kbar. On peut donc considérer que la concentration en oxygène dans la phase fluide des expériences chargées en  $I_2$  est extrêmement faible. Dans les expériences CN-2, l'oxygène chargé sous forme  $I_2O_5$  est supérieur à 15 mol %, et le ratio d' $O_2$  dans la phase fluide est de 71%.

L'état d'oxydation +5 de l'iode dans les expériences CN-2 est rendu possible par la sursaturation en oxygène du système. Les verres contenant l'espèce  $I^{5+}$  sont plus chargés en iode que les verres ne contenant que l'espèce  $I^-$ . Il est probable que l'augmentation de la solubilité de l'iode avec son état d'oxydation soit lié à son plus faible rayon ionique sous forme  $I^{5+}$  (44 pm) que sous forme  $I^-$  (220 pm, Shannon 1976). Un tel comportement a déjà été observé pour le soufre (Carroll & Rutherford 1985, 1987, 1988, 1987, Jugo et al. 2005, Jugo 2009, Metrich et al. 2009, Jugo et al. 2010), dont la forme sulfate ( $S^{6+}$ , 29 pm) est plus soluble d'un facteur 10 que la forme sulfure ( $S^{2-}$ , 184 pm, Shannon 1976, Jugo 2009). L'iode possède un état d'oxydation +7 (periodate). Il est possible que cet état d'oxydation puisse exister dans les verres si on augmente encore la concentration en oxygène (à l'aide de  $PtO_2$  par exemple). Ce point reste à explorer.

La formation de l'espèce iodate en suivant la réaction chimique (3.3) devrait avoir les mêmes conséquences sur la structure que la réaction chimique proposée pour l'incorporation de l'iode sous forme d'iodure (3.2). C'est-à-dire, dans le cas d'un verre polymérisé comme ISG (bien qu'il reste à démontrer que cette espèce peut exister dans un verre polymérisé), la formation d'iodate devrait ponctionner des oxygènes et des cations compensateurs de charge au détriment de la polymérisation de la partie boratée du réseau (conversion d'unités  $\text{BO}_4$  en  $\text{BO}_3$ ). Ce point reste à démontrer. Dans le cas de verres dépolymérisés, on devrait observer une polymérisation, conséquence du ponctionnement d'oxygènes non pontants et de la redistribution des charges des cations non formateurs de réseau pour la compensation des charges des iodates. Ce point sera exploré dans le chapitre 4.

### 3.4 Modèles de solubilité de l'iode dans les verres aluminoborosilicatés

Malgré l'intérêt grandissant pour l'incorporation de l'iode dans les verres, notamment dans l'industrie nucléaire pour le conditionnement de  $^{129}\text{I}$ , aucun modèle n'a encore été publié pour décrire sa solubilité dans les verres. Les données disponibles sont encore en nombre limité et disparates, ne permettant pas encore d'élaborer un modèle intégrant la totalité des données existantes. Ce travail présente des données permettant l'élaboration d'une première gamme de modèles de calcul de la solubilité de l'iode dans les verres, étoffé par des données d'autres travaux. Les données présentées dans Bureau et al. 2016 et Leroy et al. 2019 représentent un panel intéressant de compositions aluminosilicatées naturelles, des compositions basaltiques aux compositions plus différenciées granitiques. Toutefois, les verres synthétisés dans ces travaux contiennent de l'eau. Le rôle de l'eau n'est pas encore bien compris en ce qui concerne la solubilité de l'iode, bien que la dépolymérisation du réseau silicaté induite par l'eau (Lee & Stebbins 2009) pourrait favoriser son incorporation. La présence d'eau les rend difficiles à comparer à des verres industriels borosilicatés, nominalement anhydres, pour lesquels l'eau joue un rôle bien moins significatif sur l'état de polymérisation du réseau si les teneurs en eau sont faibles ( $<3$  wt.%, Bauer et al. 2017). Pour cette raison, ces données ne sont pas intégrées dans le modèle présenté ici.

Les travaux et données référencés dans Hrma 2010 ne concernent que des vitrifications à une atmosphère, avec un dégazage libre de l'iode, en atmosphère non contrôlée. On ne peut pas considérer ces données dans le cadre d'un modèle thermodynamique, dans la mesure où les teneurs en iodes ne représentent pas la solubilité de l'iode dans les verres présentés, mais seulement une teneur en iode retenue dans le verre lors de la vitrification. De manière similaire, les données présentées par McKeown et al. 2015 sont des verres synthétisés dans des fondeurs classiques, où l'iode s'évapore librement du verre en fusion. Si l'iode est ensuite récupéré et rediffusé dans le verre en fusion par un bulleur, ces synthèses ne représentent pas des expériences de solubilité à proprement parler, où le verre en fusion serait en équilibre thermodynamique avec une phase fluide d'iode. Ces données ne sont donc pas intégrées dans le modèle présenté ici. En cela, les données de Riley et al. 2014 sont plus intéressantes. Ces expériences consistaient à fondre un mélange de verre en poudre (dont la composition est reportée dans le tableau 3.5) et d'iode sous forme de KI, dans une ampoule de quartz placée sous vide grossier puis scellée. Dans ce dispositif le verre fondu est à l'équilibre thermodynamique avec une phase de  $\text{I}_2$  fluide, et donc permet de déterminer la solubilité de l'iode dans le verre une fois le système trempé. Le dispositif est limité à une température de fusion  $1000$  °C. Riley et al. 2014 estime que la solubilité de l'iode est de l'ordre de  $0.5$  mol.%. Néanmoins, la composition présentée par Riley et al. 2014 contient plus d'oxydes que les compositions explorées ici, notamment du fer, dont le rôle sur la solubilité de l'iode n'est pas encore bien défini. Les données de Riley n'ont donc pas été prises en compte dans le modèle. Il en est de même pour le SON68 (Peuget et al. 2014, tableau 3.1). La teneur en iode mesurée dans l'échantillon SON68 22 est de l'ordre de la moitié de la teneur en iode mesurée dans ISG 22-1 et ISG 22-2, malgré des conditions intensives identiques ( $0.6$  mol % contre  $1.0$  et  $1.2$  mol %, tableau 3.5). L'échantillon SON68 22 n'a donc pas été inclus dans le modèle.

Tableau 3.5 : Données intégrées dans le modèle de dissolution de l'iode dans les verres. La teneur en iode mesurée est donnée à côté de la teneur en iode calculée par le modèle pour comparaison.

Publications	Échantillons	Paramètres							Modèle	
		Ln I <sub>2</sub>	Exp Redox	SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	I chargé	I mesuré	I calculé
		Bar	%				mol. %			
Jolivet et al. 2020	ISG 11	13.68	-1.0	63.6	15.3	5.7	13.3	0.5	0.4	0.9
	ISG 12	16.89	-1.0	63.3	15.7	5.6	12.6	2.1	1	1.1
	ISG 13	19.7	-1.0	63.1	15.8	5.5	12.9	2.8	0.9	1.3
	ISG 21-1	13.68	-1.0	64.9	13.7	5.8	12.8	2.2	0.9	0.9
	ISG 21-2	13.68	-1.0	64.5	14.8	5.9	12.3	1.2	0.7	0.9
	ISG 21-3	13.68	-1.0	67.1	15.3	4.7	10.6	1.7	0.8	0.8
	ISG 21-4	13.68	-1.0	64	15.7	5.7	11.8	5.9	1.1	0.9
	ISG 22-1	16.74	-1.0	63.1	16.1	5.1	12.9	2.6	1	1.1
	ISG 22-2	16.74	-1.0	64.6	16.1	5.1	11.3	5.3	1.2	1.1
	ISG 23	19.39	-1.0	63.6	16	5.5	11.9	4.2	1.3	1.2
	ISG 31	13.65	-1.0	67.7	16.2	6	7.4	17.9	0.8	0.7
	ISG 32-1	16.58	-1.0	65.5	12.7	5.7	13	2.4	1.2	1
	ISG 32-2	16.58	-0.7	67	15.4	6	8.9	15.6	0.9	1.1
	ISG 33-1	19.1	-1.0	62.9	16.9	5.5	12	2	0.9	1.2
	ISG 33-2	19.1	-1.0	65.2	16.5	5.8	9.8	15.6	0.9	1.2
	ISG 34-1	21.44	-1.0	63.8	14.6	5.8	12.2	4.7	1.8	1.3
	ISG 34-2	21.44	-1.0	65.7	15.3	5.8	9.6	14.7	1.9	1.3
	NH 21-2	13.68	-1.0	52.2	15.1	8.2	22.8	3.2	1.7	1.5
	NH 22-1	16.74	-0.9	52.6	15	8.2	23.1	2	1	1.7
	NH 22-2	16.74	-1.0	52.9	14.8	8.3	21.9	4.1	2	1.6
	NH 23-1	19.39	-1.0	51.5	17.3	8.1	21.1	3.1	1.9	1.8
	NH 23-2	19.39	-0.8	49.6	17.6	7.9	22.5	5.9	2.5	2
	NH 34-1	21.44	-1.0	54.2	13.8	8.2	21.6	4.4	2.2	1.8
	NH 34-2	21.44	-1.0	52.2	13.4	7.7	24.4	11.4	2.4	2
	NH 34-3	21.44	-1.0	53.2	14.7	7.7	22.4	7.3	1.9	1.9
	TY 31	13.65	-1.0	82.6	0	5.2	11.9	5.4	0.3	0.3
	TY 32	16.58	-1.0	83.1	0	5.2	11.3	6	0.5	0.5
	TY 33	19.1	-1.0	82	0	5.4	12.1	6	0.5	0.7
	TY 34	21.44	-1.0	82.2	0	5.6	11.9	16	0.4	0.9
	Morizet et al. Subm.	C35N001	19.39	-0.9	36.7	29.2	32.5	0	13.4	1.6
C30N501		19.39	-0.9	37.1	29.9	27.7	4.7	13.3	0.7	1
C20N1501		19.39	-0.9	38.3	30	17.4	13.4	12.9	0.9	1.7
C10N2501		19.39	-0.9	36.7	31.1	8.8	21.5	13.5	1.9	2.4
C0N3501		19.39	1.5	37.7	28	0	30.4	12.2	3.9	4
C35N002		19.39	3.1	37.2	23.8	36.9	0	12.6	2	2.1
C30N502		19.39	4.1	36.4	27.3	29.3	4.8	13.1	2.2	3.1
C20N1502		19.39	4.0	36.7	26.9	15.3	14.9	12.6	4.7	3.9
C20N1502'		19.39	4.0	36.8	28.6	16.1	14.1	12.1	4.4	3.8
C10N2502		19.39	4.0	37	28.4	11.5	17.5	12.9	4.2	4.1
C0N3502	19.39	3.6	36.9	29.9	0	28.9	13.4	4.4	4.9	
Grousset 2016	N80-0-1	10.31	-1.0	78.4	0	0	18.1	2	1	0.6
	N80-0-5	10.31	-1.0	78.5	0	0	18.3	10	1.1	0.7
	N80-0-10	10.31	-1.0	72	0	0	22.7	18.2	0.8	1
	N60-0-5	10.31	-1.0	62.9	20.7	0	15.3	9.5	0.9	1.2
	N60-0-10	10.31	-1.0	68.8	20.7	0	9.6	18.1	0.8	0.9

<sup>a</sup> Estimé à partir du modèle de Shi & Saxena 1992.

À l'opposé, les compositions explorées dans Grousset 2016 sont très simplifiées comparées aux compositions explorées ici, avec seulement trois oxydes :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ . Les mécanismes d'incorporations de l'iode dans ces verres simplistes sont différents des verres plus complexes ISG, NH et CN. En effet, l'absence d'aluminium facilite la réorganisation de la structure de ces verres, et rend le sodium plus disponible pour la compensation de charge des iodures (Grousset 2016). Les points de Grousset 2016 éloignés des compositions ISG, NH et CN (les séries N20 et N00) ont été écartés du modèle.

Les paramètres compositionnels jouant sur la solubilité de l'iode sont nombreux et difficiles à simplifier. Grousset 2016 (repris par Cicconi et al. 2020) a montré que la substitution du  $\text{SiO}_2$  par le  $\text{B}_2\text{O}_3$  dans un verre était favorable à l'incorporation de l'iode dans le réseau. L'importance du bore est également soulignée par la forte différence de teneur en iode entre des verres borosilicatés et aluminosilicatés analogues (ISG vs TY, tableau 3.1). La teneur en  $\text{B}_2\text{O}_3$  est donc un paramètre indispensable au calcul de la solubilité en iode (figure 3.5). Dans les verres, l'aluminium est un formateur de réseau relativement similaire au silicium, bien qu'il nécessite un cation compensateur de charge dans son environnement. On peut considérer qu'il occupe la même fonction que le silicium, c'est pourquoi les teneurs en  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont sommées et regroupées en un seul paramètre (tableau 3.5).

Le sodium est un cation qui joue un rôle clé dans l'incorporation de l'iode dans le verre (Riley et al. 2014, McKeown et al. 2015, Grousset 2016) notamment en raison de sa proximité directe avec l'iode (Riley et al. 2014, McKeown et al. 2015). Le calcium est également impliqué dans la solubilité de l'iode (figure 3.6, partie XANES). De plus, la substitution du calcium par le sodium modifie fortement la solubilité de l'iode (tableau 3.5, figure 3.7). Ces teneurs en  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{CaO}$  sont donc des paramètres incontournables du modèle.

Enfin la charge d'iode initiale et le composé chargé sont des paramètres qui ont une influence sur la quantité d'iode incorporée dans le verre (tableau 3.5, figures 3.4 et 3.7). La charge en iode initiale a été divisée en deux paramètres, l'un correspondant à la charge en  $\text{I}_2$ , et l'autre à l'exponentielle de l'état redox du verre. Le modèle présenté est une régression linéaire multiples à partir des paramètres présentés dans le tableau 3.5. L'ordonnée à l'origine est fixée à zéro pour mieux contraindre le modèle.

$$\begin{aligned}
 I \text{ incorporé (mol. \%)} &= -7.26 \cdot 10^{-3} [\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3] + 2.67 \cdot 10^{-2} [\text{B}_2\text{O}_3] - 2.19 \cdot 10^{-2} [\text{CaO}] \\
 &+ 5.35 \cdot 10^{-2} [\text{Na}_2\text{O}] + 7.27 \cdot 10^{-3} [I \text{ chargé}] + 0.42 e^{\text{redox}} \\
 &+ 5.94 \cdot 10^{-2} \text{Ln} \int I_2
 \end{aligned}$$

Le jeu de données est un peu faible et disparate par rapport au nombre de paramètres (45 points pour 7 paramètres). Malgré tout, le coefficient de détermination est tout à fait correct (0.952). Les points expérimentaux ont été recalculés à partir du modèle (tableau 3.5) et sont présentés dans la figure 3.16. Les points les moins bien reproduits aux synthèses dont les capsules ont été chargées en  $I_2O_5$ . Pour les simulants simplifiés de verres nucléaires ISG et NH, ainsi que pour les verres CN, les données sont bien reproduites. On peut donc considérer que ce modèle fonctionne bien pour les compositions du système  $SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3-CaO-Na_2O(-ZrO_2)$  chargés en  $I_2$ .

Les compositions ISG et NH sont des représentations simplifiées des verres nucléaires. Ces derniers comptent des dizaines d'oxydes différents dans leur composition. Si cette étude démontre la viabilité de la pression pour l'incorporation de l'iode dans les verres borosilicatés, elle se limite à l'étude du rôle de quelques oxydes sur la solubilité de l'iode. Il est probable que l'iode soit légèrement moins soluble dans des simulants de verres nucléaires que dans les verres étudiés ici, comme le suggère l'expérience SON68 22 (dont la composition est similaire à ISG), ou l'étude de Riley et al. 2014 (dont la composition ressemble à celle de NH, tableaux 3.1 et 3.5). Il reste encore du travail pour déterminer comment l'iode se comporte dans un verre plus complexe qu'ISG ou NH.

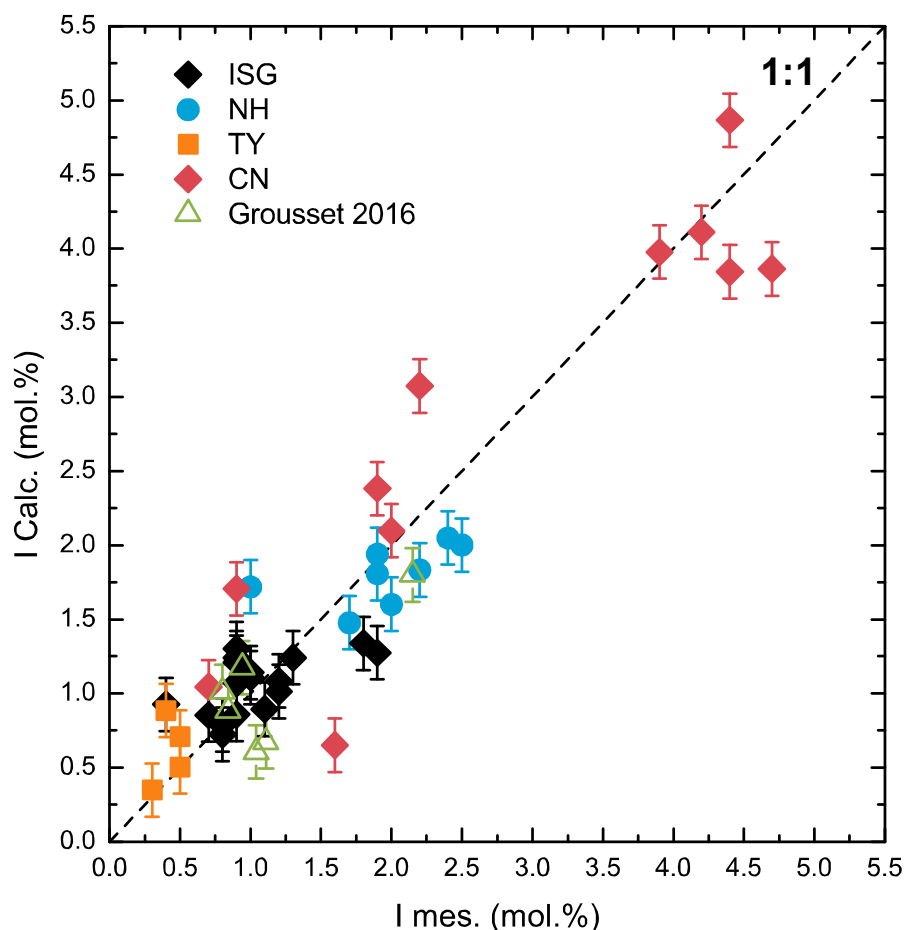


Figure 3.16 : Teneurs en iode calculées par le modèle pour les simulants de verres nucléaires à partir des données expérimentales, en fonction des teneurs mesurées (tableau 3.5). Les points les moins bien reproduits correspondent aux expériences chargées en  $I_2O_5$ .



L'incorporation de l'iode dans les verres est fortement influencée par la fraction d'oxygène dans la phase fluide (figure 3.15). Cependant, les expériences impliquant l'enrichissement de la phase fluide en oxygène sont encore trop peu nombreuses et exploratoires pour bien définir le rôle de l'oxygène dans l'incorporation de l'iode dans les verres. L'amélioration du modèle, et sa capacité à prévoir la solubilité de l'iode dans une large gamme de composition nécessitera une grande quantité de données expérimentales. Enfin, pour des raisons de simplicité, le modèle préliminaire présenté ici est une régression multilinéaire. L'apport de données supplémentaires ouvrira la porte à des modèles plus élaborés.

**La modélisation est une étape clé de la méthode scientifique. Bien que les données expérimentales sur la solubilité de l'iode dans les verres soient clairsemées et décousues, les mécanismes d'incorporation de l'iode dans les verres sont maintenant bien compris pour émettre un modèle préliminaire.**

**Ici un jeu de données tenant compte d'une grande variété de compositions borosilicatées, provenant de cette étude et de la littérature, a été utilisé pour développer un modèle pour les compositions du système  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O(-ZrO}_2\text{)}$  et les compositions plus simples que ce système.**

**Des données supplémentaires pour des conditions thermodynamiques et compositionnelles variées sont nécessaires pour continuer de développer un modèle précis pour une grande diversité de verres.**

**Des données supplémentaires sont également nécessaires pour comprendre les verres plus complexes, notamment les simulants de verres nucléaires comptant des dizaines d'oxydes comme le SON68.**

### 3.5 Conclusion

Les expériences en conditions extrêmes ont permis de synthétiser des verres borosilicatés similaires aux verres nucléaires dopés en iode. Les verres dopés présentent une teneur en iode relativement homogène. Certaines expériences présentent des bulles d'I<sub>2</sub>, attestant que les synthèses se sont déroulées en conditions saturantes. Ces bulles sont généralement imperceptibles dans les verres nucléaires simplifiés ISG et NH, mais facilement observables dans un verre aluminosilicate inspiré de la composition ISG. Des phases cristallisées sont observées pour certaines expériences marginales, et sont rares dans les verres ISG et NH.

La solubilité de l'iode dans les verres augmente avec la pression. La solubilité de l'iode entre 0.5 et 2 GPa est de l'ordre de 0.4 mol % pour les compositions aluminosilicatés, 1 mol.% pour le simulant simplifié de verre nucléaire polymérisé ISG, et 2 mol % pour le simulant de verre nucléaire dépolymérisé NH. Ces valeurs sont au-dessus de ce qui a pu être atteint à pression atmosphérique par d'autres études (Riley et al. 2014, McKeown et al. 2015). La teneur en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et en cations non formateurs de réseau sont donc des facteurs importants pour solubiliser de l'iode dans les verres. La température n'a pas d'effet significatif sur la solubilité de l'iode dans cette gamme de pression (0.5-2 GPa) et de compositions.

Dans ces verres l'espèce dominante est l'I<sup>-</sup> si l'iode est chargé sous forme d'I<sub>2</sub>, mais l'espèce I<sup>5+</sup> peut être observée dans les verres riches en sodium. La teneur en oxygène dans la phase fluide est un facteur favorisant l'incorporation de l'iode, et qui favorise la présence de l'espèce I<sup>5+</sup>. Le chargement d'iode sous forme d'I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans la capsule permet d'atteindre des teneurs en iode supérieures aux teneurs atteintes si l'iode est chargé sous forme d'I<sub>2</sub>. Les teneurs en iode plus élevées atteintes lorsque l'espèce I<sup>5+</sup> est présente sont probablement dues au plus faible rayon ionique de l'I<sup>5+</sup> (44 ppm) comparé à l'I<sup>-</sup> (220ppm). Ce mode de chargement n'a pas été testé sur les verres ISG et NH.

Les XAS montrent que l'iode se place au voisinage des cations non formateurs de réseaux, comme le sodium et le calcium. L'iode ne semble pas avoir de préférence entre le sodium et le calcium dans les verres. La proximité de l'iode avec les cations non formateurs de réseau explique la plus grande solubilité de celui-ci dans les verres qui en sont riches, comme le verre NH. Une étude corolaire montre que la solubilité de l'iode est fortement influencée par la substitution d'un alcalin par un alcalino-terreux, et de manière non linéaire. Un verre sodique peut incorporer plus d'iode qu'un verre calcique, et un mélange alcalin/alcalino-terreux solubilise moins d'iode qu'aux pôles purs. La nature de l'alcalino-terreux semble jouer un rôle, le barium étant plus favorable à l'incorporation d'iode que le calcium, ce qui est probablement lié à son rayon ionique (149 pm vs 114 pm en coordinance 6, Shannon 1976). Il est probable que la nature de l'alcalin joue également un rôle, comme suggéré par Grousset 2016. Le rubidium par exemple, a un rayon ionique plus grand que le sodium (166 pm vs 116 pm en coordinance 6, Shannon 1976), ce qui pourrait favoriser l'incorporation de l'iode, à l'instar de la substitution du calcium par le barium. Ce point reste à explorer.

De nombreuses questions persistent sur la relation entre la teneur en oxygène dans la phase fluide et les mécanismes d'incorporation de l'iode. Dans le cas d'une phase fluide composée à 100% d'I<sub>2</sub>, l'incorporation d'iode dans le réseau devrait provoquer la formation d'oxygène moléculaire (O<sub>2</sub>), et probablement son exsolution, ce qui n'est pas encore vérifié. La provenance des oxygènes ponctionnés dans le réseau pour cette réaction n'est pas encore identifiée.

Dans le cas d'une phase fluide enrichie en oxygène, la proportion d'I<sup>5+</sup> formé en fonction de la proportion d'oxygène dans la phase fluide reste à modéliser par l'apport de nouvelles données expérimentales. Il reste à découvrir si l'augmentation d'oxygène dans la phase fluide peut provoquer l'apparition de l'espèce I<sup>7+</sup>. La solubilité de l'espèce I<sup>7+</sup> pourrait être comparable à celle de l'espèce I<sup>5+</sup> à première approximation, vu leur rayon ionique très proche (42 et 44 pm respectivement). Néanmoins la formation de composés IO<sub>4</sub><sup>-</sup>, plus volumineux que les IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, devrait rendre cette espèce moins soluble que l'espèce I<sup>5+</sup>. Ce point est spéculatif, et reste à explorer.

Les mécanismes de dissolution de l'iode sont maintenant bien définis, et sont liés à la disponibilité des cations non formateurs de réseau d'une part (pour les espèces I<sup>-</sup> et I<sup>5+</sup>), et à la présence d'oxygène dans la phase fluide d'autre part (pour l'espèce I<sup>5+</sup>). Le ponctionnement de cations non formateurs de réseau pour la compensation de charge des espèces I<sup>-</sup> et IO<sub>3</sub><sup>-</sup> va avoir un impact direct sur la structure du réseau.



# Chapitre 4. Influence de l'iode sur la structure et les propriétés physiques des verres borosilicatés

Dans le chapitre précédent, il a été mis en évidence que l'iode pouvait être incorporé dans les verres borosilicatés en utilisant la pression. La teneur en iode des verres synthétisés sous haute pression s'étend de 0.4 à 4.7 mol.% pour les borosilicates, et dépend de paramètres chimiques et physiques : pression, teneur en bore, teneur en cations non formateurs de réseau comme le Na ou le Ca, charge initiale d'iode, et charge d'oxygène. Les spectroscopies XPS et XAS ont également montré que l'iode se trouvait au voisinage des cations non formateurs de réseau, comme le Na ou le Ca.

L'incorporation de l'iode dans la matrice vitreuse modifie la structure de celle-ci. La proximité de l'iode avec le sodium et le calcium est susceptible d'affecter la polymérisation du réseau. De même, cet élément peut impacter la viscosité, et donc la température de transition vitreuse, des verres dans lesquels il est incorporé.

Dans ce chapitre, les modifications structurales induites par l'iode sur la charpente silicatée seront étudiées par spectroscopie Raman. Les environnements du sodium et de l'aluminium sont sondés par spectroscopie RMN du  $^{23}\text{Na}$  et de  $^{27}\text{Al}$ . Les environnements du bore, élément formateur de réseau incontournable de la structure des verres borosilicatés, seront étudiés par spectroscopie Raman et RMN, afin de déterminer les modifications apportées par l'incorporation de l'iode sur la structure du réseau borosilicaté. Une étude calorimétrique montrera l'effet de l'iode sur la température de transition vitreuse des verres borosilicatés. Au terme de ce chapitre, les relations entre modifications structurales et propriétés physiques seront discutées, et nous verrons comment la composition des verres peut être ajustée pour accommoder l'influence de l'iode sur la structure.

## 4.1 Influence de l'iode sur la charpente silicatée

L'oxyde de silicium est un composant incontournable pour la fabrication des verres. Il forme des unités structurales tétraédriques  $[\text{SiO}_4]^0$ , sans déficit de charge si tous les oxygènes sont pontants (contrairement aux unités tétraédriques formées par l'aluminium ou le bore par exemple). C'est le constituant majeur des verres de cette étude : ~60 mol.%  $\text{SiO}_2$  pour ISG, ~43 mol.% pour NH, et ~32 mol.% dans les CN. On distingue plusieurs unités structurales  $\text{SiO}_4$  en fonction du nombre d'oxygènes pontants des dites unités, notées  $Q_n$  (Virgo et al. 1980, Schramm et al. 1984, McMillan et al. 1992, Schneider et al. 1987, Wang et al. 1995, Stebbins et al. 1992, 1995, Mysen & Frantz 1994). Les unités les plus connectées sont celles dont le  $n$  est le plus élevé. On peut estimer la proportion de chaque  $Q_n$  en simulant la région ~800-1200  $\text{cm}^{-1}$  des spectres Raman des verres, qui correspond aux vibrations d'étirement symétrique ( $\nu_1$ ) de la charpente silicatée (figure 4.1, Mysen et al. 1980, 1982, Matson et al. 1983, Merzbacher & White 1991, Malfait et al. 2007).

Les spectres Raman des compositions ISG et NH dans la région de la charpente silicatée sont simulés par quatre pics gaussiens, situés à ~930-940  $\text{cm}^{-1}$  pour les  $Q_1$ , ~990-1000  $\text{cm}^{-1}$  pour les  $Q_2$ , ~1060-1070  $\text{cm}^{-1}$  pour les  $Q_3$ , et ~1120-1140  $\text{cm}^{-1}$  pour les  $Q_4$  (figure 4.1). Les résultats des simulations Raman sont présentés dans le tableau 4.1. La plupart des échantillons de verre dopés en iode présentent une fluorescence importante, particulièrement pour les échantillons ISG. Seuls les spectres ne présentant pas de fluorescence ont été simulés (tableau 4.1). L'objectif des simulations est de voir comment évoluent les proportions de chaque  $Q_n$ . La contribution des vibrations Zr-O-Zr à ~980  $\text{cm}^{-1}$  présentes dans la composition ISG n'est pas prise en compte, car considérée constante d'un spectre à l'autre (Quintas et al. 2017, Lu et al. 2018). La figure 4.1 présente des spectres des verres ISG et NH de départ et dopés en iode. Les pics utilisés pour simuler les spectres correspondants sont également présentés (les paramètres des pics sont présentés dans le tableau 4.1). La fluorescence accrue dans les échantillons ISG limite le nombre de points disponibles.

On voit sur la figure 4.1 que la forme de la région de la charpente silicatée des spectres Raman est quasiment inchangée avec l'incorporation d'iode sous pression pour la composition ISG. Par contre, la région de la charpente silicatée est décalée vers les hautes fréquences. Par exemple, la position du maximum de cette région, corrélé à la position du pic  $Q_2$ , est de 992  $\text{cm}^{-1}$  pour ISG, contre 999  $\text{cm}^{-1}$  pour ISG 21-3 (figure 4.1, tableau 4.1). Ce constat est le même pour les pics utilisés pour la simulation des spectres correspondants : le pic  $Q_1$  est décalé de 932  $\text{cm}^{-1}$  à 940  $\text{cm}^{-1}$ , le pic  $Q_3$  de 1070  $\text{cm}^{-1}$  à 1073  $\text{cm}^{-1}$ , et le  $Q_4$  de 1141  $\text{cm}^{-1}$  à 1150  $\text{cm}^{-1}$ . Ce décalage est dû à l'augmentation de la pression (Muniz et al. 2016, 2020). On retrouve ce décalage pour tous les échantillons ISG haute pression (tableau 4.1)

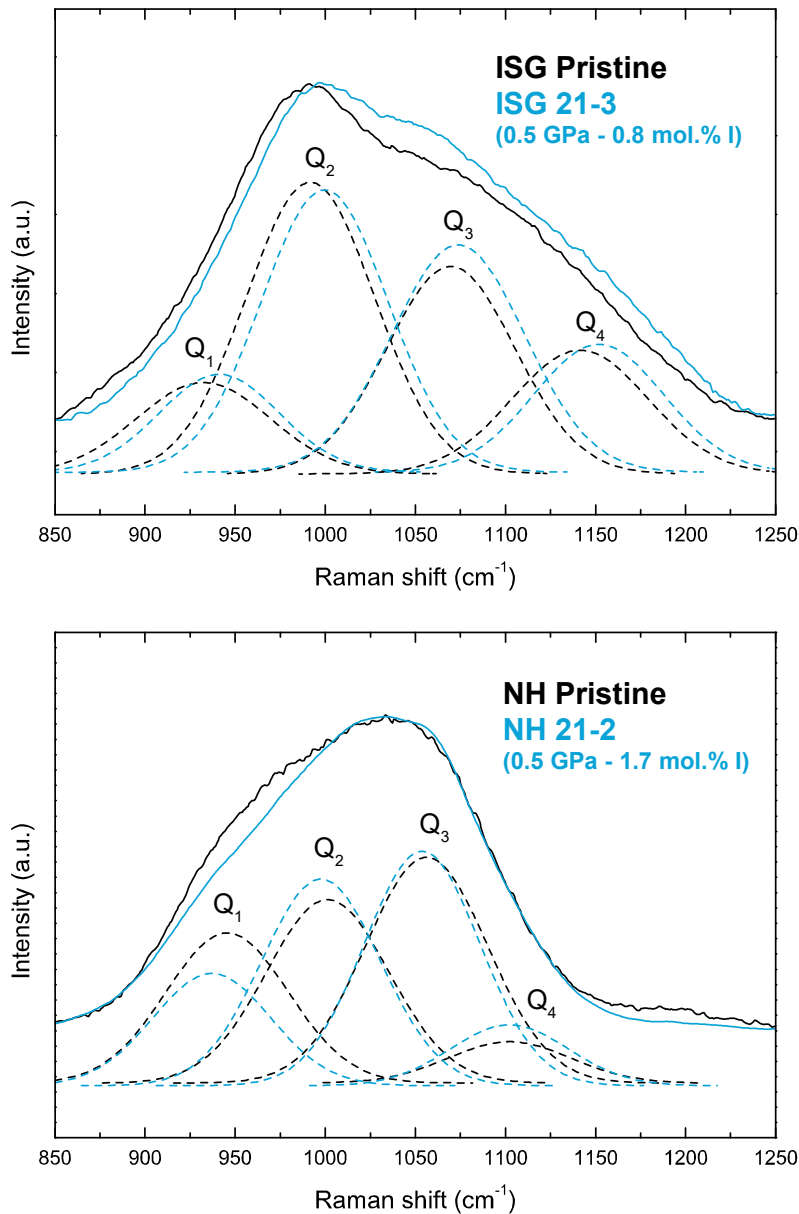


Figure 4.1 : Comparaison de spectres Raman des verres initiaux ISG et NH (en noir), avec des verres dopés en iode sous haute pression (en bleu). Les pics utilisés pour les simulations sont présentés en pointillés. La forme du spectre et les proportions des  $Q_n$  sont quasiment identiques entre ISG et ISG 21-3, mais la signature de la charpente silicatée est décalée vers les hautes fréquences, ce qui est un effet de la pression (Muniz et al. 2016, 2020). Entre NH et NH 21-2 la forme du spectre change, ce qui est associé à un changement dans les proportions de  $Q_n$ , en faveur des  $Q_n$  au  $n$  élevé. Cela correspond à une polymérisation de la charpente silicatée.

Pour la composition NH, on peut voir que la forme de la région de la charpente silicatée varie entre le verre initial et le verre dopé en iode sous pression (figure 4.1). Comparé au verre initial, le spectre de NH 21-2 (1.7 mol.% I) s'affaisse dans la zone des 925-975  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui est lié à une évolution de la proportion des  $Q_1$  et  $Q_2$ . La proportion de  $Q_1$  est plus faible dans le verre dopé en iode (18.9 %) que dans le verre initial (25.1 %), tandis que la proportion de  $Q_2$  et  $Q_3$  sont en augmentation (de 31.3 % à 34.3 % pour les  $Q_2$ , et de 36.7 % à 40 % pour les  $Q_3$ , tableau 4.1). Les décalages de pics ne sont ici pas aussi significatifs et systématiques que pour les ISG (figure 4.1, tableau 4.1), et sont liés aux degrés de liberté laissés aux pics pour les simulations.

Un paramètre couramment utilisé pour qualifier l'état de polymérisation de la charpente silicatée dans les verres silicatés et aluminosilicatés est le NBO/T (non-bridging oxygen per tetraedron, Mysen et al. 1980, 1982). Les surfaces dérivées des différentes unités  $Q_n$  par simulation Raman peuvent être utilisées pour qualifier l'évolution de l'état de polymérisation de la charpente silicatée de manière relative (tableau 4.1). On peut estimer la proportion d'oxygènes non pontant par tétraèdre (NBO/T) à partir de la formule donnée par Mysen (2014) :

$$\frac{NBO}{T} = \sum_{n=0}^{n=4} (4 - n) \chi_{Q_n} \quad (4.1)$$

Où  $n$  est le nombre d'oxygènes pontant (BO) et  $X_{Q_n}$  la fraction de l'espèce  $Q_n$  (donnée dans le tableau 4.1). Le NBO/T n'est pas un outil adapté pour qualifier à lui seul la polymérisation d'un réseau de verre borosilicaté (Dell et al. 1983, Jantzen 2017, Ding et al. 2018) : le paramètre le plus important pour qualifier l'état de polymérisation d'un verre borosilicaté est le N4 (proportion d'unités  $BO_4$ , Dell et al. 1983). Ici, on ne prend en compte que des surfaces interprétées comme étant représentatives des unités  $Q_n$  spécifiquement. Le NBO/T obtenu ici est en fait un NBO/Si fictif (car on ne connaît pas les facteurs de proportionnalité entre les  $X_{Q_n}$  et les  $A_{Q_n}$ ) et est une estimation obtenue à partir d'un modèle de simulation de spectre Raman simplifié. L'erreur sur les valeurs des NBO/Si calculé est du même ordre que l'erreur sur la somme des surfaces simulées (~5%, Malfait et al. 2007). Les valeurs de NBO/Si du tableau 4.1 sont présentées sur la figure 4.2.

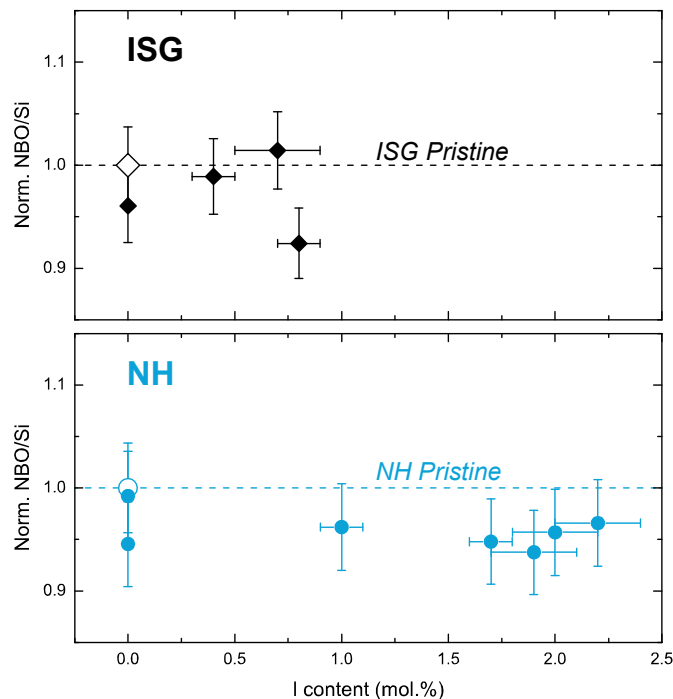


Figure 4.2 : Évolution du NBO/Si estimée en fonction de la teneur en iode dans les simulants de verres nucléaires simplifiés ISG et NH (tableau 4.1). Les NBO/Si sont calculés à partir des simulations de la charpente silicatée sur les spectres Raman (figure 4.1) et normalisé au NBO/Si du verre de départ (Figurés blanc, et ligne pointillée).



Tableau 4.1 : Surfaces relatives des pics assignés aux vibrations des espèces  $Q_n$  des simulations de spectres Raman. Les  $Q_n$  sont simulés avec des gaussiennes. L'erreur sur les simulations est de l'ordre de 10% du total des surfaces simulées.

Échantillon	P	Iode	Surface relative (%)				Position (cm <sup>-1</sup> )				Largeur à mi-hauteur (cm <sup>-1</sup> )				NBO/Si <sup>a</sup>
	GPa	mol.%	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	Q <sub>3</sub>	Q <sub>4</sub>	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	Q <sub>3</sub>	Q <sub>4</sub>	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	Q <sub>3</sub>	Q <sub>4</sub>	
ISG Pristine	10 <sup>-4</sup>	0	13.1	40.2	28.6	18.1	932	992	1070	1141	88	84	84	89	1.48
ISG 11	0.5	0.4 (0.1)	13.7	36.0	33.6	16.7	939	998	1072	1145	80	82	85	83	1.47
ISG 21-2	0.5	0.7 (0.2)	15.5	36.6	30.9	17.1	944	999	1072	1146	83	84	84	86	1.51
ISG 21-3	0.5	0.8 (0.1)	10.1	36.7	33.3	19.8	940	999	1073	1150	80	84	86	89	1.37
ISG 22 I-free	1	0	12.3	36.6	32.4	18.7	934	995	1071	1141	87	84	82	82	1.43
NH Pristine	10 <sup>-4</sup>	0	25.1	31.3	36.7	7.0	946	1003	1058	1105	75	75	75	75	1.74
NH 21-2	0.5	1.7 (0.1)	18.9	34.3	40.0	6.8	938	999	1057	1117	76	76	77	67	1.65
NH 22 I-free	1	0	20.7	36.8	37.5	5.0	939	1002	1058	1110	82	86	83	74	1.73
NH 22-1	1	1.0 (0.1)	19.6	36.3	36.5	7.6	936	1001	1059	1116	87	87	82	88	1.68
NH 22-2	1	2.0 (0.3)	20.0	35.9	35.3	8.9	936	997	1056	1109	83	81	78	80	1.67
NH 23 I-free	1.5	0	19.3	35.6	36.0	9.2	934	995	1055	1104	83	81	78	74	1.65
NH 23-1	1.5	1.9 (0.3)	19.0	34.3	38.1	8.7	935	997	1055	1106	82	82	81	80	1.64
NH 34-1	2	2.2 (0.2)	19.4	33.9	42.4	4.3	935	996	1059	1126	80	78	79	69	1.68

<sup>a</sup> Le NBO/Si est estimé à partir de la formule  $NBO/Si = \sum(4-n)XQ_n$  où  $n$  est le nombre de BO et  $XQ_n$  la fraction relative de chaque espèce  $Q_n$  (Mysen 2014). Attention, la valeur obtenue est une estimation obtenue par un modèle de déconvolution simple, elle ne peut être utilisée que pour comparer les échantillons entre eux.

On voit sur la figure 4.2 l'évolution du NBO/Si dans les échantillons de verres dopés en iode sous pression, obtenu par simulation des spectres Raman dans la région de la charpente silicatée (figure 4.1, tableau 4.1), normalisé au NBO/Si calculé des verres de départ. Le NBO/Si diminue avec la pression pour les compositions ISG et NH (figure 4.2). Cette baisse est faible : 1.43 vs 1.48 pour ISG 22 I-free et ISG pristine respectivement, 1.73 et 1.65 pour NH 22 I-free et NH 23 I-free respectivement, contre 1.74 pour NH pristine (tableau 4.1). Cela montre que la pression a un effet polymérisant sur la charpente silicatée pour ces deux compositions, ce qui est cohérent avec les connaissances sur la polymérisation des verres avec la pression (McMillan & Wilding 2009, Muniz et al. 2020).

Le NBO/Si des verres dopés en iode est systématiquement plus faible que celui du verre de départ, que ce soit pour la composition ISG ou NH, à l'exception d'un point (ISG 21-2, figure 4.2). Par exemple les points NH 21-2 et NH23-1 ont des teneurs en iode de 1.7 et 1.9 mol. % respectivement) et ont des NBO/Si quasiment identiques (1.65 et 1.64) inférieurs à celui de NH pristine (1.74, tableau 4.1). Il n'est pas possible de simuler l'évolution du NBO/Si en fonction de la teneur en iode à cause du trop faible nombre de points (tableau 4.1, figure 4.2). Néanmoins, on voit que les NBO/Si des verres dopés en iode ne sont pas significativement différents des NBO/Si des verres haute pression sans iode pour la composition ISG (figure 4.2). Cela suggère fortement que l'incorporation d'iode dans le réseau ne modifie pas significativement l'état de polymérisation de la charpente silicatée dans cette composition (figure 4.2). Il se pourrait qu'il y ait un léger effet polymérisant de l'iode sur la charpente silicatée pour la composition NH, si l'on considère que le NBO/Si de l'échantillon NH 22 I-free est surévalué.

Il n'est pas incohérent pour ces compositions borosilicatées de n'observer aucune modification notable sur la charpente silicatée avec l'incorporation de l'iode. En effet comme présenté dans le chapitre 3, l'iode se place au voisinage de cations modificateurs de réseau comme le sodium ou le calcium. Des unités structurales tétraédriques à charge négative (notamment les  $\text{BO}_4^-$ ) seront plus susceptibles d'être impactées par l'incorporation de l'iode au voisinage des cations compensateurs de charges que le réseau silicaté (i.e. la compensation de charge est affectée, Dell et al. 1983, Hubert & Faber 2014, Grousset 2016, Cicconi et al. 2020). De plus, l'analyse par spectroscopie Raman ne donne qu'une vision partielle du comportement de la charpente silicatée. Seule une étude spécifique par spectroscopie RMN du  $^{29}\text{Si}$  et de l' $^{17}\text{O}$  permettra de qualifier et de quantifier de manière fiable l'effet de l'iode sur la charpente silicatée.

**La pression a un effet polymérisant sur la charpente silicatée des compositions ISG et NH.**

**L'effet de l'iode sur l'état de polymérisation ne semble pas significatif pour ISG, mais pourrait favoriser la polymérisation pour la composition NH. Une étude par spectroscopie RMN du  $^{29}\text{Si}$  et du  $^{17}\text{O}$  permettrait d'éclaircir ce point.**

## 4.2 Influence de l'iode sur l'environnement du $^{23}\text{Na}$ dans les verres par spectroscopie RMN

Le sodium est un cation compensateur de charges jouant un rôle très important dans la structure des verres. Il est indispensable à la compensation des charges des tétraèdres  $\text{AlO}_4^-$  (Stebbins et al. 2013) et des tétraèdres  $\text{BO}_4^-$  (Smedskjaer et al. 2011, Stebbins 2016). Or, on a vu dans le chapitre 3 que l'iode se plaçait à proximité du sodium (et aussi du calcium), ce qui va impacter la compensation des charges de ces unités structurales. Dans cette partie, on montrera par spectroscopie RMN du  $^{23}\text{Na}$  comment l'iode modifie l'environnement du sodium dans les verres.

### 4.2.1 Sur le rôle du sodium dans les compositions de départ

Les spectres du  $^{23}\text{Na}$  des verres de départ sont présentés dans la figure 4.3. Les résultats des simulations des spectres du  $^{23}\text{Na}$  sont présentés dans le tableau 4.2. Comme tous les spectres RMN de  $^{23}\text{Na}$  dans les verres en conditions MAS, les spectres des verres étudiés se présentent sous forme de pics larges et asymétriques, allongés vers les valeurs de déplacement chimique négatives (figure 4.3, Xue & Stebbins 1993, Stebbins 1998). Un spectre du  $^{23}\text{Na}$  dans un verre regroupe toutes les contributions de tous les environnements du  $\text{Na}^+$  existant dans le verre analysé, sans possibilité de discriminer chaque environnement possible. La spectroscopie RMN du  $^{23}\text{Na}$  permet de sonder le rôle du sodium (compensateur de charge ou modificateur de réseau) à partir de deux paramètres : le déplacement chimique ( $\delta_{\text{iso}}$  en ppm), et l'élargissement quadripolaire moyen ( $C_q$  en MHz). Ces deux paramètres sont obtenus par simulation des spectres par une fonction « CZSimple » (voir chapitre 2). L'erreur sur les valeurs obtenues est de l'ordre de 5%.

Dans une composition donnée, le  $\delta_{\text{iso}}$  est principalement dépendant de la moyenne des distances Na-O : si le  $\delta_{\text{iso}}$  augmente, c'est que la distance moyenne Na-O diminue (Xue & Stebbins 1993, Stebbins 1998, Angeli et al. 2011, Gambuzzi et al. 2014, Stebbins 2020). Si le  $\delta_{\text{iso}}$  est principalement corrélé aux distances Na-O, il est également fonction de la coordinance du sodium, et du rôle des oxygènes qui l'entourent (les distances entre sodium et oxygènes sont plus grandes si les oxygènes sont pontants que s'ils sont non pontants, voir Stebbins 1998). Ainsi plusieurs compositions de verres peuvent avoir des distances Na-O identiques, pour un  $\delta_{\text{iso}}$  positivement corrélé à la coordinance du sodium (Gambuzzi et al. 2014).

Le  $C_q$  est assez compliqué à interpréter, car il dépend de la coordinance mais aussi de la géométrie de l'environnement de l'élément sondé (Koller et al. 1994). Dans un verre, il ne peut être interprété sans prendre en compte l'évolution du  $\delta_{\text{iso}}$ . On peut considérer (en restant prudent) que dans un verre le  $C_q$  est corrélé à la coordinance du sodium si le  $\delta_{\text{iso}}$  est constant (Gambuzzi et al. 2014, Stebbins 2020), mais n'est pas très précis dans la définition de la première sphère de coordinance, à cause de la large distribution de sites possibles (plusieurs coordinances possibles pour un sodium dans le même verre, variations des distances Na-O). Globalement, le  $C_q$  diminue si la coordinance du sodium augmente (Gambuzzi et al. 2014).

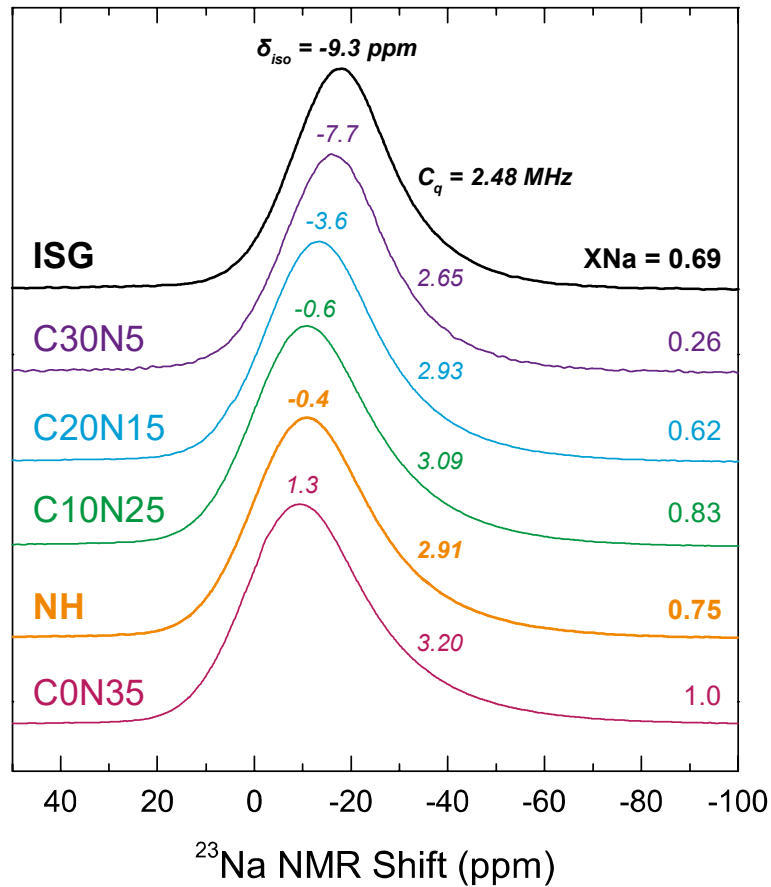


Figure 4.3 : Spectres RMN MAS du  $^{23}\text{Na}$  dans les verres de départ de cette étude (normalisés et classés en fonction de leur  $\delta_{iso}$ ). Les  $\delta_{iso}$  sont extraits du tableau 4.2, et obtenus à partir de simulations de spectres (se référer au chapitre 2).

La figure 4.4 présente les constantes de couplage quadripolaire ( $C_q$ ) obtenues par simulations et présentées dans le tableau 4.2, en fonction du  $\delta_{iso}$ , pour tous les échantillons. Le  $\delta_{iso}$  varie de -9.3 ppm à 1.3 ppm dans les verres de cette étude, depuis ISG jusqu'à C0N35-0 respectivement. Le  $C_q$  varie de 2.35 MHz pour ISG à 3.20 MHz pour C0N35-0 (figure 4.4, tableau 4.2). L'augmentation du  $\delta_{iso}$  et du  $C_q$  avec l'augmentation de la teneur en sodium dans un verre traduit une diminution de la coordinance du sodium et des distances Na-O (Gambuzzi et al. 2014, Stebbins 2020). Cela est visible sur la figure 4.4 entre ISG et C0N35 pour lesquels le  $\delta_{iso}$  (-9.3 et 1.3 ppm respectivement) est fonction de la teneur en sodium (12.6 mol.% et 32.5 mol.%  $\text{Na}_2\text{O}$  respectivement). Le  $\delta_{iso}$  est plus élevé dans les verres où le sodium joue principalement un rôle de modificateur de réseau (formation de NBO, comme dans les CN au XNa élevés et NH), que dans un verre polymérisé où il est essentiellement compensateur de charges (comme dans ISG ou C30N5, figure 4.4). De la même manière, le  $C_q$  augmente entre ISG (2.48 MHz) et NH (2.91 MHz), ce qui montre que le sodium se comporte plus comme un compensateur de charge dans les verres ISG que dans les verres NH. Dans les verres NH, le sodium se comporte plus comme un modificateur de réseau que comme un compensateur de charges.

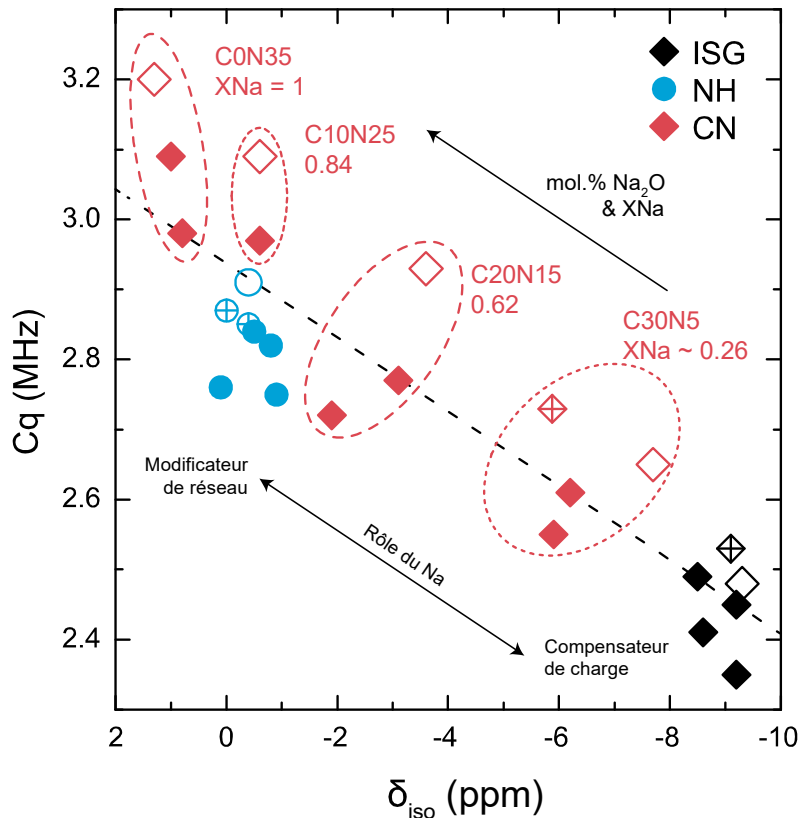


Figure 4.4 : Évolution de la constante de couplage quadripolaire ( $C_q$ ) en fonction du déplacement chimique ( $\delta_{iso}$ ) pour les échantillons présentés dans le tableau 4.2. Les figurés blancs correspondent aux verres de départ, présentés dans la figure 4.3, les figurés contenant une croix sont des synthèses haute pression sans iode, tandis que les figurés pleins représentant les verres dopés en iode. Le  $\delta_{iso}$  et le  $C_q$  sont corrélés et proportionnels à la teneur en sodium dans le verre, et au  $X_{Na}$  (tendance en pointillés, voir Quintas et al. 2008 & Stebbins 2020). L'erreur est du même ordre de grandeur que les figurés pleins.

Le  $\delta_{iso}$  et du  $C_q$  sont également fonctions du  $X_{Na}$  ( $= [Na_2O]/([CaO]+[Na_2O])$ ), figure 4.4, Quintas et al. 2008, Lee & Sung 2008, Gambuzzi et al. 2014). La série des verres CN est riche en cations non formateurs de réseau (de l'ordre de 30 mol.% de  $CaO+Na_2O$ , tableau 3.1). Le calcium est un compensateur de charge médiocre, et si du sodium est présent dans le verre, le calcium se comportera essentiellement comme un modificateur (Quintas et al. 2008). Si le  $X_{Na}$  est faible, les Na seront majoritairement employés à compenser des charges, donc un  $\delta_{iso}$  et un  $C_q$  faible (comme pour C30N5-0, -7.7 ppm et 2.65 MHz, figure 4.4). Inversement, dans un verre très riche en sodium, au  $X_{Na}$  élevé, le  $\delta_{iso}$  et le  $C_q$  sont élevés, car les distances Na-O et la coordinance du sodium sont faibles (comme pour C0N35-0, 1.3 ppm et 3.2 MHz, figure 4.4).

#### 4.2.2 Effet de pression sur l'environnement du sodium

Les effets de l'iode et de la pression sur le  $\delta_{iso}$  et le  $C_q$  sont visibles sur la figure 4.4, entre les figurés blancs (verre de départ) et les figurés pleins (verres dopés en iode et sous haute pression); les effets de l'iode et de la pression sur le  $\delta_{iso}$  et le  $C_q$  sont représentés plus spécifiquement sur la figure 4.5. Pour les verres ISG et NH, le  $\delta_{iso}$  et le  $C_q$  varient légèrement

en fonction de la pression (figure 4.5 A & B pour une teneur en iode nulle). Le  $\delta_{\text{iso}}$  tend à augmenter pour les deux compositions avec la pression (figure 4.5 A, tableau 4.2), ce qui pourrait se traduire par une faible diminution des distances Na-O, comme présenté par Gaudio et al. 2015. Bien que l'effet de la pression sur le  $C_q$  soit peu marqué sur les deux compositions ISG et NH, il est antagoniste entre les deux compositions. En effet, le  $C_q$  tend à diminuer légèrement pour la composition NH, tandis qu'il augmente légèrement pour la composition ISG (figure 4.5 B). Cette variation est du même ordre que l'erreur pour le  $\delta_{\text{iso}}$  et le  $C_q$ .

Dans le cas d'ISG, la hausse du  $\delta_{\text{iso}}$  et du  $C_q$  (figure 4.5 A & B) s'interprète par une très légère diminution du volume des « cages » d'oxygènes entourant les Na avec la pression, et ce par une densification du réseau autour des Na (Kesley et al. 2009, Gaudio et al. 2015) ; et par conséquent, une faible diminution des distances Na-O, sans nécessairement observer une diminution marquée de la coordinance. NH est un verre dépolymérisé dans lequel le sodium se comporte comme un modificateur de réseau, et donc forme des oxygènes non pontants. Une augmentation du  $\delta_{\text{iso}}$  avec la pression (figure 4.5 A) est une conséquence d'une légère augmentation de la coordinance du Na avec la pression, comme en témoigne la diminution du  $C_q$  (figure 4.5 B). Pour le verre dépolymérisé NH, la pression induit une polymérisation du réseau, et donc une baisse de la proportion des oxygènes non pontants au profit de la proportion d'oxygènes pontants (Stebbins 2020). Ici, l'augmentation du  $\delta_{\text{iso}}$  est liée au fait que les distances Na-BO sont plus grandes que les distances Na-NBO (Stebbins 1998, Angeli et al. 2011). La polymérisation du réseau du verre NH avec la pression est effectivement observée par spectroscopie RMN du  $^{11}\text{B}$ , et sera discutée dans la partie 4. Une seule synthèse haute pression a été réalisée pour la série des CN (tableau 4.2, figure 4.4). Le  $\delta_{\text{iso}}$  et le  $C_q$  augmentent avec la pression, comme on peut le voir entre les échantillons C30N5-0 et C30N5-3 (figure 4.4). Cela est lié à une diminution des distances Na-O, conjointement à l'augmentation de la coordinance du Na, sans diminution significative de la proportion de NBO : les C30N5 sont très riches en calcium et pauvres en sodium, la pression ne favorise donc pas la polymérisation du réseau aussi significativement que pour un verre riche en sodium et pauvre en calcium (comme la composition NH par exemple).

#### 4.2.3 Effet de l'iode sur l'environnement du sodium

La variation du  $\delta_{\text{iso}}$  du  $^{23}\text{Na}$  de la série des verres ISG en fonction de la teneur en iode est ambiguë, et semble soit stable si l'on se fie aux points ISG 21-1 et ISG 22-2 (-9.2 ppm pour ces deux échantillons, contre -9.1 ppm pour ISG I-free), soit en augmentation, si l'on se fie aux points ISG 12 et ISG 22-1 (-8.6 ppm et -8.5 ppm, figure 4.5 A, tableau 4.2). Les échantillons de la série ISG présentent une baisse conséquente du  $C_q$  avec l'ajout d'iode : de 2.53 MHz pour ISG 22 I-free, à 2.41 et 2.49 MHz pour ISG 12 et ISG 22-1 (1.0 mol.% I), et jusqu'à 2.35 MHz pour ISG 22-2 (1.2 mol.% I, figure 4.5 B, tableau 4.2).

Pour les verres ISG, la baisse du  $C_q$  accompagnée d'une augmentation du  $\delta_{\text{iso}}$  avec l'addition d'iode peut impliquer une diminution des distances Na-O (figure 4.5 A & B, Angeli et al. 2011, Stebbins 2020). Dans un verre très polymérisé comme ISG, la proportion de NBO initiale est insignifiante.

La diminution des distances Na-O n'est pas liée à une diminution de la proportion de BO en faveur des NBO (les distances Na-BO étant plus grandes que les distances Na-NBO, Stebbins 1998). Une possibilité réaliste est que le sodium compense moins de charges sur des unités tétraédriques à déficit de charge comme les  $\text{BO}_4^-$  ou les  $\text{AlO}_4^-$ . On peut interpréter ici que l'iode est en compétition avec des unités telles que les  $\text{BO}_4^-$  ou les  $\text{AlO}_4^-$  pour obtenir une compensation de charge par les sodiums. Cela s'accompagnerait d'une diminution du N4 (conversion des unités  $\text{BO}_4^-$  en unités  $\text{BO}_3$ , Dell et al. 1983) et éventuellement une augmentation de la coordinance de l'aluminium ( $\text{Al}^{\text{IV}}$  vers  $\text{Al}^{\text{V}}$  ou  $\text{Al}^{\text{VI}}$ ).

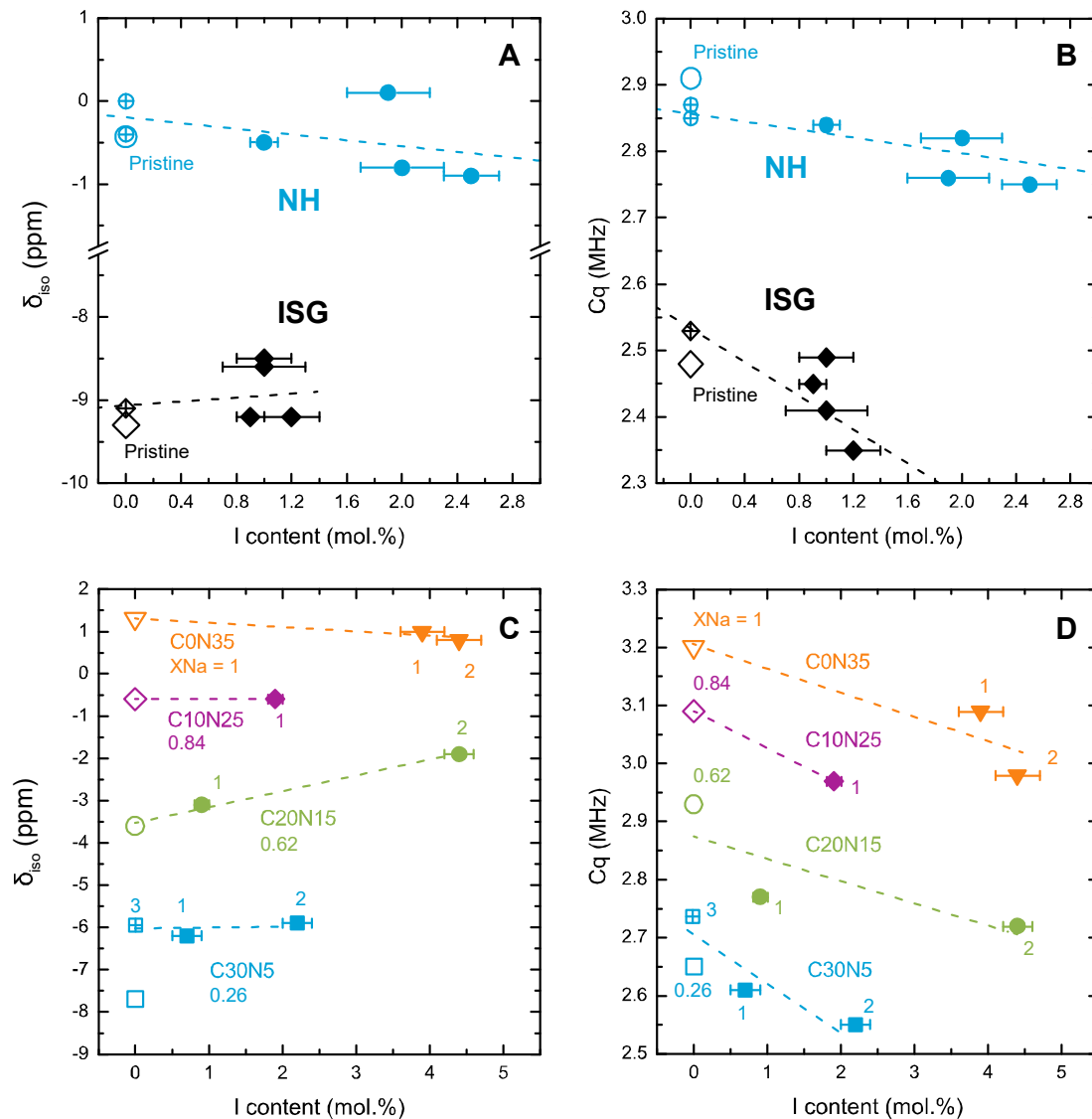


Figure 4.5 : évolutions des paramètres  $\delta_{\text{iso}}$  et  $C_q$  obtenus par simulation des spectres de  $^{23}\text{Na}$  des verres nucléaires simplifiés ISG, NH et de la série des CN en fonction de la teneur en iode (tableau 4.2). Les figurés blancs représentent les verres de départ, les figurés comportant une croix sont synthétisés sous pression sans iode, tandis que les figurés pleins représentent les verres synthétisés sous haute pression et les verres dopés en iode. Les droites pointillées représentent les tendances (les verres de départ sont exclus des tendances pour ISG et NH, mais inclus pour les CN). Pour les verres CN (C & D), les 1 indiquent que l'iode est chargé sous forme d' $\text{I}_2$  (série CN-1), tandis que les 2 indiquent que l'iode est chargé sous forme d' $\text{I}_2\text{O}_5$  (série CN-2).

Le  $\delta_{\text{iso}}$  de la série NH diminue avec la teneur en iode. Par exemple, le  $\delta_{\text{iso}}$  de NH 22 I-free est de -0.4 ppm, alors que ceux de NH 22-1 (1 mol.% I) et NH 22-2 (2 mol.% I) sont de -0.5 ppm et -0.8 ppm respectivement (figure 4.5 A, tableau 4.2). Pour NH 23 I-free, le  $\delta_{\text{iso}}$  est de 0 ppm, tandis que celui de NH 23-2 (2.5 mol.% I) est de -0.9 ppm. Cela constitue une baisse du  $\delta_{\text{iso}}$  de 0.4 ppm dans la série NH 22 et 0.9 ppm dans la série NH 23. Le  $C_q$  des spectres du  $^{23}\text{Na}$  dans la série des échantillons NH diminue lorsque de l'iode est incorporé dans la matrice (figure 4.5 B). Ainsi le  $C_q$  des échantillons NH évolue légèrement à la baisse avec la teneur en iode, de 2.85 MHz pour NH 22 I-free à 2.82 MHz pour NH 22-2 (2.0 mol.% I), et de 2.87 MHz pour NH 23 I-free à 2.75 MHz pour NH 23-2 (2.5 mol.% I, figure 4.5 B, tableau 4.2).

L'évolution du  $\delta_{\text{iso}}$  et du  $C_q$  avec la teneur en iode pour la série des échantillons NH traduit une modification structurale différente de celle observée dans la composition ISG. En effet, contrairement à la composition ISG, la composition NH est riche en cations non formateurs de réseau (24.2 mol.%  $\text{Na}_2\text{O}$  et 8 mol.%  $\text{CaO}$ , tableau 3.1). En conséquence le réseau est dépolymérisé, la coordinance du sodium est plus faible que pour ISG, et les distances Na-O plus faibles, puisque les Na compensent des charges de NBO (Stebbins 1998, Angeli et al. 2011). La baisse conjointe du  $\delta_{\text{iso}}$  et du  $C_q$  (figure 4.5 A & B) signifie que les distances Na-O augmentent et que la coordinance du sodium augmente. Cela s'explique par une baisse de la proportion de NBO en faveur de BO dans la première sphère de coordinance des sodiums (Gambuzzi et al. 2014). Cette observation est cohérente avec les observations sur le comportement de la charpente silicatée par spectroscopie Raman (figure 4.2).

La proximité de l'iode avec le sodium induit dans la composition NH une évolution du rôle des sodiums, de cations modificateurs de réseau (entourés de NBO) vers cations compensateurs de charges (entouré de BO et proche d'unités tétraédriques à charge négative telle que les  $\text{AlO}_4^-$  et les  $\text{BO}_4^-$ ). Ce changement devrait s'accompagner d'une augmentation du N4, puisque le réseau polymérise, et que les sodiums tendent à devenir compensateurs de charges plutôt que de modificateurs de réseau (Gambuzzi et al. 2014, Stebbins 2020).

Les évolutions du  $\delta_{\text{iso}}$  et du  $C_q$  des simulations des spectres du  $^{23}\text{Na}$  des verres de la série des CN sont présentées sur les figures 4.3 C & D. Pour des teneurs en sodium élevées (C0N35 et C10N25, tableau 4.2), le  $\delta_{\text{iso}}$  des spectres du  $^{23}\text{Na}$  ne semble être affecté ni par la pression, ni par la teneur en iode : le  $\delta_{\text{iso}}$  de C0N35-0 est de 1.3 ppm, tandis que les  $\delta_{\text{iso}}$  de C0N35-1 (3.9 mol.% I) et de C0N35-2 (4.4 mol.% I) sont de 1 et 0.8 ppm respectivement (tableau 4.2, figure 4.5 C) ; ce qui constitue une légère baisse du  $\delta_{\text{iso}}$ , comme pour les NH. C'est également le cas de la composition C10N25, pour laquelle le  $\delta_{\text{iso}}$  ne varie pas entre le verre initial et le verre haute pression dopé en iode (tableau 4.2). La signature des Na modificateurs de réseau domine la forme de spectre dans ces compositions riches en Na, la part de Na dont l'environnement est modifié est donc trop faible pour être significative sur la forme du spectre. À l'inverse, pour les verres dont le XNa est faible (donc riches en calcium, tableau 3.1) le  $\delta_{\text{iso}}$  des spectres du  $^{23}\text{Na}$  augmente avec la pression et la teneur en iode. Par exemple, pour les C20N15, le verre initial a un  $\delta_{\text{iso}}$  de -3.6 ppm, tandis que les verres dopés en iode sous haute pression ont des  $\delta_{\text{iso}}$  de -3.1 ppm (C20N15-1, 0.9 mol.% I) et -1.9 ppm (C20N15-2, 4.4 mol.% I, tableau 4.2, figure 4.5 C). Pour les C30N5, la différence est également marquée, avec un  $\delta_{\text{iso}}$  de -7.7 ppm pour le verre initial, contre -6.2 ppm et -5.9 ppm pour les verres dopés en iode sous pression (C30N5-1 et 2).



La variation du  $\delta_{\text{iso}}$  ne semble pas être liée à la spéciation de l'iode (l'iode dans les CN-2 est essentiellement incorporé sous forme  $\text{I}^{5+}$ , contrairement aux verres CN-1 où il est sous forme  $\text{I}^-$  tableau 3.2). Le paramètre  $C_q$  obtenu par simulation des spectres du  $^{23}\text{Na}$  des verres CN est systématiquement plus faible pour les verres dopés en iode sous pression (tableau 4.2, figure 4.5 D). Cela pourrait être lié aux conditions intensives, mais on voit sur la figure 4.5 D que le  $C_q$  des verres contenant une forte proportion de  $\text{I}^{5+}$  est plus faible que celui des verres contenant une forte proportion d' $\text{I}^-$  (tableau 4.2).

La baisse du  $C_q$  est marquée pour les échantillons riches en sodium (figure 4.5 D, tableau 4.2). Par exemple, le  $C_q$  de C0N35-0 est de 3.20 MHz, contre 3.09 MHz et 2.98 MHz pour C0N35-1 et 2 respectivement (~30 mol.%  $\text{Na}_2\text{O}$ , tableau 3.1,  $X_{\text{Na}} = 1$ , tableau 4.2). C'est également le cas du groupe C30N5, avec un  $C_q$  de 2.65 MHz pour le verre initial, contre 2.6 MHz et 2.5 MHz pour les verres dopés en iode (figure 4.5 D).

La diminution du  $C_q$  obtenu par simulation des spectres du  $^{23}\text{Na}$  dans les verres CN suggère fortement que la coordinance du sodium augmente avec la teneur en iode (figure 4.5 D, Gambuzzi et al. 2014). L'augmentation de la coordinance serait d'autant plus prononcée si l'iode est incorporé sous forme  $\text{I}^{5+}$  (tableau 4.2, figure 4.5 D). Cependant, le comportement du  $\delta_{\text{iso}}$  en fonction de la teneur en sodium (figure 4.5 C) témoigne d'une évolution complexe du rôle du sodium dans les CN en fonction du  $X_{\text{Na}}$ .

Dans les verres CN au  $X_{\text{Na}}$  élevé (C0N35 et C10N25, tableau 4.2) le sodium se comporte comme un modificateur de réseau, car il est en fort excès comparé aux besoin du réseau pour de la compensation de charge. Cela se traduit par des valeurs de  $\delta_{\text{iso}}$  et de  $C_q$  élevées (figure 4.4) correspondant à des distances Na-O et des coordinances du Na faible pour ces compositions (Lee and Stebbins 2003, Angeli et al. 2011, Gambuzzi et al. 2014, Stebbins 2020). Comme pour les échantillons NH, l'incorporation de l'iode dans le voisinage du sodium implique une évolution du rôle du sodium, de cation modificateur de réseau vers cation compensateur de charges. Pour ces compositions riches en sodium, la baisse du  $C_q$  et la tendance à la baisse du  $\delta_{\text{iso}}$  (figure 4.5 C & D) impliquent effectivement que les distances Na-O et la coordinance du sodium augmente (Gambuzzi et al. 2014). Cette modification de l'environnement du sodium implique comme pour NH une polymérisation du réseau, que l'on devrait observer par l'augmentation du N4 (ce qui sera discuté dans la partie 4).

Dans les verres CN au  $X_{\text{Na}}$  faible, les charges négatives des unités tétraédriques comme les  $\text{AlO}_4^-$  et les  $\text{BO}_4^-$  ne peuvent pas être compensées aussi efficacement par le calcium que par le sodium (Quintas et al. 2008, Kelsey et al. 2009, Gambuzzi et al. 2014). Ainsi, dans les compositions CN au  $X_{\text{Na}}$  faible, le calcium se comporte majoritairement comme un modificateur de réseau, s'entourant de NBO ; le Na est repoussé par le Ca dans des régions plus polymérisées, où il se retrouve essentiellement à compenser des charges d'unités tétraédriques à charge négative (Gambuzzi et al. 2014).

L'incorporation de l'iode dans les verres CN au XNa faible suppose des mécanismes très similaires à ceux des verres CN au XNa élevé, ou dans la composition NH : l'iode se place à proximité des cations non formateurs de réseau (Ca ou Na). L'iode ne semble pas préférer le sodium au calcium (voir chapitre 3), il n'y a donc pas de raison qu'il affecte significativement l'environnement du sodium dans les verres pauvres en sodium et riches en calcium, puisque le calcium est le cation non formateur de réseau le plus abondant. En conséquence, le réseau devrait polymériser. Cela pourrait se vérifier par une légère augmentation de la coordinance de l'aluminium (dans ces compositions riches en calcium, la pression a pour effet d'augmenter la coordinance de l'aluminium, Allwardt et al. 2007, Quintas et al. 2008), et par une augmentation du N4 (le calcium peut compenser les unités  $\text{BO}_4^-$ , Wood et al. 2004).

**Dans un verre polymérisé comme ISG, l'incorporation d'iode dans le réseau provoque une compétition entre la formation de Na-I/Ca-I et la compensation des charges d'unités tétraédriques à charge négatives. Cela implique une diminution des distances Na-O, sans changement significatif de la coordinance du sodium.**

**Dans des verres dépolymérisés comme la composition NH, les cations non formateurs de réseau sont en excès et sont employés essentiellement comme modificateurs de réseau. La formation de clusters Na-I/Ca-I mobilise ces cations, ce qui fait globalement évoluer leur rôle de modificateurs de réseau vers compensateurs de charges. Cela implique une augmentation de la coordinance du sodium, et une augmentation des distances Na-O.**

**Les verres dépolymérisés CN suivent la même tendance que la composition NH.**

Tableau 4.2 : Résultats des simulations des spectres RMN MAS du  $^{23}\text{Na}$  et du  $^{27}\text{Al}$ . Les  $\delta_{\text{iso}}$  sont en ppm et les  $C_q$  en MHz. Un seul pic a été nécessaire pour simuler les spectres du  $^{27}\text{Al}$  pour les verres ISG et NH, car la coordinance 4 est la seule présente dans ces verres (figure 4.6). L'erreur sur la coordinance de l'Al est de l'ordre de 0.02.

Échantillon	P GPa	XNa	Imes. tot.	I <sup>-</sup>	I <sup>0</sup>	I <sup>5+</sup>	$^{23}\text{Na}$			$^{27}\text{Al}$ NMR						Coordinance moyenne de l'Al		
							$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	$C_q$ (MHz)	$\delta_{\text{iso}}$ IVAl	$C_q$ IVAl	% IVAl	$\delta_{\text{iso}}$ VAl	$C_q$ VAl	% VAl	$\delta_{\text{iso}}$ VIAl		$C_q$ VIAl	% VIAl
ISG Pristine	10 <sup>-4</sup>	0.69	0.0	-	-	-	-9.3	2.48	61.2	6.4	100.0	-	-	-	-	-	-	4.00
ISG 12	1	0.69	1.0 (0.3)	-	-	-	-8.6	2.41	61.0	6.8	100.0	-	-	-	-	-	-	4.00
ISG 21-1	0.5	0.69	0.9 (0.1)	-	-	-	-9.2	2.45	60.8	6.4	100.0	-	-	-	-	-	-	4.00
ISG 22 I-free	1	0.69	0.0	-	-	-	-9.1	2.53	61.4	6.6	100.0	-	-	-	-	-	-	4.00
ISG 22-1	1	0.72	1.0 (0.2)	-	-	-	-8.5	2.49	61.1	6.6	100.0	-	-	-	-	-	-	4.00
ISG 22-2	1	0.69	1.2 (0.2)	1.2	0.0	0.0	-9.2	2.35	60.7	6.6	100.0	-	-	-	-	-	-	4.00
NH Pristine	10 <sup>-4</sup>	0.75	0.0	-	-	-	-0.4	2.91	64.9	6.4	100.0	-	-	-	-	-	-	4.00
NH 22 I-free	1	0.75	0.0	-	-	-	-0.4	2.85	65.2	6.6	100.0	-	-	-	-	-	-	4.00
NH 22-1	1	0.74	1.0 (0.1)	0.9	0.1	0.0	-0.5	2.84	64.9	6.6	100.0	-	-	-	-	-	-	4.00
NH 22-2	1	0.73	2.0 (0.3)	-	-	-	-0.8	2.82	64.6	6.4	100.0	-	-	-	-	-	-	4.00
NH 23 I-free	1.5	0.75	0.0	-	-	-	0	2.87	65.2	6.6	100.0	-	-	-	-	-	-	4.00
NH 23-1	1.5	0.72	1.9 (0.3)	1.9	0.0	0.0	0.1	2.76	65.0	6.5	100.0	-	-	-	-	-	-	4.00
NH 23-2	2	0.74	2.5 (0.2)	2.4	0.0	0.1	-0.90	2.75	64.9	6.6	100.0	-	-	-	-	-	-	4.00
C <sub>35</sub> N <sub>0</sub> -0	10 <sup>-4</sup>	0	0.0	-	-	-	-	-	62.8	6.1	75.8	37.3	7.3	20.9	5.9	6.8	3.3	4.27
C <sub>35</sub> N <sub>0</sub> -1	1.5	0	1.6 (0.2)	1.5	0.1	0.0	-	-	64.1	6.9	73.7	34.5	7.3	19.2	6.1	7.0	7.1	4.33
C <sub>35</sub> N <sub>0</sub> -2	1.5	0	2.0 (0.2)	0.6	0.3	1.2	-	-	65.2	6.9	77.1	34.5	7.3	15.6	6.1	7.0	7.3	4.30
C <sub>30</sub> N <sub>5</sub> -0	10 <sup>-4</sup>	0.26	0.0	-	-	-	-7.7	2.65	62.9	5.7	84.0	37.3	7.3	14.3	5.9	6.8	1.7	4.18
C <sub>30</sub> N <sub>5</sub> -1	1.5	0.25	0.7 (0.2)	0.6	0.1	0.0	-6.2	2.61	64.0	6.2	80.5	34.5	7.3	15.0	6.1	7.0	4.5	4.24
C <sub>30</sub> N <sub>5</sub> -2	1.5	0.25	2.2 (0.2)	0.3	0.0	1.9	-5.9	2.55	64.0	6.0	81.2	34.5	7.3	14.2	6.1	7.0	4.6	4.23
C <sub>30</sub> N <sub>5</sub> -3	1.5	0.25	0.0	-	-	-	-5.9	2.74	64.4	6.2	78.7	37.3	7.3	16.1	6.1	7.0	5.2	4.27
C <sub>20</sub> N <sub>15</sub> -0	10 <sup>-4</sup>	0.62	0.0	-	-	-	-3.6	2.93	63.9	4.9	92.5	37.3	7.3	7.5	-	-	-	4.07
C <sub>20</sub> N <sub>15</sub> -1	1.5	0.61	0.9 (0.1)	0.9	0.1	0.0	-3.1	2.77	64.5	5.3	89.7	34.5	7.3	9.5	6.1	7.0	0.8	4.11
C <sub>20</sub> N <sub>15</sub> -2	1.5	0.66	4.4 (0.2)	-	-	-	-1.9	2.72	64.0	4.8	92.8	34.5	7.3	7.2	-	-	-	4.07
C <sub>10</sub> N <sub>25</sub> -0	10 <sup>-4</sup>	0.84	0.0	-	-	-	-0.6	3.09	64.6	4.8	94.2	37.3	7.3	5.8	-	-	-	4.06
C <sub>10</sub> N <sub>25</sub> -1	1.5	0.83	1.9 (0.1)	1.6	0.3	0.0	-0.6	2.97	64.8	4.9	93.5	34.5	7.3	6.5	-	-	-	4.06
C <sub>0</sub> N <sub>35</sub> -0	10 <sup>-4</sup>	1	0.0	-	-	-	1.3	3.20	64.9	4.6	92.3	37.3	7.3	5.0	-	-	-	4.05
C <sub>0</sub> N <sub>35</sub> -1	1.5	1	3.9 (0.3)	1.4	0.4	2.1	1	3.09	64.7	4.7	94.7	34.5	7.3	5.3	-	-	-	4.05
C <sub>0</sub> N <sub>35</sub> -2	1.5	1	4.4 (0.3)	1.0	0.1	3.4	0.8	2.98	64.5	4.6	94.8	34.5	7.3	5.2	-	-	-	4.05

### 4.3 Modifications de l'environnement de l' $^{27}\text{Al}$ dans les verres dopés en iode

L'aluminium est un formateur de réseau important dans les verres nucléaires. Les  $\text{Al}^{3+}$  forment des tétraèdres  $\text{AlO}_4$ , et compensent leur charge négative en excès avec un alcalin. L'Al prévient donc la formation de NBO dans le réseau (Stebbins et al. 2013), et contribue ainsi à améliorer la tenue à l'altération des verres (Piovesan et al. 2018). Un déficit de sodium pour la compensation des charges de l'aluminium va provoquer l'augmentation de la coordinance de l'aluminium, celui-ci se comportera alors comme un cation hybride, entre formateur et modificateur de réseau (Neuville et al. 2006). Or, on a vu dans la partie précédente que l'iode se plaçait à proximité du sodium (et aussi du calcium). Il est donc essentiel d'observer si l'iode ne mobilise pas des cations compensateurs de charges au détriment de la compensation des charges de l'Aluminium.

Des spectres RMN du  $^{27}\text{Al}$  dans les échantillons ISG, NH, et CN sont présentés sur la figure 4.6. Les résultats des simulations des spectres du  $^{27}\text{Al}$  sont présentés dans le tableau 4.2. Les spectres de  $^{27}\text{Al}$  se présentent par un pic asymétrique dont le maximum se situe vers 55 ppm, ce qui correspond à de l'aluminium en coordinance 4 (Allwardt et al. 2005, Shimoda et al. 2008, Thompsom & Stebbins 2012). Il n'y a pas d'aluminium en coordinance 5 ou 6 en proportion significative dans les échantillons ISG et NH (figure 4.6, tableau 4.2), mais on peut observer ces coordinances dans les échantillons CN, en particulier dans les CN riches en calcium (tableau 4.2, C30N5 figure 4.6).

La forme des spectres du  $^{27}\text{Al}$  n'est pas affectée de manière significative pour les échantillons ISG et NH, ni par la pression ni par la teneur en iode (figure 4.6). C'est également le cas pour les échantillons CN dont le XNa est élevé, par exemple les C0N35 (figure 4.6). La proportion d'iode sous forme +5 ne modifie pas non plus la forme du spectre du  $^{27}\text{Al}$  dans les échantillons au XNa élevé, comme les C0N35 (figure 4.6). Cela montre que l'incorporation d'iode dans le réseau ne modifie pas significativement la coordinance de l'aluminium. En revanche, dans les échantillons au XNa faible (comme les C30N5, figures 4.6 & 4.7) on observe une augmentation de la coordinance de l'aluminium. Cette augmentation de la coordinance de l'aluminium n'est pas imputable à la teneur en iode, ni à son état d'oxydation, mais à l'augmentation de la pression (figures 4.7 & 4.8). On l'observe avec l'échantillon C30N5-3 (synthétisé à 1.5 GPa sans iode) dans la coordinance est de 4.3, contre 4.2 pour C30N5-0 (tableau 4.2). Cet effet est connu et reporté dans plusieurs travaux (e.g. Allwardt et al. 2007, Kesley et al. 2009, Bista et al. 2017).

On peut voir sur la figure 4.8 la coordinance moyenne de l'aluminium calculé à partir de la simulation des spectres d' $^{27}\text{Al}$  (exemples de simulations sur la figure 4.7). Les valeurs des coordinances moyennes de l'aluminium sont présentées dans le tableau 4.2.

Les coordinances 5 et 6 ne sont pas présentes de manière significative dans les échantillons ISG et NH (figure 4.6), c'est pourquoi les simulations de ces échantillons ne comportent qu'une seule contribution de l'Al en coordinaance 4 (tableau 4.2). Par ailleurs, le XNa de ces échantillons est de l'ordre de 0.7 et 0.75 (pour ISG et NH respectivement, tableau 4.2), ce qui les place dans un domaine où l'augmentation de la coordinaance de l'aluminium avec la pression n'est pas non plus significative (Allwardt et al. 2007, figure 4.8).

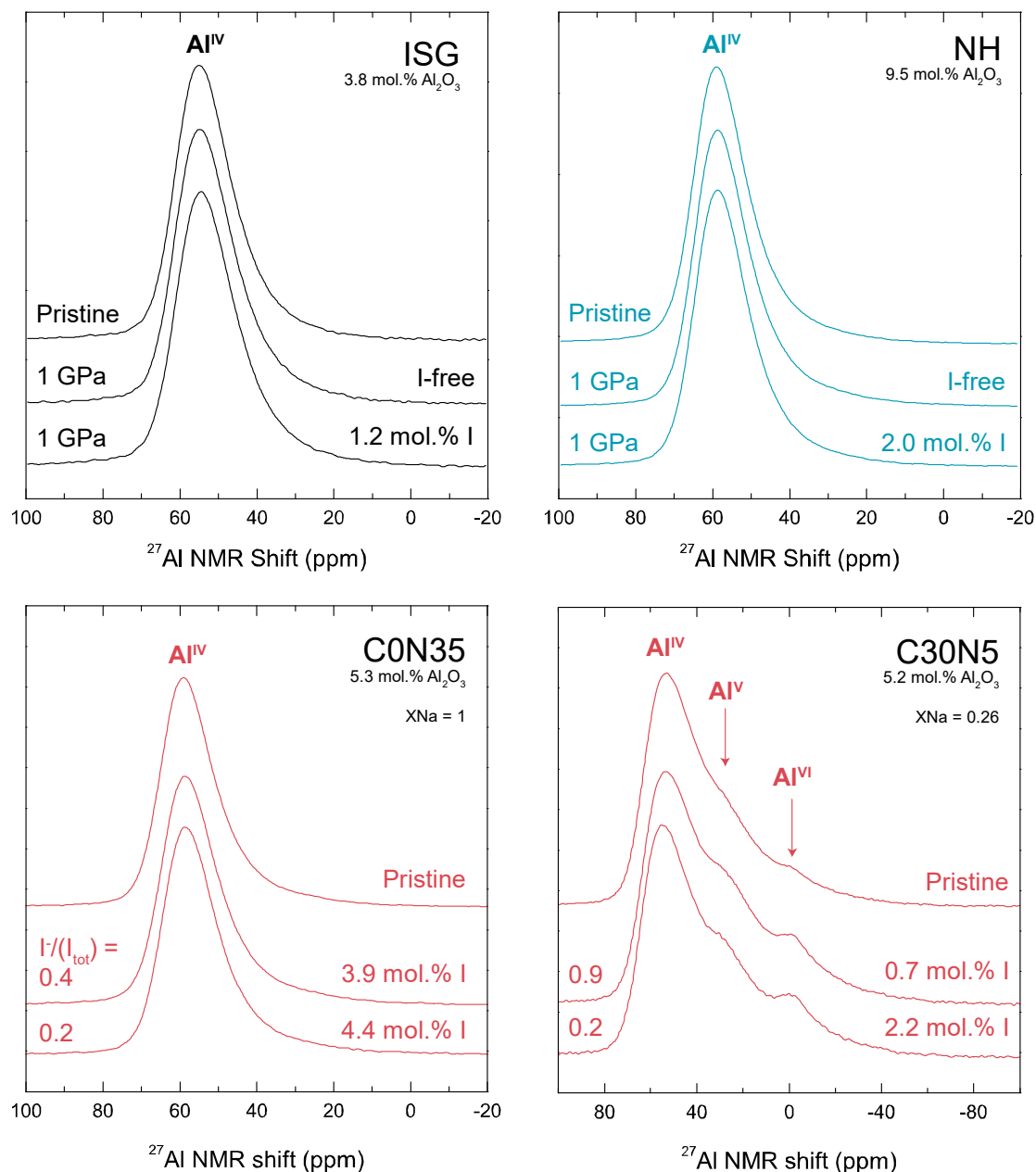


Figure 4.6 : Comparaisons de spectres RMN du  $^{27}\text{Al}$  en conditions MAS dans les compositions ISG, NH, C0N35 et C30N5. L'environnement de l'aluminium n'est pas affecté significativement par l'incorporation d'iode, ni par son état d'oxydation pour tous les échantillons. En particulier, seule la coordinaance 4 est présente pour la plupart des échantillons, excepté les échantillons riches en calcium comme les C30N5 (tableau 4.2). La pression affecte ces derniers, mais cet aspect est décrit de manière plus détaillée dans la figure 4.7.

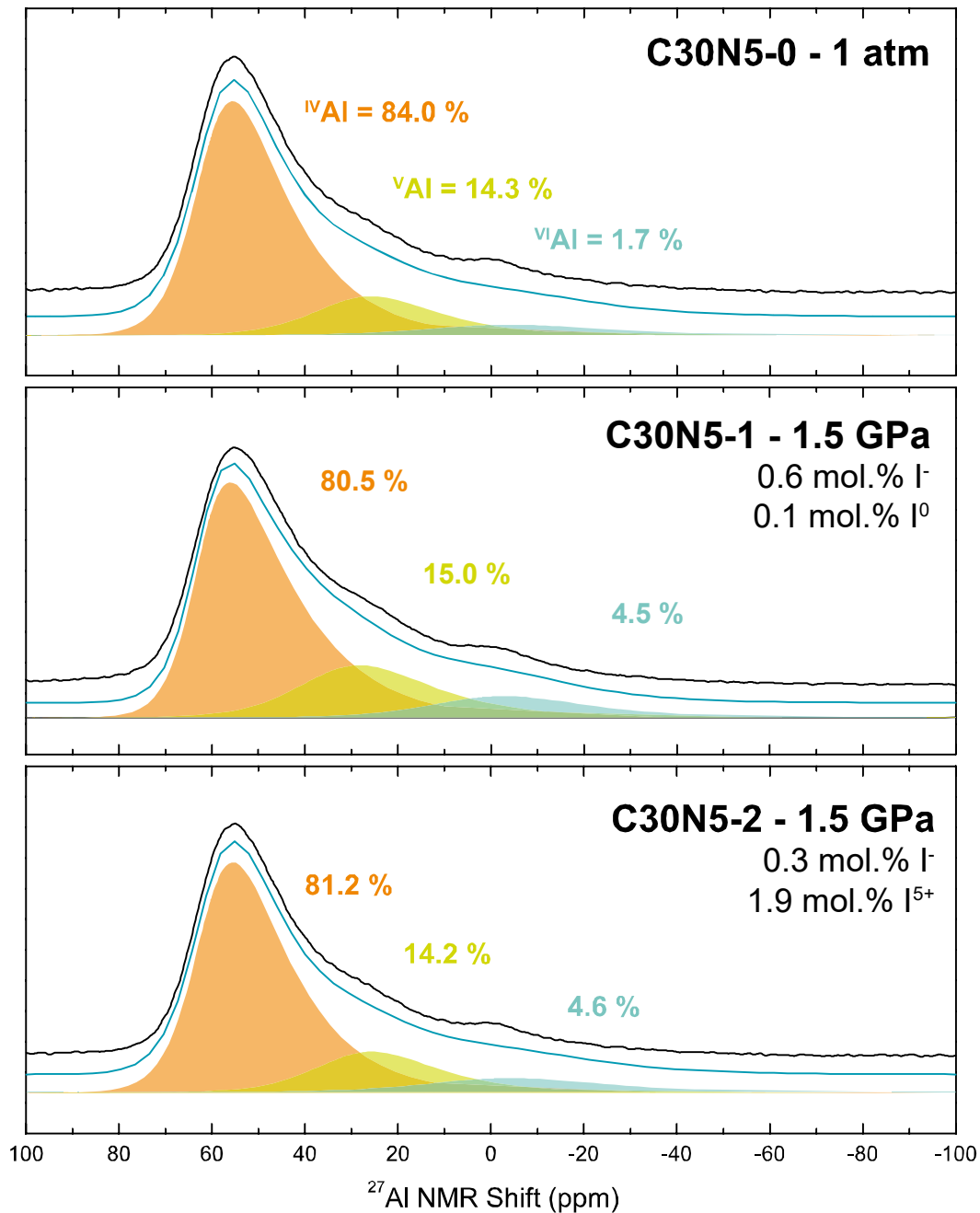


Figure 4.7 : Simulations de spectres RMN MAS du  $^{27}\text{Al}$  dans les échantillons C30N5-X. La proportion d'aluminium en coordination 6 est plus importante dans les échantillons sous pression et dopés en iode C30N5-1 et C30N5-2. L'augmentation de la coordination de l'aluminium est corrélée à l'augmentation de la pression.

La coordination de l'aluminium diminue avec le XNa pour les échantillons CN, de  $\sim 4.27$  à  $4.05$  pour un XNa de 0 à 1. Cette observation est cohérente avec la littérature dans la gamme de pression étudiée (1.5 GPa pour les CN, tableau 4.2, Allwardt et al. 2007, Kesley et al. 2009, Bista et al. 2017). La coordination de l'aluminium ne semble pas influencée par l'incorporation d'iode dans la matrice. Par exemple, la coordination de l'aluminium dans l'échantillon C35N0-1 est plus importante que dans l'échantillon C35N0-2 (4.33 contre 4.30 respectivement), alors que ce dernier est plus riche en iode (1.6 mol.% contre 2.0 mol.% respectivement, tableau 4.2, figure 4.8).

C'est également le cas dans la série des C30N5 (figure 4.8). Si on regarde les échantillons au XNa élevé, pour lesquels la pression n'est pas un facteur d'augmentation de la coordinance de l'Al (Allwardt et al. 2007) l'incorporation de l'iode dans la structure n'a aucun effet sur la coordinance de l'Al. En revanche, l'iode abaisse très légèrement la coordinance de l'Al dans les CN riches en calcium, comme le montre le point C30N5-3 (CN = 4.27), dont la coordinance est plus importante que ces homologues dopés en iode (4.23 et 4.24 pour C30N5-2 et 1 respectivement, tableau 4.2, figure 4.8).

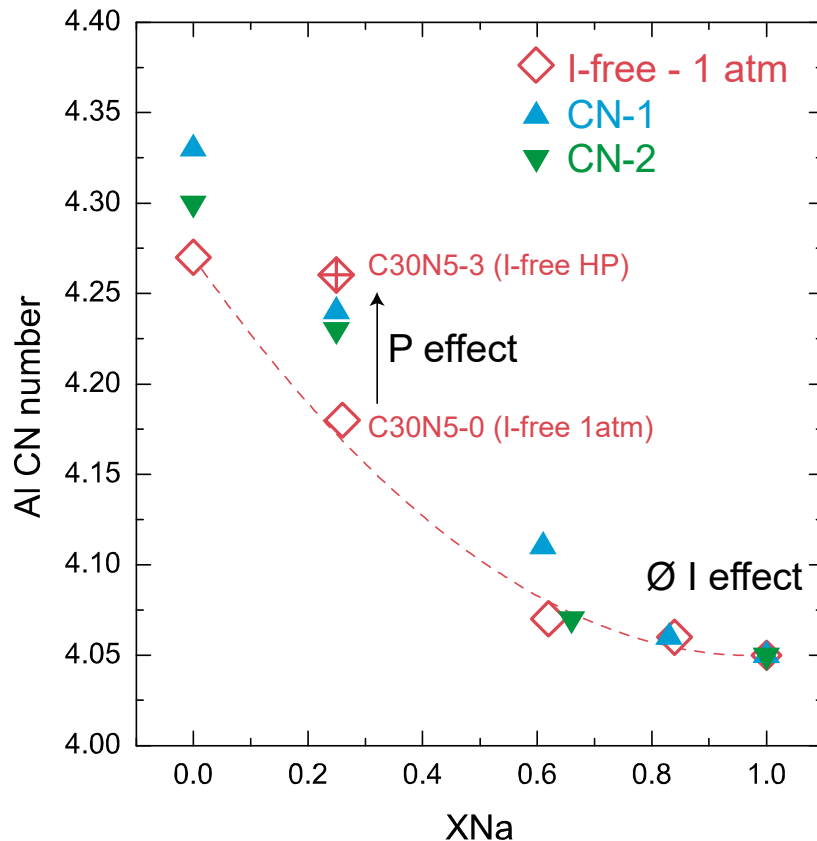


Figure 4.8 : Évolution de la coordinance de l'aluminium dans les verres CN. La coordinance de l'aluminium augmente avec la pression dans les verres riches en calcium (Bista et al. 2017). L'incorporation d'iode dans le réseau n'implique pas d'augmentation de la coordinance de l'aluminium, comme on peut le voir sur les CN au XNa élevé, et comme cela eut été observé pour les échantillons ISG et NH (figure 4.6).

**L'incorporation d'iode dans la matrice vitreuse, au voisinage des cations non formateurs de réseau (Na & Ca), n'affecte pas l'environnement de l'aluminium, et ne provoque pas d'augmentation de la coordinance de celui-ci.**

**Dans cette étude il semblerait que ce soit uniquement la pression de synthèse qui influence sur l'environnement local de l'aluminium.**

**L'incorporation de l'iode peut abaisser la coordinance de l'aluminium dans les verres riches en calcium.**

## 4.4 Les changements induits par l'iode sur l'environnement du bore

Le bore est un élément indispensable dans la production de verres nucléaires, notamment parce qu'il abaisse le point de fusion, améliore les propriétés thermiques, aide à prévenir la cristallisation, ou encore augmente la solubilité de nombreux produits de fissions (Plodinec 2000). L'article d'Hubert & Faber 2014 présente les connaissances actuelles sur le rôle du bore dans les verres. Cet élément est également un acteur important dans la solubilisation de l'iode dans les matrices vitreuses, et ce parce qu'il joue un rôle particulier dans la structure (Cicconi et al. 2020). En effet, le bore est un formateur de réseau, pouvant former aussi bien des unités structurales en triangles  $\text{BO}_3$ , ou en tétraèdres  $\text{BO}_4$  (Krogh-Moe 1968, 1969, Dell et al. 1983, Smith 1986). De plus, le nombre d'oxygènes non pontants peut grandement varier sur les unités structurales  $\text{BO}_3$  en fonction du degré de polymérisation (Krogh-Moe 1968, 1969, Galeener et al. 1980, Wright 2010, Möncke et al. 2015).

En cas de modification de la composition du verre, le bore est le formateur de réseau qui va se réorganiser en premier (Dell et al. 1983). La proportion de bore en coordinance 4 (N4) est corrélée à la durabilité d'un verre face à l'altération (Vienna et al. 2018). Le N4 dépend fortement de la composition du verre, notamment de la teneur en alcalins (et alcalino-terreux), et de la teneur en aluminium (Angeli et al. 2010). Ainsi, le bore est un élément incontournable pour étudier l'influence de l'iode sur la structure des verres, car il changera de coordinance en fonction de la disponibilité des cations non formateurs de réseau comme les alcalins ou les alcalino-terreux. Or il a été démontré dans le chapitre précédent que l'iode était au voisinage de ces éléments spécifiquement.

La figure 4.9 présente un spectre Raman d'un verre dopé en iode sous haute pression. Les pics en pointillés représentent les différentes vibrations associées à la structure borosilicatée, couramment employées dans la littérature pour simuler les spectres Raman des verres borosilicatés (Konijnendijk & Stevels 1975, 1976, Meera et al. 1990, Bunker et al. 1990, Meera & Ramakrishna 1993, Yano et al. 2003, Cormier et al. 2006, Manara et al. 2009, De Bonfils et al. 2010, Yadav & Singh 2015, Lai et al. 2016).

On voit sur la figure 4.9 que les régions dans les fréquences les plus basses ( $<800 \text{ cm}^{-1}$ ) sont compliquées à interpréter. On y retrouve dans ces régions des vibrations de différentes natures (e.g. étirements, torsions, etc.), correspondant à de nombreuses configurations moléculaires (anneaux, chaînes), et des superpositions de vibrations d'unités silicatées et boratées (figure 4.9, voir Manara et al. 2009 & Yadav & Singh 2015). Ces unités sont décrites dans le chapitre 2, et les paramètres de simulation correspondants sont reportés dans le tableau 4.3. Le choix d'un point d'ancrage pour la soustraction de ligne de base peut être subjectif dans les fréquences basses (figure 4.9), car celles-ci sont saturées de vibrations diverses, ce qui est une source d'erreur dans les résultats des simulations. Il est donc hasardeux d'extraire des informations fiables sur les modifications structurales à l'œuvre dans ces régions.



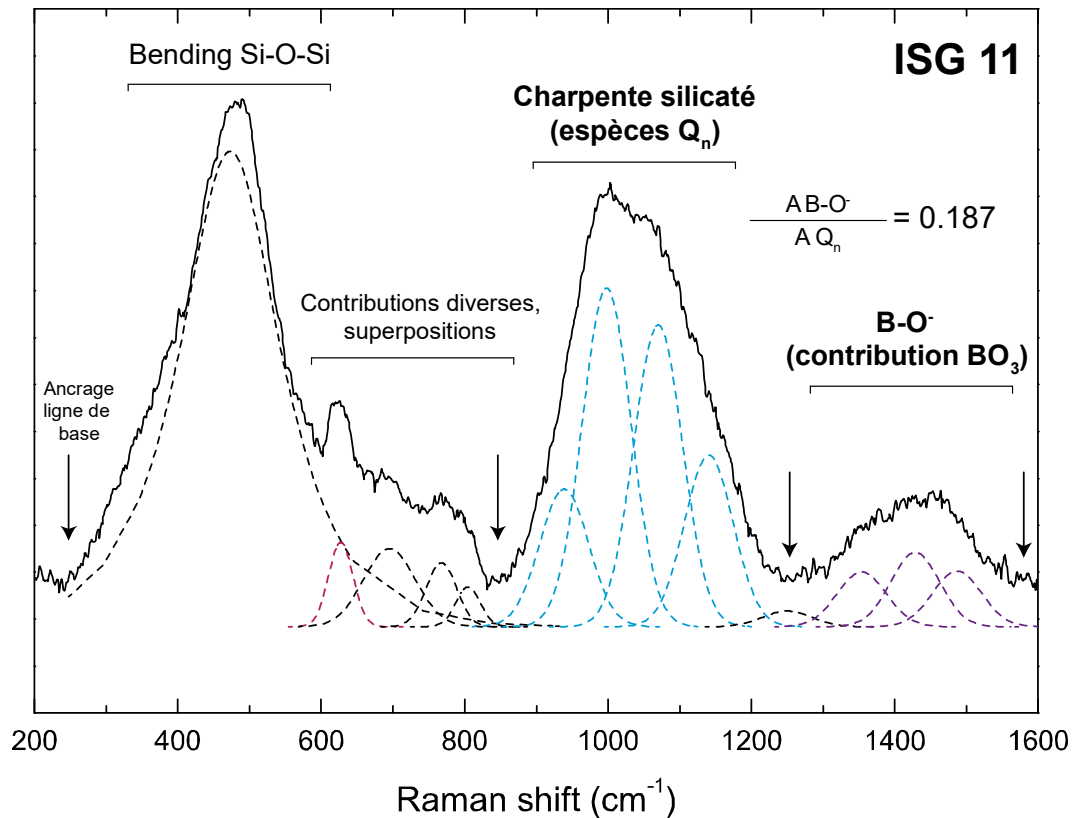


Figure 4.9 : Simulation d'un spectre Raman d'un verre dopé en iode. Les régions situées avant  $800\text{ cm}^{-1}$  sont composées par de multiples contributions difficiles à isoler. De plus, l'ancrage de la ligne de base est compliqué dans cette région, à cause de l'absence de zone sans contribution. Les régions situées entre  $800$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$  sont faciles à isoler, et les points d'ancrage de ligne de base sont situés sur des zones sans vibrations. Les paramètres des pics sont donnés dans le tableau 4.3.

Les régions spectrales hautes fréquences  $800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  et  $1300\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  (figure 4.10) sont composées de vibrations d'étirement des espèces  $Q_n$  (voir partie 4.1, figures 4.1 et 4.9) ainsi que des vibrations d'étirement d'unités  $BO_3$  (Meera et al. 1990, Meera & Ramakrishna 1993, Manara et al. 2009, De Bonfils et al. 2010, Yadav & Singh 2015). Ces régions présentent l'avantage d'être facilement identifiables, et de ne pas être superposées à d'autres vibrations, ce qui facilite leur simulation, et induit moins d'erreurs par la ligne de base (figures 4.9 & 4.10, tableau 4.3). En particulier, la surface de la région  $800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  fut utilisée comme surface de calibration dans plusieurs travaux, pour quantifier les teneurs en volatils dans les verres, notamment de l'eau (Zajacz et al. 2005, Berhens et al. 2006, Mercier et al. 2009, Le Losq et al. 2012, Schiavi et al. 2018), du  $CO_2$  (Morizet et al. 2013) et du soufre (Morizet et al. 2017).

La surface de la région  $800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  peut également servir de surface de calibration pour estimer la teneur en bore d'un verre à partir du rapport entre la surface de la région  $1300\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  et de la surface de la région  $800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{B-O^-} / A_{Q_n}$ ). Pour plus d'information sur ce point, se référer à l'annexe 3 (ou à Jolivet et al. 2019). Dans le cadre de cette étude, ce rapport est informatif sur la polymérisation du réseau en fonction de la teneur en iode, puisqu'il évolue en fonction de la proportion de  $BO_3$  (figure 4.10, tableau 4.3). La fluorescence peut facilement couvrir le signal Raman dans ces bandes (figure 4.10), les spectres Raman pollués par la fluorescence n'ont pas été simulés.

La figure 4.11 représente l'évolution du rapport  $A B-O^- / A Q_n$ , obtenu par les simulations (figure 4.9, tableau 4.3) en fonction de la pression et de la teneur en iode pour les verres ISG et NH. L'erreur sur les simulations donne une erreur assez importante sur les rapports  $A B-O^- / A Q_n$ , néanmoins, on observe deux tendances opposées entre le verre ISG et NH.

Pour la composition ISG, le rapport augmente avec la pression et la teneur en iode (figure 4.11). Cela signifie que le N4 de la composition ISG diminue avec la teneur en iode et avec la pression. Si la diminution du N4 était prévisible avec l'augmentation de la teneur en iode (cf. les observations sur le  $^{23}\text{Na}$ ), il est curieux d'observer une diminution du N4 avec la pression. Cela peut être lié à une mauvaise qualité de spectre dû à la fluorescence accrue sur les échantillons ISG à haute pression (figure 4.10). La RMN du  $^{11}\text{B}$  en MAS permettra de clarifier ce point.

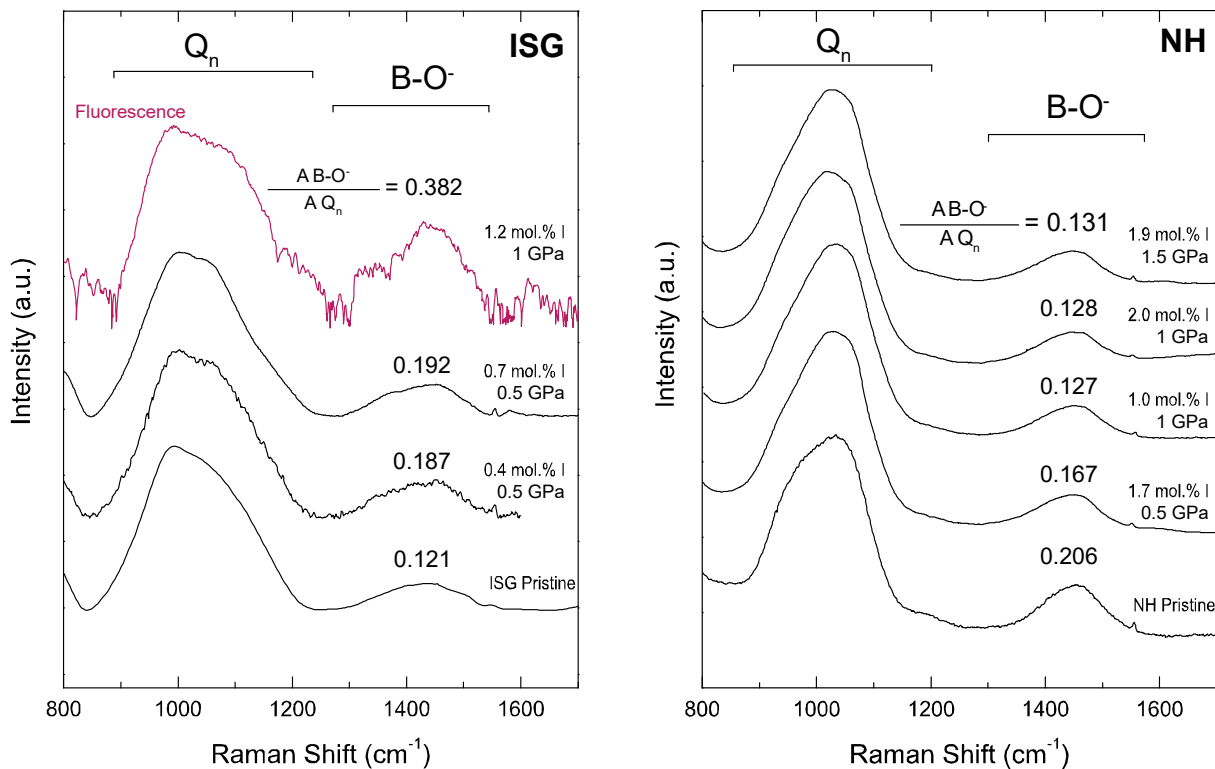


Figure 4.10 : Spectres Raman de simulants simplifiés de verres nucléaires dans les régions de la charpente silicatée et des étirements symétriques des unités  $\text{BO}_3$ . Le rapport entre les deux régions ( $A B-O^- / A Q_n$ , tableau 4.3) varie avec la teneur en iode. La fluorescence (spectre ISG mauve) est une grande source d'erreur pour le calcul de ce rapport, les spectres contenant de la fluorescence ne sont donc pas pris en compte.

Tableau 4.3 : Résultats des simulations des spectres Raman des verres ISG et NH. Pour le détail des déconvolutions de la charpente silicatée, se référer au tableau 4.1.

Échantillon	P	Iode	<sup>a</sup> Bend/stret. Si-O-Si	Vib. danburite en anneaux	Vib. metaborate en chaînes	Anneaux boroxol avec 1 ou 2 BO <sub>4</sub>	<sup>d</sup> Anneaux boroxol vib. Sym.	Q <sub>n</sub>	pyroborates	B-O <sup>-</sup> (Metaborate anneaux et chaînes)			<sup>e</sup> A B-O <sup>-</sup> / À Q <sub>n</sub>
			<sup>b</sup> 500 cm <sup>-1</sup>	633 cm <sup>-1</sup>	703 cm <sup>-1</sup>	770 cm <sup>-1</sup>	805 cm <sup>-1</sup>	800-1200 cm <sup>-1</sup>	1250 cm <sup>-1</sup>	1300-1600 cm <sup>-1</sup>			
			<sup>c</sup> 200 cm <sup>-1</sup>	40 cm <sup>-1</sup>	85 cm <sup>-1</sup>	50 cm <sup>-1</sup>	40 cm <sup>-1</sup>	80 cm <sup>-1</sup>	80 cm <sup>-1</sup>	80 cm <sup>-1</sup>			
Gpa	mol.%	Surface relative (%)											
ISG Pristine	10 <sup>-4</sup>	0	51.19	1.81	3.62	2.42	0.50	36.10	0.00	1.21	1.65	1.51	0.121
ISG 11	0.5	0.4 (0.1)	49.77	1.72	2.90	1.93	0.55	36.11	0.26	1.72	3.11	1.91	0.187
ISG 21-2	0.5	0.7 (0.2)	42.79	2.42	4.08	2.13	0.73	40.15	0.00	2.14	2.94	2.62	0.192
ISG 21-3	0.5	0.8 (0.1)	46.04	1.69	3.83	1.50	1.70	37.64	0.00	2.11	2.62	2.86	0.202
ISG 22 I-free	1	0	45.10	1.95	3.86	1.74	1.30	38.44	0.01	2.10	2.76	2.72	0.197
NH Pristine	10 <sup>-4</sup>	0	33.93	2.41	6.84	2.54	0.00	45.47	1.07	1.57	4.72	3.10	0.206
NH 21-2	0.5	1.7 (0.1)	31.01	4.49	8.86	2.39	0.00	43.82	0.31	1.15	3.29	2.89	0.167
NH 22 I-free	1	0	38.72	1.43	9.67	2.30	0.00	45.61	0.74	0.71	2.99	2.42	0.134
NH 22-1	1	1.0 (0.1)	40.02	1.65	9.31	2.17	0.00	41.02	0.49	0.98	2.71	1.52	0.127
NH 22-2	1	2.0 (0.3)	38.60	3.11	9.62	2.65	0.00	41.15	0.40	1.21	2.45	1.59	0.128
NH 23 I-free	1.5	0	38.42	1.77	6.69	2.51	0.00	40.36	0.86	0.81	3.11	2.24	0.152
NH 23-1	1.5	1.9 (0.3)	38.18	2.73	10.23	2.01	0.00	43.59	0.59	1.40	2.96	1.37	0.131
NH 34-1	2	2.2 (0.2)	33.39	2.50	10.28	1.61	0.00	40.53	0.54	1.64	3.16	1.39	0.153

<sup>a</sup> Vibration associée au pic simulé, d'après De Bonfils et al. 2010 (figure 4.9).

<sup>b</sup> Position du pic simulé ( $\pm 10$  cm<sup>-1</sup>).

<sup>c</sup> Largeur à mi-hauteur du pic simulé ( $\pm 5$  cm<sup>-1</sup>).

<sup>d</sup> Ce pic est superposé à celui des vibrations symétriques des Si autour des oxygènes pontant (De Bonfils et al. 2010).

<sup>e</sup> Le rapport entre la somme des surfaces des pics associés aux vibrations metaborates (vibrations d'unités BO<sub>3</sub>, entre 1300-1600cm<sup>-1</sup>) et la somme des surfaces des pics associés aux vibrations de la charpente silicatée (800-1200 cm<sup>-1</sup>) permet d'estimer la variation du N4.

Pour la composition NH, les spectres Raman sont plus rarement pollués par la fluorescence, les résultats des simulations sont donc plus fiables (tableau 4.3). Pour les échantillons NH, le rapport  $A_{B-O^-} / A_{Q_n}$  diminue systématiquement avec la pression et la teneur en iode, ce qui se traduit par une augmentation du N4 (figure 4.11, Jolivet et al. 2019). Les synthèses haute pression sans iode ont un rapport  $A_{B-O^-} / A_{Q_n}$  très inférieur à celui du verre de départ, ce qui montre que la composition NH polymérise avec la pression. Le rapport semble plus bas pour NH 22 I-free à 1 GPa (0.134) que pour NH 23 I-free à 1.5 GPa (0.152, tableau 4.3), mais l'écart entre ces deux valeurs n'est pas significatif vu l'erreur sur les simulations. Globalement, les synthèses dopées en iode ont des rapports  $A_{B-O^-} / A_{Q_n}$  inférieurs à ceux des synthèses haute pression sans iode (figure 4.11). Cela suggère que l'iode favorise la polymérisation du verre NH. La RMN du  $^{11}\text{B}$  en conditions MAS va permettre d'approfondir ce point.

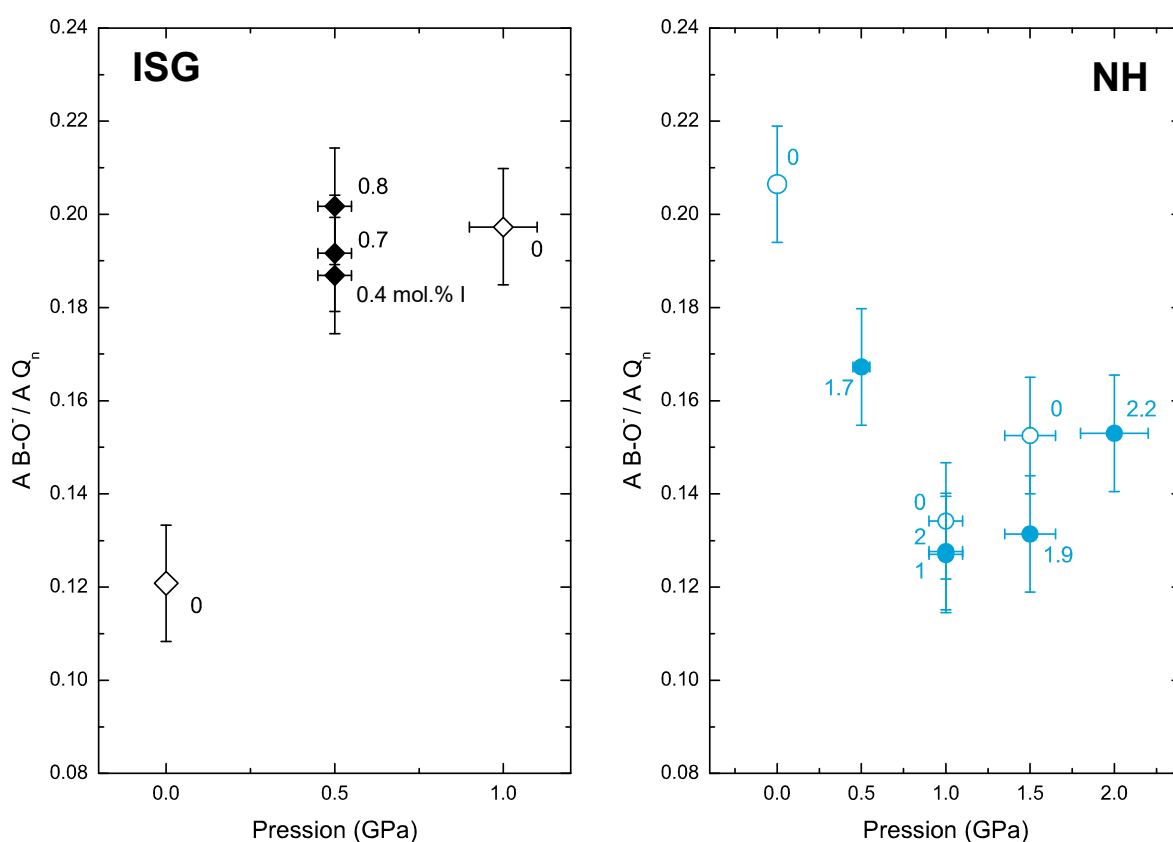


Figure 4.11 : Évolutions du rapport entre les surfaces des régions spectrales des espèces  $Q_n$  et  $B-O^-$  en fonction de la pression. Les teneurs en iode sont reportées à côté des points. Globalement, le rapport  $A_{B-O^-} / A_{Q_n}$  augmente avec la pression et la teneur en iode pour les verres ISG, ce qui se traduit par une diminution du N4. L'inverse se produit pour les verres NH, ce qui correspond à une augmentation du N4 avec la pression et la teneur en iode.

Les changements structuraux associés au bore, et conséquents de l'incorporation de l'iode dans la matrice vitreuse, ont été observés par RMN MAS du  $^{11}\text{B}$  pour les échantillons ISG, NH, et CN. Des spectres RMN du  $^{11}\text{B}$  simulés sont présentés dans la figure 4.12. Les spectres RMN de  $^{11}\text{B}$  dans les verres consistent en deux régions : l'une étalée et asymétrique, localisée vers +15 ppm, correspondant aux  $\text{B}^{\text{III}}$  (unités  $\text{BO}_3$ ), et un pic symétrique intense situé à 0 ppm, correspondant au  $\text{B}^{\text{IV}}$  (unités  $\text{BO}_4$ , Du & Stebbins 2003). Les spectres de  $^{11}\text{B}$  dans les verres partagent tous une forme similaire, exceptée que l'intensité des deux régions  $\text{B}^{\text{III}}$  et  $\text{B}^{\text{IV}}$  (figure 4.12) varie significativement en fonction de la composition. En particulier, la région  $\text{B}^{\text{IV}}$  est plus intense dans la série ISG que dans la série NH, car les unités  $\text{BO}_4$  sont plus abondantes dans ISG que dans le verre NH.

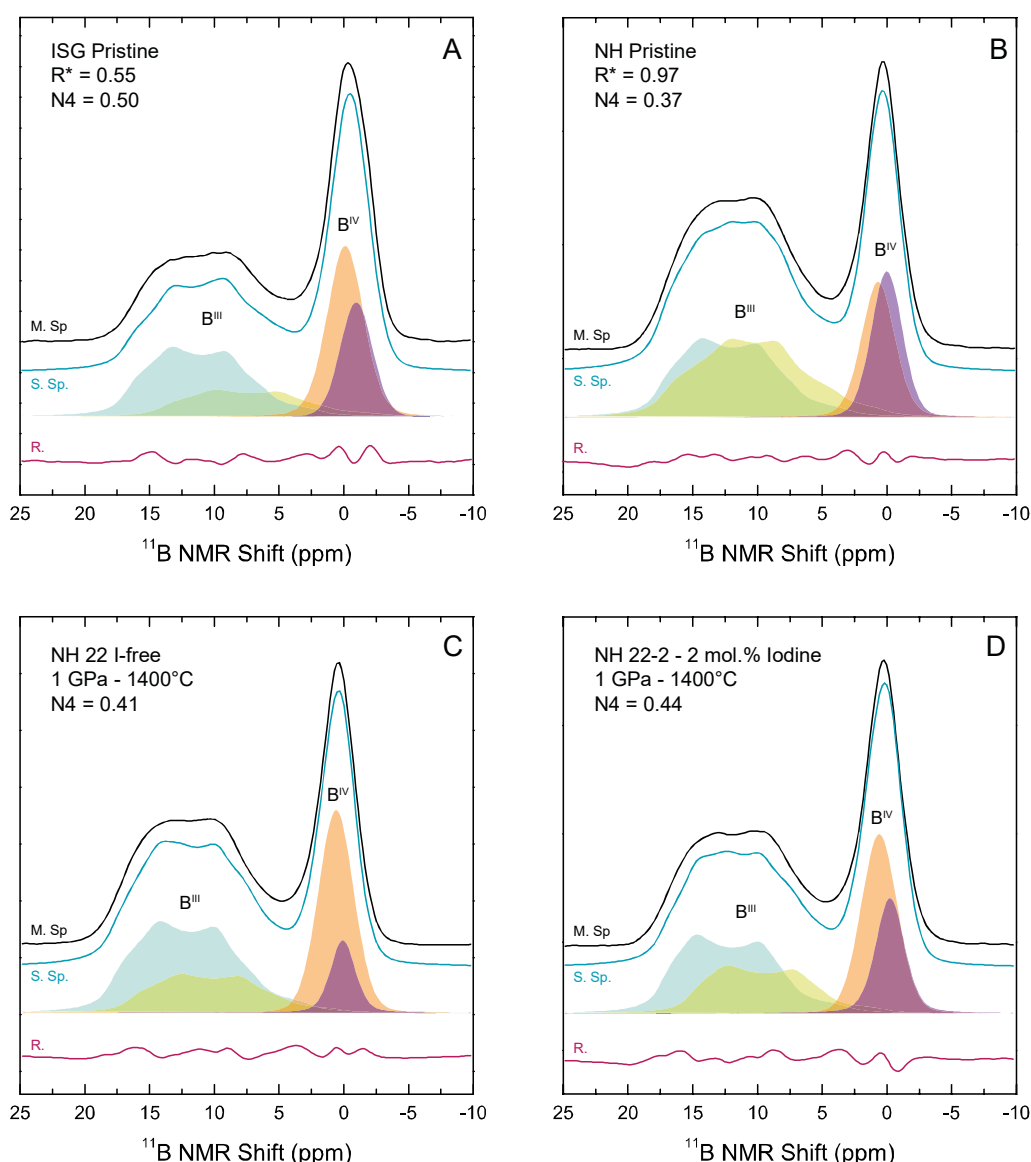


Figure 4.12 : Simulation des spectres RMN MAS du  $^{11}\text{B}$  en MAS. La région de  $\sim 20$  à  $5$  ppm correspond au bore en coordinance trois, et est simulée par deux raies intégrant les effets de l'interaction quadripolaire au second ordre en conditions MAS. La région de  $\sim 5$  à  $-5$  ppm correspond au bore en coordinance 4, et est simulée à partir de courbes gaussiennes-Lorentziennes. Le  $N_4$  présenté est obtenu à partir du rapport des surfaces des contributions  $\text{B}^{\text{III}}$  et  $\text{B}^{\text{IV}}$ . Les résultats des déconvolutions sont présentés dans le tableau 4.4.

Tableau 4.4 : Résultats des simulations de spectre RMN du  $^{11}\text{B}$ . Les paramètres d'expériences ou de composition proviennent du tableau 3.1 ou sont calculés à partir du tableau 3.2. Les séries ISG et NH sont simulées à partir de deux raies intégrant les interactions quadripolaires au second ordre en condition MAS pour les  $\text{BO}_3$ , et deux pics gaussiens/Lorentzien pour les  $\text{BO}_4$ . Un seul pic gaussien a été utilisé pour simuler les unités  $\text{BO}_4$  dans les échantillons CN.

Échantillon	P GPa	XNa	lmeas. tot. mol. %	$^{11}\text{B}$ "non-ring"		$^{11}\text{B}$ "ring"		$^{10}\text{B}$ (1B, 3Si; Gaussian-Lorentzian)			$^{10}\text{B}$ (0B, 4Si; Gaussian-Lorentzian)			N4 <sup>c</sup>
				$\delta_{\text{iso}}$ (ppm) <sup>a</sup>	Cq (MHz) <sup>b</sup>	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm) <sup>a</sup>	Cq (MHz) <sup>b</sup>	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm) <sup>a</sup>	FWHM (ppm)	xG(1-x)L	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm) <sup>a</sup>	FWHM (ppm)	xG(1-x)L	
ISG Pristine	10 <sup>-4</sup>	0.69	0.0	15.0	2.7	17.6	2.5	0.0	3.3	0.8	-1.0	3.0	0.9	0.50
ISG 12	1	0.69	1.0 (0.3)	15.0	2.8	17.6	2.6	-0.1	3.3	0.8	-1.0	2.9	0.9	0.48
ISG 21-1	0.5	0.69	0.9 (0.1)	15.0	2.7	17.6	2.6	-0.1	3.3	0.8	-1.0	2.9	0.9	0.47
ISG 22 I-free	1	0.69	0.0	15.0	2.7	17.6	2.6	-0.1	3.3	0.8	-1.0	2.9	0.9	0.51
ISG 22-2	1	0.69	1.2 (0.2)	15.0	2.7	17.6	2.6	0.1	3.3	0.8	-1.0	3.0	0.9	0.47
NH Pristine	10 <sup>-4</sup>	0.75	0.0	17.1	2.6	18.8	2.6	0.5	3.3	0.9	0.5	2.4	0.7	0.37
NH 22 I-free	1	0.75	0.0	17.4	2.6	18.7	2.6	0.6	3.2	0.9	0.1	2.2	0.7	0.41
NH 22-1	1	0.74	1.0 (0.1)	17.4	2.6	18.7	2.6	0.6	3.2	0.9	0.1	2.2	0.7	0.42
NH 22-2	1	0.73	2.0 (0.3)	17.0	2.6	18.3	2.5	0.6	3.3	0.9	-0.2	2.6	0.7	0.44
NH 23 I-free	1.5	0.75	0.0	16.1	2.6	18.6	2.5	0.6	3.3	0.9	-0.2	2.6	0.7	0.41
NH 23-1	1.5	0.72	1.9 (0.3)	16.1	2.5	18.6	2.6	0.6	3.3	0.9	-0.1	2.6	0.7	0.45
NH 23-2	2	0.74	2.5 (0.2)	16.1	2.5	18.6	2.6	0.6	3.3	0.9	-0.1	2.6	0.7	0.45
C <sub>35</sub> N <sub>0</sub> -0	10 <sup>-4</sup>	0	0.0	15.1	2.6	18.1	2.6	0.3	3.2	1.0	-	-	-	0.33
C <sub>35</sub> N <sub>0</sub> -1	1.5	0	1.6 (0.2)	15.5	2.8	18.3	2.6	0.2	3.3	1.0	-	-	-	0.41
C <sub>35</sub> N <sub>0</sub> -2	1.5	0	2.0 (0.2)	16.3	2.9	18.6	2.6	0.4	3.3	1.0	-	-	-	0.44
C <sub>35</sub> N <sub>0</sub> -3	1.5	0	0.0	16.3	2.9	18.6	2.6	0.4	3.3	1.0	-	-	-	0.44
C <sub>30</sub> N <sub>5</sub> -0	10 <sup>-4</sup>	0.26	0.0	15.4	2.7	18.3	2.6	0.3	3.3	1.0	-	-	-	0.34
C <sub>30</sub> N <sub>5</sub> -1	1.5	0.25	0.7 (0.2)	16.2	2.9	18.6	2.6	0.3	3.4	1.0	-	-	-	0.41
C <sub>30</sub> N <sub>5</sub> -2	1.5	0.25	2.2 (0.2)	16.7	3.0	18.6	2.6	0.4	3.4	1.0	-	-	-	0.44
C <sub>20</sub> N <sub>15</sub> -0	10 <sup>-4</sup>	0.62	0.0	15.5	2.7	18.6	2.6	0.4	3.1	1.0	-	-	-	0.39
C <sub>20</sub> N <sub>15</sub> -1	1.5	0.61	0.9 (0.1)	15.4	2.7	18.6	2.6	0.4	3.4	1.0	-	-	-	0.48
C <sub>20</sub> N <sub>15</sub> -2	1.5	0.66	4.7 (0.3)	15.8	2.8	18.7	2.6	0.5	3.5	1.0	-	-	-	0.51
C <sub>10</sub> N <sub>25</sub> -0	10 <sup>-4</sup>	0.84	0.0	15.5	2.7	18.7	2.6	0.6	3.1	1.0	-	-	-	0.42
C <sub>10</sub> N <sub>25</sub> -1	1.5	0.83	1.9 (0.1)	16.3	2.9	18.9	2.6	0.5	3.4	1.0	-	-	-	0.48
C <sub>0</sub> N <sub>35</sub> -0	10 <sup>-4</sup>	1	0.0	15.9	2.8	18.9	2.5	0.8	2.9	1.0	-	-	-	0.44
C <sub>0</sub> N <sub>35</sub> -1	1.5	1	3.9 (0.3)	16.0	3.1	18.8	2.6	0.6	3.2	1.0	-	-	-	0.52
C <sub>0</sub> N <sub>35</sub> -2	1.5	1	4.4 (0.3)	17.4	3.1	19.0	2.6	0.6	3.4	1.0	-	-	-	0.55

<sup>a</sup> Le  $\delta_{\text{iso}}$  varie légèrement en fonction des séries d'échantillons, à cause des différences de composition. Cela est dû à la possible existence d'environnements 2B,2Si pour les compositions au  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  faible. Cependant, ces simulations ne visent qu'à déterminer la proportion relative de  $\text{B}^{\text{IV}}$ , ainsi l'ajout d'une contribution 2B,2Si complexifieraient inutilement la décomposition.

<sup>b</sup> Le couplage quadripolaire n'est déterminé que pour les  $\text{B}^{\text{III}}$ . Le  $C_q$  des unités  $\text{B}^{\text{IV}}$  est très faible, elles sont donc simulées avec des pics gaussiens/lorentzien.

<sup>c</sup> Le N4 est calculé à partir de la proportion de  $\text{B}^{\text{IV}}$ , déterminé par les simulations de spectre du  $^{11}\text{B}$ , et est défini par le ratio  $\text{BO}_4/(\text{BO}_4+\text{BO}_3)$ .

Les spectres du  $^{11}\text{B}$  sont simulés pour déterminer le N4, paramètre correspondant à la proportion d'unités  $\text{BO}_4$  (Du et al. 1983). Les spectres du  $^{11}\text{B}$  sont simulés à partir de deux contributions pour les unités  $\text{BO}_3$ , et deux autres contributions pour les unités  $\text{BO}_4$  (figure 4.12, Angeli et al. 2010, Du & Stebbins 2003, Angeli et al. 2012, Mendoza et al. 2014, Sen et al. 1999). Les deux pics des tétraèdres  $\text{BO}_4$  sont simulés par des courbes gaussiennes-lorentziennes (tableau 4.4, figure 4.12). Les  $\delta_{\text{iso}}$  des lignes simulants les unités  $\text{BO}_3$  sont quasiment identiques entre les échantillons d'une même composition, mais varient légèrement entre les compositions, car les unités  $\text{BO}_3$  ne sont pas impliquées en mêmes proportions et dans les mêmes groupes en fonction de la polymérisation (Du et al. 1983, Meera et al. 1990, Bunker et al. 1990, Meera & Ramakrishna 1993). Par exemple, le  $\delta_{\text{iso}}$  est de +15 ppm et de +17.6 ppm pour les  $\text{B}^{\text{III}}$  pour la composition ISG, tandis qu'il est de +17.1 ppm et +18.8 ppm respectivement dans la composition NH (tableau 4.4). Cela est probablement dû à de grosses disparités de tailles d'anneaux entre les verres ISG et NH, leur état de polymérisation étant différent. Le  $C_q$  dérivé des simulations est très proche entre les compositions, généralement de l'ordre de 2.5 à 2.6 MHz pour la composante  $\text{B}^{\text{III}}$  ring, et de l'ordre de 2.6 à 2.7 MHz pour la composante  $\text{B}^{\text{III}}$  non-ring (tableau 4.4). Ces valeurs sont similaires à ce que l'on trouve dans la littérature, comme dans Angeli et al. 2010 par exemple.

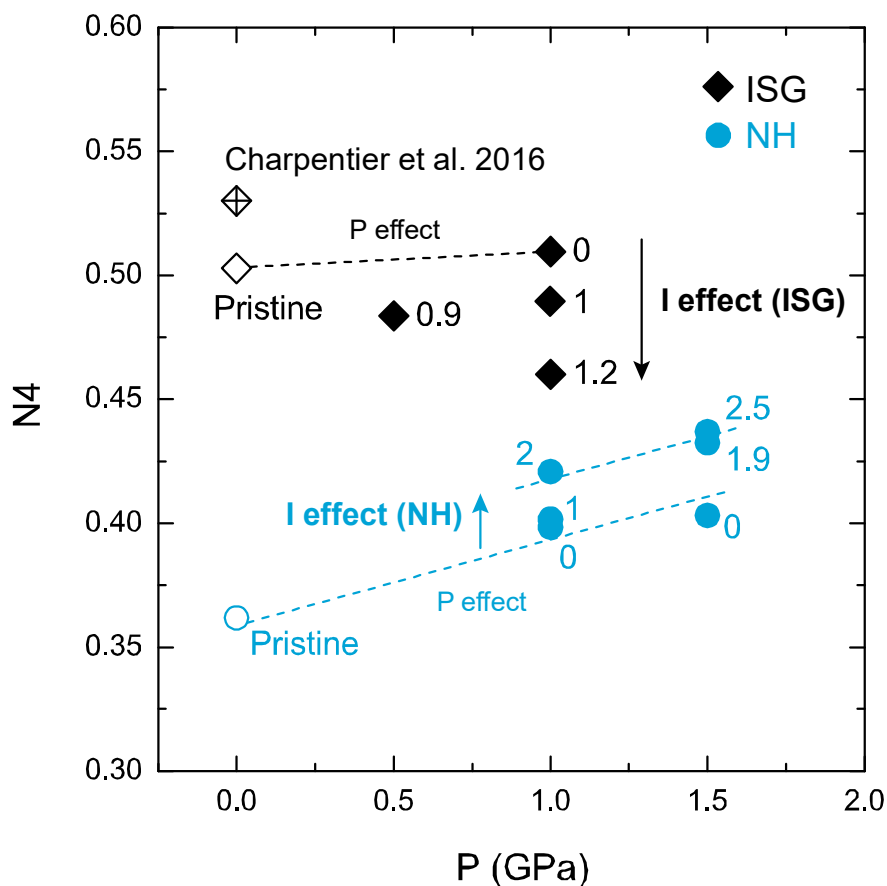


Figure 4.13 : Évolution du N4 (obtenu par simulation des spectres RMN MAS du  $^{11}\text{B}$ , figure 4.12) en fonction de la pression. Les teneurs en iode sont présentées à côté des points (tableau 4.4). L'effet de pression sur le N4 est négligeable pour ISG, et corrélé à la pression pour NH. Le N4 augmente avec la teneur en iode pour NH, mais diminue pour ISG.

La figure 4.13 présente l'évolution du N4 des compositions ISG et NH en fonction de la pression et de la teneur en iode. L'effet de pression est clairement favorable pour le N4 pour la composition NH, dont le N4 augmente de 0.37 à 0.45 entre le verre initial et l'échantillon NH23 I-free à 1.5 GPa (figure 4.13, tableau 4.4). Cette polymérisation avec la pression dans les verres borosilicatés a également été observée par Du et al. 2004 et Bista et al. 2015. L'effet de pression est négligeable pour ISG, contrairement à ce que semblaient montrer les résultats des simulations Raman (figure 4.11), ce qui est cohérent pour ce verre fortement polymérisé, et dont le N4 est déjà optimisé (Mendoza et al. 2014, Collin et al. 2018).

L'incorporation d'iode dans les verres ISG affecte négativement le N4 (figure 4.13). Cela s'explique par la diminution de la disponibilité des cations compensateurs de charges comme le  $\text{Na}^+$  pour la compensation des tétraèdres  $\text{BO}_4^-$ , au profit de l'incorporation d'iode dans la structure (i.e. l'iode est incorporé au voisinage de ces cations compensateurs de charges). En d'autres termes, l'iode a un effet dépolymérisant sur la composition ISG, affectant essentiellement les unités boratées. À l'inverse d'ISG, le verre NH est riche en sodium (24.2 mol.%  $\text{Na}_2\text{O}$  pour NH, contre 12.6 mol.%  $\text{Na}_2\text{O}$  pour ISG, tableau 3.1). Le sodium dans NH se comporte comme un modificateur de réseau, et est employé à dépolymériser le réseau (Dell et al. 1983). L'incorporation d'iode au voisinage du sodium et du calcium mobilise les charges de ces cations, les cations non formateurs de réseau sont donc moins employés à dépolymériser le réseau. Le réseau polymérise en formant des structures plus connectées, notamment en convertissant des unités  $\text{BO}_3$  en unités  $\text{BO}_4$ , ce qui se traduit par une augmentation du N4 (figure 4.13, Dell et al. 1983).

La figure 4.14 présente l'évolution du N4 en fonction du XNa et de la teneur en iode dans les verres CN (tableau 4.4). On peut voir une augmentation importante du N4 en fonction du XNa pour les verres initiaux, ce qui est également observé dans des verres synthétisés à pression ambiante (Quintas et al. 2007). Cela est dû à l'inefficacité du calcium dans la compensation de charge des unités tétraédriques à déficit de charge, en comparaison du sodium (voir partie 2). Cette tendance observée sur les échantillons CN-0 est également observée sur les échantillons CN-1 et CN-2, indépendamment de la teneur en iode (figure 4.14).

L'effet de pression pour les compositions CN est similaire à celui de la composition NH, et autres verres dépolymérisés (Du et al. 2004, Bista et al. 2015, figure 4.13 & 4.14). Le N4 des verres CN augmente avec la pression (figure 4.13). Comme pour les échantillons NH, une faible teneur en iode n'affecte pas significativement le N4 comparé à la pression. Le N4 de l'échantillon C30N5-3 est identique à celui de l'échantillon dopé en iode C30N5-1 (tableau 4.4, figure 4.13). L'évolution du N4 en fonction du XNa conjointement à la pression n'a pour l'instant pas été étudiée. L'écart du N4 entre les échantillons C30N5-3 et C30N5-1 n'est peut-être pas le même pour toutes les compositions en fonction du XNa.



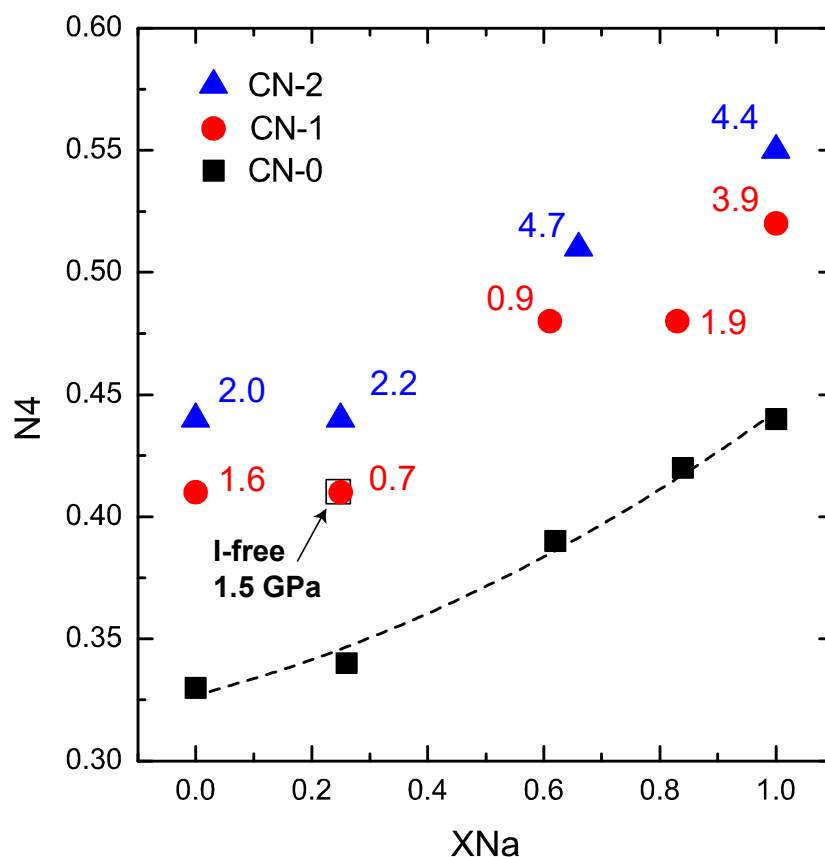


Figure 4.14 : évolution du  $N_4$  en fonction du  $X_{Na}$  et de la teneur en iode pour les échantillons CN (tableau 4.4). Le  $N_4$  est fonction du  $X_{Na}$ , de la pression, et de la teneur en iode. La spéciation de l'iode est également un facteur important, le  $N_4$  des échantillons CN-2 (dominés par le  $I^{5+}$ ) est systématiquement plus important que celui des échantillons CN-1 (dominés par le  $I^-$ , tableau 3.2).

On voit sur la figure 4.14 une évolution importante du  $N_4$  entre les verres de départ à pression atmosphérique et sans iode (les CN-0) et les verres haute pression dopés en iode (CN-1 et CN-2). Par exemple, les valeurs de  $N_4$  dans la série C30N5 évoluent de 0.34, à 0.41 puis 0.44 pour C30N5-0, C30N5-1 et C30N5-2 respectivement (tableau 4.4). Ce comportement est observé pour toutes les compositions CN (figure 4.14), et est similaire au comportement du  $N_4$  du verre NH avec la pression et la teneur en iode (figure 4.13). Il est donc clair que l'iode favorise la stabilité des verres dépolymérisés face à l'altération, en augmentant le  $N_4$  de ces verres (Vienna et al. 2018).

Le  $N_4$  des verres riches en iode sous sa forme  $I^{5+}$  est systématiquement plus élevé que le  $N_4$  des verres pour lesquels l'iode est principalement dissout sous sa forme  $I^-$  (CN-2 vs CN-1, figure 4.14). Par exemple, le  $N_4$  est de 0.41 pour C30N5-1, contre 0.44 pour C30N5-2 (tableau 4.4). Les valeurs de  $N_4$  les plus hautes sont atteintes pour les verres les plus riches en iode, 0.51 pour C0N35-2 (4.7 mol.% I) et 0.55 pour C20N15-2 (4.4 mol.% I, tableau 4.4, figure 4.14). La différence de  $N_4$  entre les verres des séries CN-1 et CN-2 est probablement directement reliée à la teneur en iode : les iodures et les iodates ont besoin d'un cation compensateur de charge, qui est ponctionné dans les cations non formateurs de réseau en excès. Cependant, la raison pour laquelle l'iode est plus soluble dans les verres sous sa forme  $I^{5+}$  que sous sa forme  $I^-$  n'est pas encore connue, et les mécanismes de solubilisation associés restent pour l'instant incompris.

**L'iode modifie indirectement l'état de polymérisation du réseau boraté en se plaçant au voisinage des cations non formateurs de réseau comme le sodium.**

**Dans les verres polymérisés comme ISG, l'iode ponctionne les cations compensateurs de charge au détriment du réseau boraté. Cela provoque une diminution de la proportion d'unités  $\text{BO}_4$ , et donc une dépolymérisation du réseau.**

**Dans les verres dépolymérisés comme NH ou les CN, les cations non formateurs de réseau sont en excès, c'est-à-dire que la part de ces cations ne se comportant pas comme des compensateurs de charge (pour les unités  $\text{BO}_4$  et  $\text{AlO}_4$ ) mais se comportent comme des modificateurs de réseau. L'incorporation d'iode dans ces verres transforme ces cations modificateurs de réseau en excès en compensateurs de charges de nouvelles unités  $\text{BO}_4$ . Cela se traduit par une augmentation du  $\text{N}_4$ , et donc une polymérisation du réseau.**

**L'iode est plus soluble dans les verres sous sa forme +5 que sous sa forme -1. Il y a donc plus de cations modificateurs de réseau ponctionnés si l'iode est incorporé sous sa forme 5+. Cela se traduit par un  $\text{N}_4$  plus important pour ces verres. L'incorporation d'iode sous sa forme +5 induit donc une polymérisation du réseau plus importante que sa forme -1.**

## 4.5 Influence de l'iode sur la température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse est l'une des propriétés physiques les plus importantes dans l'évaluation de la viabilité d'un verre de conditionnement de déchets nucléaires. En premier lieu, la température de transition vitreuse d'un verre ( $T_g$ ) conditionne la température nécessaire au processus de vitrification. Mais plus important encore, la  $T_g$  doit être suffisamment élevée pour prévenir toute dévitrification, conséquence de la nature exothermique des désintégrations des radionucléides présents dans le verre (Ewing et al. 1995, Weber et al. 1997, Maji et al. 2016).

La  $T_g$  est dépendante de la viscosité.  $T_g$  peut être définie par la température à laquelle le log de la viscosité est de 12 Pa.s (Dingwell & Webb 1990, Moynihan 1995). La  $T_g$  est également dépendante de paramètres cinétiques et thermodynamiques, comme la vitesse de trempe (Moynihan et al. 1976, Dingwell & Webb 1990, Moynihan 1995). Pour une vitesse de trempe donnée, la  $T_g$  dépend de la composition. Dans le cas des borosilicates, la  $T_g$  est contrôlée par plusieurs paramètres compositionnels : les ratios R ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ ) et K ( $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ , Boekenhauer et al. 1994, Avramov et al. 2005); la teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Maji et al. 2016) ; ainsi que des cations non formateurs de réseau présents dans la composition (Mazurin et al. 1983, Neyret et al. 2015, Maji et al. 2016, Shih & Jean 2017).

La présence d'éléments volatils a une influence sur la  $T_g$  des verres. La présence d' $\text{H}_2\text{O}$  dans un verre diminue fortement la  $T_g$  (e.g. Whittington et al. 2001, Deubener et al. 2003, Giordano et al. 2005, Behrens et al. 2018) tandis que le  $\text{CO}_2$  n'abaisse que faiblement la  $T_g$  (Morizet et al. 2017). Les halogènes sont connus pour abaisser la viscosité et  $T_g$ , notamment le fluor (Dingwell et al. 1985, Dingwell & Hess 1998, Zimova & Webb 2006, 2007, Baasner et al. 2013), mais aussi le chlore, qui est utilisé comme agent d'affinage dans les processus de vitrification (Dalton 1935, Volf 1986, Sandland et al. 2004, Zimova & Webb 2006, 2007, Evans et al. 2008, Zhao et al. 2019). L'iode fut envisagé comme agent d'affinage, au même titre que le chlore (Dalton 1935, Volf 1986, Hrma 2010). Une seule étude récente montre que l'iode abaisse la  $T_g$  dans les verres borosilicatés, pour une large gamme de ratios K (Grousset 2016, Cicconi et al. 2020). Les connaissances actuelles sur l'influence de l'iode sur la  $T_g$  sont donc assez limitées, et ne s'étendent pas encore aux verres nucléaires.

Les variations de  $T_g$  dans les verres se traduisent par des modifications structurales à l'échelle microscopique. Dans les verres silicatés, la  $T_g$  est directement corrélée au degré de polymérisation, et donc au NBO/T (Giordano & Russell 2007, Giordano et al. 2008, McMillan & Wilding 2009). Dans les verres borosilicatés, le comportement de  $T_g$  est plus complexe que dans les verres silicatés, car il est dépendant de l'interconnexion des unités boratées et silicatées, ainsi que de la proportion d'unité  $\text{BO}_4$  (Dell et al. 1983, Wang & Stebbins 1999, McKeown et al. 2000, Du and Stebbins 2005, Holland et al. 2007, Angeli et al. 2008, Smedskjaer et al. 2011, Holbrook et al. 2014). En ponctionnant les cations non formateurs de réseau, l'iode modifie indirectement les unités structurales formatrices. En conséquence, la  $T_g$  devrait varier avec l'incorporation de l'iode dans le réseau.

La figure 4.15 présente des courbes DSC obtenues sur plusieurs échantillons de verres haute pression dopés en iode. La  $T_g$  obtenue par la méthode des deux tangentes est représentée sur chaque courbe par un point gris. Les valeurs de  $T_g$  sont reportées dans le tableau 4.5. L'erreur associée aux valeurs de  $T_g$  est de  $\pm 7^\circ\text{C}$ . On considère ici que les variations de conditions thermodynamiques sont négligeables, car la vitesse de trempe ne varie pas significativement entre les expériences ( $\sim 90^\circ\text{C/s}$ ). La  $T_g$  varie fortement entre la composition ISG ( $>570^\circ\text{C}$ ), et la composition NH ( $>500^\circ\text{C}$ , figure 4.15, tableau 4.5). La  $T_g$  obtenue pour le verre ISG de départ est de  $570^\circ\text{C}$ , ce qui est cohérent avec les données de la littérature, situées entre  $570$  et  $577^\circ\text{C}$  (Gong et al. 2015, Guerette and Huang 2015, Kaspar et al. 2019).

On voit sur la figure 4.15 que l'ajout d'iode dans le verre fait décroître  $T_g$  dans la composition ISG. Par exemple, les échantillons dopés en iode ISG 21-2 et ISG 13 (0.7 et 0.9 mol.% I respectivement) ont des  $T_g$  de  $550$  et  $558^\circ\text{C}$ , contre  $570^\circ\text{C}$  pour le verre de départ, et  $578^\circ\text{C}$  pour le verre sous pression ISG 22 I-free (figure 4.15, tableau 4.5). Le verre ISG 22-2 dopé à 1.2 mol.% d'iode a une  $T_g$  de  $518^\circ\text{C}$  à la même pression que l'échantillon ISG 22 I-free (tableau 4.5), ce qui confirme également que l'iode abaisse la  $T_g$  du verre ISG.

Le même comportement est observé pour le verre NH, dont  $T_g$  diminue avec la teneur en iode. Cependant, l'écart entre la  $T_g$  des verres sans iode et des verres dopés en iode est plus faible que pour les échantillons ISG. Par exemple, les échantillons NH 22 I-free et NH 22-2 (2 mol.% I), tous deux synthétisés à 1 GPa, ont des  $T_g$  de  $494^\circ\text{C}$  et  $471^\circ\text{C}$ , soit un écart deux fois moindre qu'entre ISG 22 I-free et ISG 22-2 (tableau 4.5, figure 4.16).

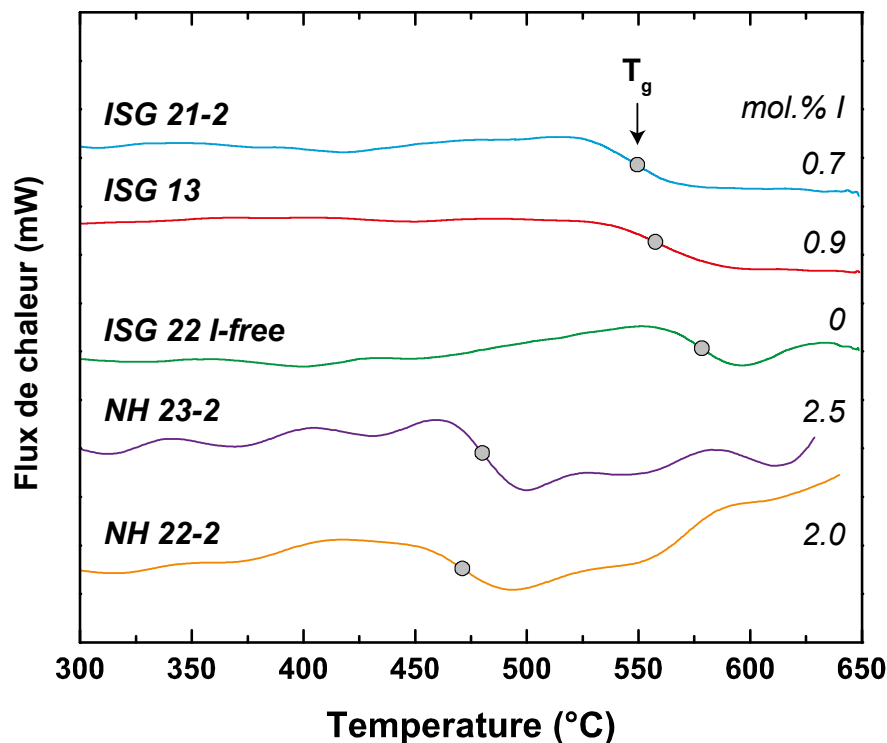


Figure 4.15 : Flux de chaleur en fonction de la température pour des verres haute pression et dopés en iode. Les courbes ont été lissées. La  $T_g$  est représentée par un point gris sur chaque courbe.  $T_g$  varie en fonction de la composition et de la teneur en iode.

Tableau 4.5 : Résultats des expériences DSC.

Sample Name	T	P	I content	T <sub>g</sub>	N4 <sup>a</sup>
	°C	GPa	mol. %	°C	
ISG	-	-	-	570.0	0.50
ISG 12	1300	1	1.0 (0.3)	548.3	0.48
ISG 13	1300	1.5	0.9 (0.2)	557.7	
ISG 21-1	1400	0.5	0.9 (0.1)	539.9	0.47
ISG 21-2	1400	0.5	0.7 (0.2)	549.5	
ISG 22 I-free	1400	1	-	578.4	0.51
ISG 22-1	1400	1	1.0 (0.2)	557.0	
ISG 22-2	1400	1	1.2 (0.2)	518.0	
ISG 31	1500	0.5	0.8 (0.1)	482.2	
ISG 32-2	1500	1	0.9 (0.2)	493.4	
ISG 33-2	1500	1.5	0.9 (0.1)	506.8	
NH	-	-	-	504.0	0.37
NH 21-2	1400	1.5	1.7 (0.1)	470.0	
NH 22 I-free	1400	1	-	493.8	0.41
NH 22-1	1400	1	1.0 (0.1)	493.4	0.42
NH 22-2	1400	1	2.0 (0.3)	470.5	0.44
NH 23 I-free	1400	1.5	-	490.9	0.41
NH 23-1	1400	1.5	1.9 (0.3)	492.5	0.45
NH 23-2	1400	1.5	2.5 (0.2)	479.8	0.45

<sup>a</sup> Les valeurs de N4 ont été calculées à partir des simulations des spectres RMN du <sup>11</sup>B, et proviennent du tableau 4.4.

L'évolution de la T<sub>g</sub> en fonction de la teneur en iode est représentée sur la figure 4.16. Il y a un écart très marqué entre la tendance de la T<sub>g</sub> en fonction de la teneur en iode entre les compositions ISG et NH. La baisse de la T<sub>g</sub> en fonction de la teneur en iode a été simulée à partir de deux fonctions affines, sans prendre en compte la T<sub>g</sub> des verres de départ. La pente de la tendance pour ISG est de -38.1°C par mole d'iode incorporé, contre -6.7°C par mole d'iode pour NH (figure 4.16). En considérant que l'iode est incorporé dans des environnements similaires entre ISG et NH (i.e. sous forme I<sup>-</sup> au voisinage de cations non formateurs de réseau), il apparaît clairement que les modifications structurales conséquentes de l'incorporation de l'iode sont à l'origine de ces écarts de pente.

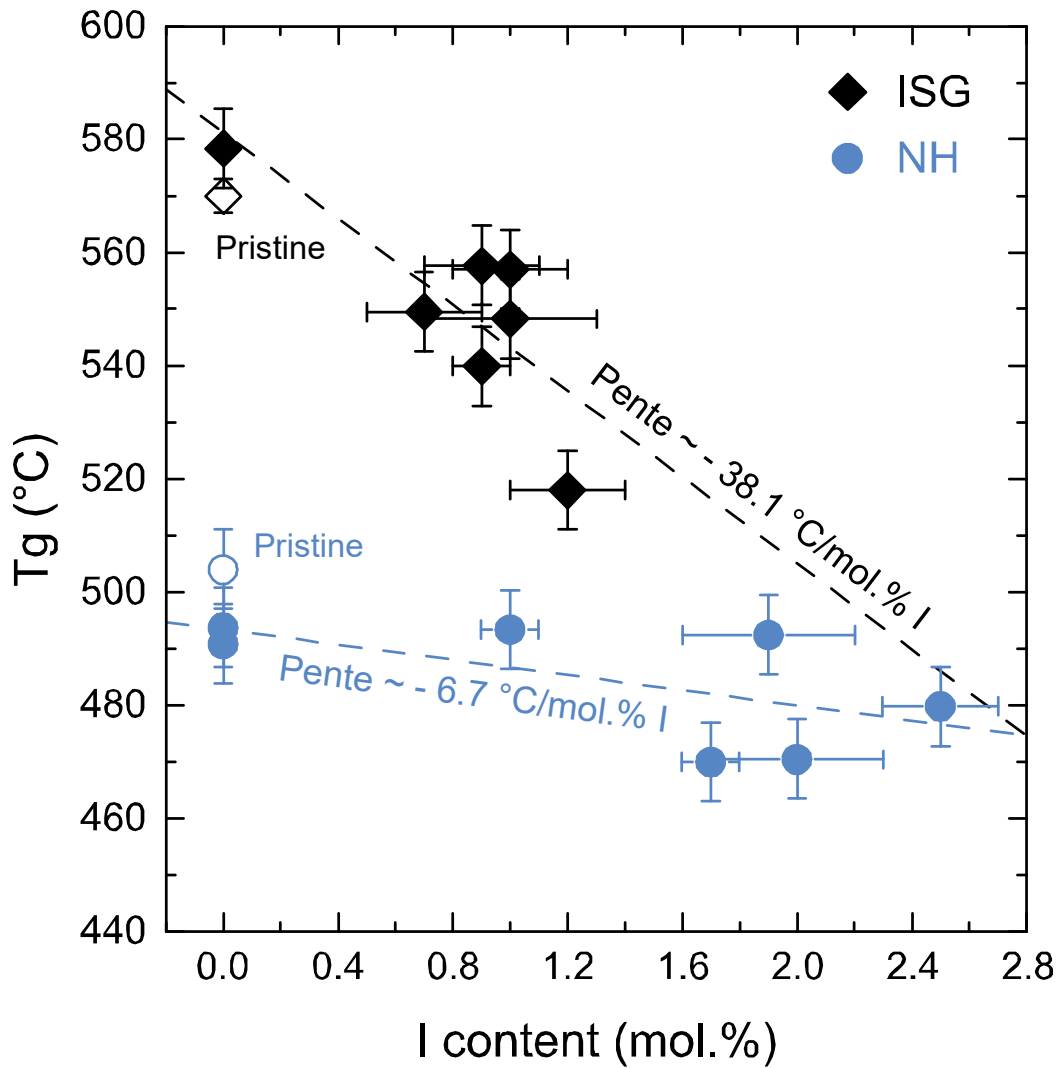


Figure 4.16 : Évolution de la  $T_g$  en fonction de la teneur en iode dans les verres ISG et NH. L'augmentation de la teneur en iode abaisse la  $T_g$  pour les deux compositions. Les tendances représentées ne tiennent pas compte des verres de départ (en blanc), ceux-ci ayant été synthétisés dans des conditions différentes des verres haute pression. La baisse de  $T_g$  avec la teneur en iode est bien plus marquée pour les échantillons ISG que pour les échantillons NH.

La figure 4.17 présente l'évolution de la  $T_g$  en fonction du N4 pour les verres ISG et NH. Pour les deux compositions, la  $T_g$  décroît clairement, en fonction de la teneur en iode. Toutefois, la décroissance de  $T_g$  en fonction du N4 est bien plus marquée pour la composition ISG que pour la composition NH car ce dernier polymérise sous l'effet de l'iode (figure 4.17). En effet, l'influence moins marquée de l'iode sur la  $T_g$  dans la composition NH, comparé à la composition ISG, est due à un effet de compétition entre la baisse de la viscosité provoquée par l'iode, et son effet sur l'état de polymérisation du réseau (figures 4.16 & 4.17).

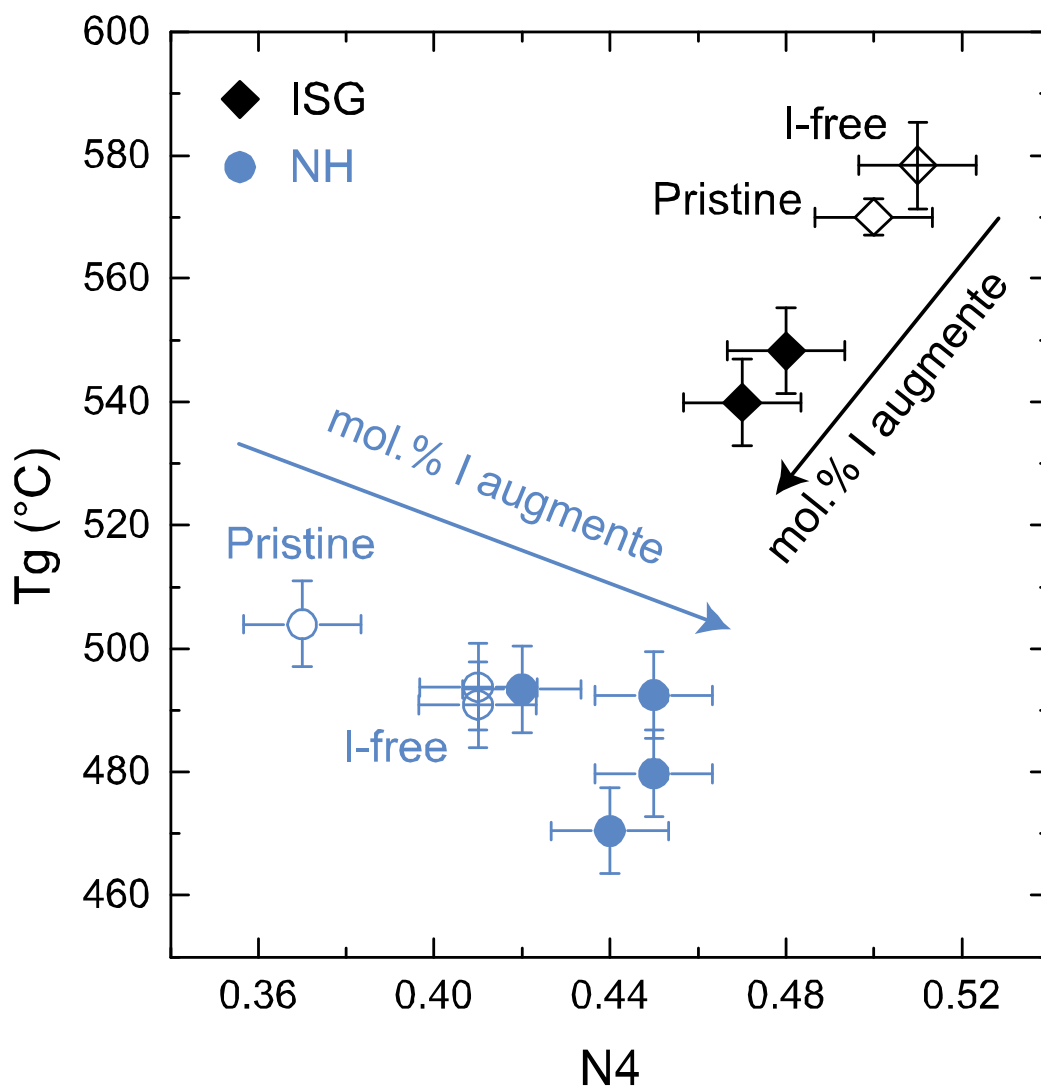


Figure 4.17 : Comportement de la  $T_g$  en fonction du  $N_4$  (déterminé par RMN MAS du  $^{11}\text{B}$  tableau 4.4 & 4.5). La différence de comportement entre les verres ISG et NH est due à l'action de l'iode sur l'état de polymérisation du réseau : le réseau polymérise sous l'effet de l'iode, et inversement pour ISG.

La  $T_g$  est fonction de la composition du verre et des arrangements structuraux dans les verres silicatés et borosilicatés (Sen 1999, Wu & Stebbins 2010, Smedskjaer et al. 2011, Angeli et al. 2012); en particulier, une augmentation du  $N_4$  est corrélée à une augmentation de la  $T_g$ . Cela est dû au fait que les unités  $\text{BO}_4$  sont les unités boratées les plus connectées dans le réseau, s'entourant uniquement d'oxygènes pontants (Smith 1986, Angeli et al. 2010).

Dans le verre ISG, l'incorporation d'iode dans le réseau induit une dépolymérisation, car l'iode est en compétition avec les unités  $\text{BO}_4$  pour obtenir l'utilisation des cations compensateurs de charges ( $\text{Na}^+$ ), ce qui se traduit par une baisse du  $N_4$  avec la teneur en iode (figures 4.13 & 4.17). La dépolymérisation du réseau a pour conséquence une baisse de la viscosité dans la composition ISG (les unités  $\text{BO}_3$  sont moins connectées que les unités  $\text{BO}_4$ ). Cet effet indirect est accompagné d'une baisse de la viscosité directement liée à l'incorporation de l'iode dans le réseau. Cela explique la forte diminution de la  $T_g$  d'ISG avec la teneur en iode (figure 4.16).

L'effet de l'iode sur le réseau du verre NH est à l'opposé de son effet dans le verre ISG (figures 4.13 & 4.17) : l'iode ponctionne les cations non formateurs de réseau en excès, précédemment employés à dépolymériser le réseau, l'iode provoque la polymérisation du réseau du verre NH, ce qui s'observe par une augmentation du N4 avec la teneur en iode (figures 4.13 & 4.17). La hausse du N4 dans NH a pour effet d'augmenter la viscosité (Smedskjaer et al. 2011). Cet effet s'oppose à la diminution de la  $T_g$  induite directement par l'iode, ce qui se traduit par une diminution plus faible de la  $T_g$  en fonction de la teneur en iode pour la composition NH que pour la composition ISG (figure 4.17).

Il est encore trop tôt pour départager et simuler le comportement de  $T_g$  en fonction de la teneur en iode dans un verre en fonction de sa composition. En effet l'évolution de la  $T_g$  est dépendante de l'évolution de l'état de polymérisation du réseau. S'il est certain que l'iode abaisse la  $T_g$  dans les verres, la variation de la  $T_g$  en fonction de l'état de polymérisation est encore trop mal connue pour séparer ces deux effets. De plus, seule l'espèce I<sup>-</sup> est présente dans les verres testés ici (et I<sup>0</sup> en faibles concentrations), il est possible que l'iode sous sa forme I<sup>5+</sup> ait un effet différent sur la  $T_g$ .

Cette partie a fait l'objet d'une publication dans Journal of the American Ceramic Society (Jolivet et al. 2020).

**L'iode abaisse la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) dans les verres polymérisés comme ISG et dépolymérisés comme NH.**

**La dépolymérisation du réseau d'ISG provoquée de manière indirecte par l'incorporation d'iode dans le réseau induit une chute de la viscosité, qui s'ajoute à l'effet de l'iode sur la  $T_g$ . La chute de la  $T_g$  pour la composition ISG est de l'ordre de -38.1°C par mole d'iode incorporé.**

**À l'inverse, l'incorporation d'iode dans le réseau du verre NH s'accompagne d'une polymérisation du réseau, qui augmente la viscosité. L'augmentation de la viscosité du verre NH en fonction de la teneur en iode s'oppose à l'effet direct de l'iode sur la  $T_g$ . Il en résulte une baisse de  $T_g$  moins marquée pour la composition NH que pour la composition ISG, de l'ordre de -6.7°C par mole d'iode incorporé.**



## 4.6 Conclusions

### 4.6.1 *Changements induits par l'iode sur la structure et les propriétés physiques des verres nucléaires*

Dans le simulant simplifié de verre nucléaire polymérisé ISG, la pression a un effet polymérisant presque négligeable. L'incorporation d'iode dans le réseau n'a aucun effet sur l'aluminium, et la charpente silicatée n'est pas significativement affectée. En revanche, l'iode induit une dépolymérisation de la partie boratée de la structure, car il est en compétition avec les unités  $\text{BO}_4$  pour obtenir une compensation de charge. L'incorporation d'iode dans ISG impacte la température de transition vitreuse, à la fois parce que l'iode abaisse la viscosité, mais aussi parce que l'iode induit une dépolymérisation.

Pour le simulant simplifié de verre nucléaire pour déchets de faible activité NH, la pression a un effet polymérisant sur la partie boratée du réseau (augmentation du N4), et un léger effet polymérisant sur la charpente silicatée. L'incorporation d'iode a un effet polymérisant important également sur la partie boratée du réseau, et plus ténue sur la charpente silicatée. L'incorporation d'iode dans le réseau n'a aucun effet sur l'aluminium dans le verre NH. La température de transition vitreuse diminue dans NH avec l'incorporation d'iode dans le réseau, mais est en partie contrebalancée par la polymérisation du réseau. Il en résulte une baisse de la température de transition vitreuse moins marquée que pour la composition ISG. Dans les compositions CN, on observe les mêmes modifications structurales que dans NH avec l'incorporation d'iode sous pression, à ceci près que la coordinance de l'aluminium augmente sous l'effet de la pression pour les verres riches en calcium, indépendamment de l'effet de l'iode.

Des expériences RMN avec du  $^{29}\text{Si}$  seront nécessaires pour clarifier quelles modifications structurales s'opèrent sur la charpente silicatée avec l'incorporation de l'iode dans le réseau. Des expériences avec de  $^{17}\text{O}$  sont également nécessaires pour mieux définir l'évolution de la proportion d'oxygènes non pontants.

### 4.6.2 *Sur le rôle de l'oxygène dans l'incorporation de l'iode dans la structure*

Ces modifications structurales sont compatibles avec les mécanismes de solubilisation de l'iode mis en équations dans le chapitre 3. Que ce soit pour les verres polymérisés comme ISG, ou dépolymérisés comme NH, les modifications structurales constatées peuvent fournir des oxygènes pour réduire l'iode incorporé sous forme  $\text{I}^0$  en  $\text{I}^-$ . Il est très probable que ces oxygènes proviennent des unités  $\text{BO}_3$  ou  $\text{BO}_4$ , puisque ce sont les reconversions de ces unités qui représentent la plus grande part des modifications structurales observées. Ce point pourrait être démontré par des analyses RMN avec de  $^{17}\text{O}$ .



# Conclusions & Applications

## Résumé des points clés de cette thèse

L' $^{129}\text{I}$  est un radionucléide produit de la fission de l'uranium, dont le conditionnement pour un stockage géologique est problématique. Sa forte volatilité à haute température a pour conséquence une faible rétention de l'iode dans les verres de conditionnement des déchets nucléaires, en utilisant les procédés de vitrification classiques (Hrma 2010). D'autres solutions sont à l'étude, mais impliquent le développement de matrices spécifiques à l'iode, ainsi que des procédés industriels qui ne sont pas aussi éprouvés et fiables que la vitrification (Riley et al. 2016). L'incorporation d'éléments volatils dans les verres est possible en utilisant la haute pression. Cependant, les études sur l'incorporation de l'iode dans les verres sous haute pression sont peu nombreuses, et ne couvrent pas le domaine de composition des verres nucléaires (Bureau et al. 2016, Grousset 2016, Leroy et al. 2019). Cette thèse est une étude expérimentale sur l'incorporation de l'iode dans les verres nucléaires par vitrification sous haute pression.

### *Sur l'incorporation de l'iode dans les simulants de verres nucléaires*

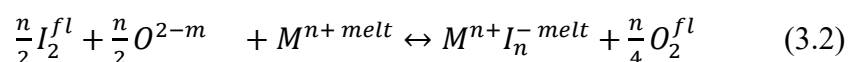
Des expériences en piston-cylindre ont permis d'incorporer de l'iode dans des simulants de verres nucléaires en conditions extrêmes. Les verres obtenus sont homogènes, et ne présentent pas de phases indésirables (bulles, cristaux). La pression est un paramètre essentiel pour incorporer l'iode dans les verres en fusion, puisque la pression augmente la solubilité de celui-ci dans les liquides. Ainsi les concentrations en iode atteintes dans les verres synthétisés sous pression sont bien supérieures à celle des verres synthétisés à pression atmosphérique : jusqu'à 4.7 mol.%, contre 0.04 mol.% dans les procédés classiques (Hrma 2010).

Plusieurs paramètres compositionnels favorisant l'incorporation de l'iode ont été identifiés. L'un des paramètres les plus importants est la teneur en bore. Ce paramètre a été mis en évidence pour des verres du système  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}(\text{-K}_2\text{O})$  par Grousset 2016. Des études sur les verres aluminosilicatés parues après Grousset 2016 (Bureau et al. 2016, Leroy et al. 2019) montrent également des solubilités très limitées de l'iode dans les compositions sans bore. Les compositions étudiées ici confirment ce point, puisque la composition aluminosilicatée TY ne solubilise quasiment pas d'iode ( $\sim 0.4$  mol.%) en comparaison au verre borosilicaté ISG ( $\sim 1$  mol.%), dont la composition est pourtant similaire. Les verres étudiés ici qui incorporent le plus d'iode sont les plus riches en bore (jusqu'à 4.7 mol.% pour  $\sim 30$  mol.% de  $\text{B}_2\text{O}_3$ ).

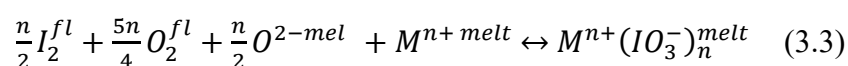
L'autre paramètre essentiel pour la solubilisation de l'iode est la teneur en cations non formateurs de réseau. Les verres dépolymérisés riches en cations non formateurs de réseau incorporent plus d'iode que les verres polymérisés pauvres en cations modificateurs de réseau. Dans les simulants de verres nucléaires, la teneur en iode est doublée entre ISG (polymérisé, ~1 mol.% I, CaO+Na<sub>2</sub>O = 18.3 mol.%) et NH (dépolymérisé, ~2 mol.% I, CaO+Na<sub>2</sub>O = 32.2 mol.%). Ce paramètre est directement lié aux mécanismes de solubilisation de l'iode.

En plus de la teneur en cations non formateurs de réseaux, la solubilité de l'iode est fortement influencée par la substitution d'un alcalin par un alcalino-terreux, et de manière non linéaire. Un verre sodique peut incorporer plus d'iode qu'un verre calcique, et un mélange alcalin/alcalino-terreux solubilise moins d'iode qu'aux pôles purs.

Il a été montré dans des études précédentes que l'iode s'incorporait dans les verres en se plaçant au voisinage des alcalins (Riley et al. 2014, McKeown et al. 2015). Dans les verres synthétisés en conditions extrêmes de cette étude, l'iode se place aux voisinages des cations non formateurs de réseau Na et Ca, ce qui est similaire à l'environnement d'autres halogènes comme le chlore et le brome (McKeown et al. 2011, Baasner et al. 2013, Cochain et al. 2015). L'iode est principalement incorporé sous sa forme iodure lorsqu'il est chargé dans le système sous forme I<sub>2</sub>. Le mécanisme de dissolution de l'iode sous sa forme I<sup>-</sup> peut être énoncé par cette réaction chimique :



L'oxygène chargé, et donc la fraction d'oxygène dans la phase fluide, favorise l'apparition de l'espèce I<sup>5+</sup>. L'espèce I<sup>5+</sup> est bien plus soluble que l'espèce I<sup>-</sup>, de l'ordre de plusieurs mol.%. L'iode sous forme I<sup>5+</sup> forme très probablement des unités IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, selon cette réaction chimique :



En se solubilisant au voisinage des cations non formateurs de réseau, l'iode induit une réorganisation du réseau (Figure C.1). Par extension, la solubilité de l'iode dans les verres est directement liée à la capacité de leur réseau à se réorganiser. Les verres aux réseaux « rigides » comme les verres riches en silicium et en aluminium ne peuvent accommoder l'incorporation de l'iode. Au contraire, des verres « fragiles », comme les verres riches en bore possèdent un réseau capable d'accueillir la présence de l'iode (Grousset 2016). Cela est lié à l'affinité de l'iode pour les cations non formateurs de réseau, qui crée une compétition entre l'iode et les autres unités structurales pour la compensation de charges.

Certaines unités structurales sont fortement impactées par la présence de l'iode, tandis que d'autres ne se réorganisent pas de manière significative. En premier lieu, les unités structurales sans déficit de charge ne sont pas affectées notablement par l'incorporation de l'iode. C'est le cas de la charpente silicatée, dont le NBO/Si est relativement constant avec la teneur en iode. Cela mériterait une étude complémentaire par RMN du  $^{29}\text{Si}$ . Parmi les unités tétraédriques à déficit de charges, toutes ne semblent pas avoir la même « priorité » devant l'iode pour l'utilisation de cations compensateurs de charge.

Dans cette étude, deux unités de ce type sont présentes dans le réseau : les  $\text{AlO}_4$  et les  $\text{BO}_4$ . Les tétraèdres  $\text{AlO}_4$  sont dépendant d'une compensation de charge par un sodium pour être en coordinance 4. Or, ces tétraèdres ne sont absolument pas affectés par la présence de l'iode. Cela montre que les unités formées par l'aluminium sont prioritaires pour l'utilisation de compensateurs de charges devant l'iode.

Il est très probable que l'iode soit peu soluble dans les systèmes naturels testés dans la littérature, car les compositions étudiées ont essentiellement été des compositions peralumineuses (Bureau et al. 2016, Leroy et al. 2019). L'iode est peut-être très soluble dans les systèmes naturels riches en cations non formateurs de réseau, comme les kimberlites (Kjarsgaard et al. 2009).

Les autres unités tétraédriques à déficit de charge de cette étude sont les tétraèdres  $\text{BO}_4$ . Celles-ci n'existent que si des cations compensateurs de charges comme le sodium sont disponibles. Dans le cas contraire, le bore forme des unités triangulaires  $\text{BO}_3$ . Les unités  $\text{BO}_4$  sont très fortement impactées par la présence d'iode dans le réseau, ce qui se traduit par une modification du N4 (proportion de  $\text{BO}_4$ ).

L'évolution du N4 dépend de la composition du verre. Il y a d'une part les verres polymérisés, pour lesquels la teneur en sodium est ajustée pour optimiser le N4, comme le verre ISG, et les verres dépolymérisés, qui sont très riches en cations non formateurs de réseau, comme le verre NH ou les CN. Pour les verres polymérisés (N4 élevé), l'incorporation de l'iode a pour effet d'abaisser le N4. Le bore abaisse sa coordinance de 4 à 3, car l'iode lui ponctionne ses cations compensateurs de charge. Cela devrait être défavorable à la durabilité chimique (Vienna et al. 2018).

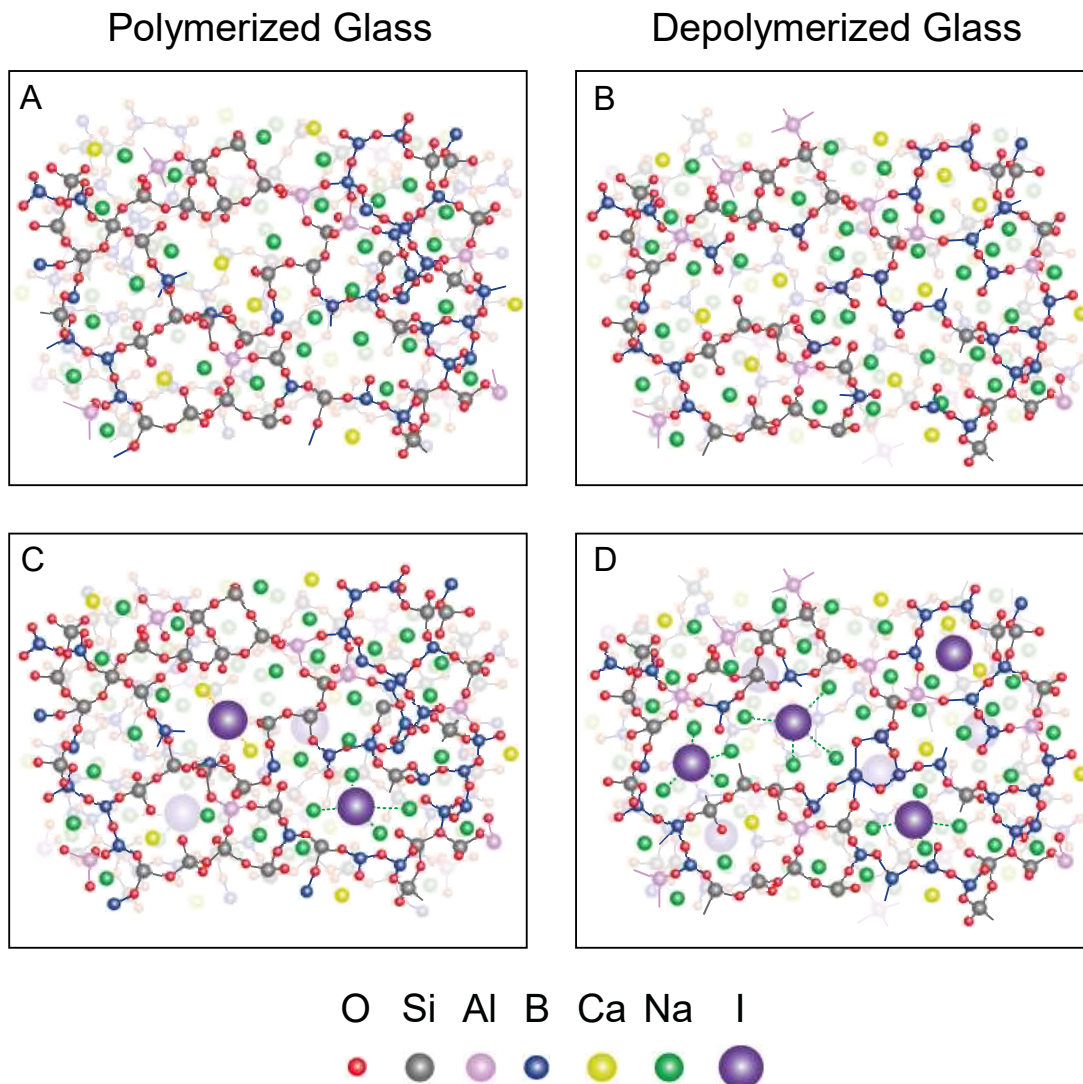


Figure C.1 : représentation schématique de structures de verres polymérisé et dépolymérisé (A et B) et des sites formés par l'iode (chargé sous forme  $I_2$ ) dans ces verres (C et D). Les distances interatomiques et les rayons atomiques ne sont pas à l'échelle. On peut voir que la formation de sites Ca-I ou Na-I se fait au détriment de la fraction de  $BO_4$  pour la structure représentant le verre polymérisé. À l'inverse, l'incorporation d'iode dans le verre dépolymérisé favorise la formation de  $BO_4$ . On ne sait pas encore s'il existe des sites où l'iode serait entouré par des Na et des Ca, mais cela ne semble pas favorable vu le comportement de la solubilité de l'iode avec la substitution du Na avec le Ca (Chapitre 3).

Dans les verres dépolymérisés, comme le verre NH ou les CN, le N4 se comporte différemment. Ces verres sont riches en cations non formateurs de réseau, ce qui implique que ces cations se comportent essentiellement comme des modificateurs de réseau. Ces conditions ne sont pas favorables à la formation d'unités  $BO_4$  (Dell et al. 1983). Comme pour les verres polymérisés, l'iode se solubilise au voisinage des cations non formateurs de réseau. En conséquence, le réseau compte moins de cations non formateurs de réseau employés à dépolymériser le réseau. Il en résulte une polymérisation du réseau, qui se traduit essentiellement par une augmentation du N4. La règle régissant la priorité de l'iode sur la compensation de charge pourrait être la basicité optique (Di Nardo 2002), mais cela reste à vérifier.

L'évolution de la polymérisation impacte les propriétés physiques et la résistance à l'altération des verres. En particulier, des unités à déficits de charge formées par les Al ou les Zr participent à polymériser le réseau, en diminuant la proportion de NBO. Si ces unités sont peu concernées par la présence de l'iode (du moins pour l'Al, qui ne change pas de coordinance en présence d'iode, cela reste à prouver pour le Zr), ce n'est pas le cas des unités formées par le bore. Ces unités évoluent différemment selon l'état de polymérisation du verre de départ, ce qui a un impact sur la température de transition vitreuse, en plus de l'impact direct de l'iode sur la  $T_g$ .

La température de transition vitreuse est affectée directement par la présence de l'iode : l'iode abaisse la viscosité des verres, et donc abaisse la température de transition vitreuse. La température de transition vitreuse est également dépendante de la polymérisation des verres. L'iode a donc également une influence indirecte sur la  $T_g$ , dans la mesure où sa présence modifie l'état de polymérisation du verre. De manière générale, la  $T_g$  diminue toujours avec l'incorporation d'iode dans le réseau. Néanmoins, la  $T_g$  diminue de manière plus modérée si le verre polymérise avec l'incorporation de l'iode (comme pour NH), que s'il dépolymérise (comme pour ISG).

## **Nouvelles questions sur des aspects fondamentaux**

### *Sur la nature des cations non formateurs de réseau pour l'incorporation de l'iode*

L'iode se solubilise au voisinage des cations non formateurs de réseau. Dans cette étude, les cations non formateurs de réseau sont le Na et le Ca. Mais les expériences impliquant du Ba ont permis de solubiliser plus d'iode que celles impliquant du Ca (Séries CN vs BN). La nature de l'alcalino-terreux semble donc jouer un rôle important, le barium étant plus favorable à l'incorporation d'iode que le calcium, ce qui est probablement lié à son rayon ionique (149 pm vs 114 pm en coordinance 6, Shannon 1976). Cela fût constaté pour les alcalins par Grousset 2016, avec une solubilité plus importante de l'iode dans des verres potassiques que dans des verres sodiques.

Un gros alcalin pourrait favoriser la solubilisation de l'iode. Le rubidium par exemple, a un rayon ionique plus grand que le sodium (166 pm vs 116 pm en coordinance 6, Shannon 1976), ce qui pourrait favoriser l'incorporation de l'iode, à l'instar de la substitution du calcium par le barium. Une étude complémentaire, impliquant des substitutions alcalin/alcalin ou alcalin/alcalino-terreux, permettraient d'éclaircir ce point d'un point de vue fondamental.

Le champ de force cationique des alcalins et des alcalino-terreux est un paramètre très influant sur la structure (Morin et al. 2014). Si cet effet est relativement bien connu à pression atmosphérique, il n'est pas contraint à haute pression. L'évolution du N4 en fonction de la substitution alcalin/alcalino-terreux reste à étudier. En complément, l'influence de l'alcalin et de l'alcalino-terreux sur la structure à haute pression est aussi à explorer.

### *Sur le rôle des formateurs de réseau dans des verres complexes*

Les verres étudiés ici sont très simplifiés en comparaison des verres nucléaires. La solubilité de l'iode dans les verres nucléaires pourrait être légèrement inférieure à celle observée ici pour des simulants simplifiés. C'est ce que suggère l'expérience sur le SON68, qui incorpore moins d'iode que son homologue simplifié ISG. La plus grande diversité de cations formateurs de réseau dans les verres nucléaires pourrait limiter la solubilité de l'iode dans ces verres, et même influencer son état redox. Par exemple, Riley et al. 2014 suggère que l'état d'oxydation de l'iode pourrait être influencé par le couple redox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . Il reste donc à étendre cette étude pour des verres plus complexes comme le SON68.

### *L'oxygène dans la phase fluide, un paramètre clé de la solubilisation de l'iode ?*

On a vu que l'ajout d'oxygène dans la phase fluide était un paramètre contrôlant l'incorporation de l'iode dans la structure. Une phase fluide d' $\text{I}_2$  pure ne permet pas d'incorporer autant d'iode dans le réseau qu'une phase fluide enrichie en oxygène. Cela est dû au fait que l'ajout d'oxygène dans la phase fluide implique l'apparition d'iode sous forme  $\text{I}^{5+}$  dans le réseau, tandis que seule la forme  $\text{I}^-$  est observée pour les expériences dont la phase fluide n'est composée que d' $\text{I}_2$ .

Le mécanisme de dissolution de l'iode pour une phase fluide d' $\text{I}_2$  (eq. 3.2) pourrait impliquer un transfert d'électron d'oxygènes de la phase liquide vers les atomes d'iode, pour changer leur état d'oxydation de  $\text{I}^0$  à  $\text{I}^-$ . Dans le cas observé ici, l'incorporation de l'iode au réseau implique l'oxygène comme donneur d'électron. Celui-ci devrait former de l'oxygène moléculaire ( $\text{O}_2$ ). La formation d'oxygène moléculaire devrait avoir pour conséquence une ex-solution d' $\text{O}_2$ . Il serait intéressant de faire une expérience avec une phase d' $\text{I}_2$  pure, chargée sous atmosphère neutre, afin de voir si de l'oxygène est libéré à l'ouverture de la capsule, pour vérifier l'hypothèse de l'équation 3.2. Dans une phase fluide d' $\text{I}_2$  enrichie en  $\text{O}_2$  (eq. 3.3), on utilise les oxygènes de la phase fluide et des oxygènes du réseau pour former des  $\text{IO}_3^-$ .

Les oxygènes provenant du liquide impliqué dans ces équations chimiques ne sont pas identifiés. Seule de la RMN du  $^{17}\text{O}$  permettra de les identifier. On peut néanmoins avancer qu'il s'agit d'oxygènes liés au bore, certainement non pontant, et que la réaction modifie les groupements associés, soit en provoquant des reconnections d'unités (polymérisation de la partie boratée du réseau), soit en déconnectant des unités polymérisées comme les  $\text{BO}_4$ .

La spéciation de l'iode dans les verres est une fonction de l'oxygène chargé : l'espèce  $\text{I}^{5+}$  apparaît avec l'ajout d'oxygène dans la phase fluide. Cette espèce cohabite avec l'espèce  $\text{I}^-$ . On trouve également l'espèce  $\text{I}^0$ , qui est probablement de l'iode résiduel provenant de la phase fluide. Un quatrième état redox de l'iode est courant dans la nature, l' $\text{I}^{7+}$ , formant des periodates  $\text{IO}_4^-$ . Cet état redox n'a pour l'instant pas été observé dans les verres, mais pourrait apparaître si l'on enrichit encore la phase fluide en oxygène, par exemple en chargeant la capsule avec du  $\text{PtO}_2$  en plus de l' $\text{I}_2\text{O}_5$ .



La solubilité de l'iode est dépendante de sa spéciation. L'espèce  $I^-$  est moins soluble que l'espèce  $I^{5+}$ . Cela est probablement lié au plus petit rayon ionique de  $I^{5+}$  (44pm) que de  $I^-$  (220ppm). L'espèce  $I^{7+}$  sera probablement moins soluble que l'espèce  $I^{5+}$ , malgré leurs rayons ioniques similaires (42 et 44 pm respectivement), puisque cette dernière s'entoure de trois oxygènes, tandis que l'espèce  $I^{7+}$  s'entoure de 4 oxygènes. Cela est hypothétique et reste autant à vérifier que l'existence de l'espèce  $I^{7+}$  dans les verres. Quoi qu'il en soit, il reste encore beaucoup à explorer sur la relation entre la proportion de chaque espèce  $I^n$  et la proportion d'oxygène dans la phase fluide, mais aussi sur la solubilité, l'environnement, et les modifications structurales induites par chaque espèce.

## Implications pour le conditionnement de $I^{129}I$

Le conditionnement des déchets nucléaires sous forme vitreuse est un choix reposant sur des critères variés comme la simplicité de mise en œuvre technologique, la stabilité physique et thermique du matériau, sa résistance à l'altération, ou encore la charge en déchets (Ojovan & Lee 2011). Deux verres simulants de verres nucléaires borosilicatés ont été sélectionnés pour évaluer l'intérêt de l'utilisation de la pression pour incorporer l'iode aux verres nucléaires.

### *Conditionnement de l'iode dans des verres polymérisés comme R7T7*

Le verre ISG (Gin et al. 2013) est un représentant des verres destinés au stockage géologique des déchets HA-VL comme le verre R7T7. Il s'agit d'un verre référence pour l'étude de l'altération des verres nucléaires à l'échelle internationale, et ses propriétés physiques et structurales sont déjà bien définies (Mendoza et al. 2012, Abdelouas et al. 2013, Inagaki et al. 2013, Inagaki, 2014, Mohd et al. 2015, Guerette & Huang 2015, Charpentier et al. 2016, Elia et al. 2017, Collin et al. 2018). Ce verre est polymérisé, avec une forte teneur en  $SiO_2$  (60.2 mol.%). La proportion de cations compensateurs de charge (12.6 mol.%  $Na_2O$ , 5.7 mol.%  $CaO$ ) est ajustée de manière à compenser les charges de tous les tétraèdres  $AlO_4$  (et des unités  $ZrO_x$ ) et avoir un  $N_4$  élevé ( $\sim 0.5$ , Charpentier et al. 2016) sans provoquer de dépolymérisation. Comme pour les verres qu'ISG représente, sa  $T_g$  est plutôt élevée, afin de prévenir toute dévitrification malgré la production de chaleur par les désintégrations des radionucléides présents dans le verre : la température du verre est de l'ordre de 200 à 250°C sur plusieurs centaines d'années, et la dévitrification n'est pas observée dans ce type de verre en dessous de  $\sim 500^\circ C$  (Ewing et al. 1995, Weber et al. 1997).

Les verres qu'ISG représente n'ont pas été élaborés spécifiquement pour conditionner l'iode dans sa structure. Ils ont été choisis pour conditionner une grande variété de produits de fissions, d'actinides mineurs, et autres produits issus des réacteurs dans une même matrice (Gin et al. 2017). En ce sens, ces matrices ne sont pas optimisées pour incorporer de l'iode, et donc ne sont pas les plus adaptées pour le conditionnement de l'iode.

Si l'on considère l'option de vitrifier l'iode dans le même verre que les autres produits de fissions (c'est-à-dire, dans le cas français, modifier les processus actuels pour produire le verre R7T7 sous pression), les modifications structurales apportées par l'iode ne vont pas dans le sens d'une amélioration des performances pour les verres nucléaires destinés aux déchets HA-VL. En effet, l'iode dépolymérise ces verres, en particulier les unités formées par le bore (diminution du N4) ce qui devrait affecter négativement la tenue à l'altération de ces verres (Vienna et al. 2018). Il a également un effet négatif sur la  $T_g$ , ce qui approche  $T_g$  de la température maximum de dévitrification de ces verres (Ewing et al. 1995, Weber et al. 1997). Toutefois, il y a plusieurs points à considérer qui permettent de relativiser ce problème. Le premier est la proportion d'iode qui sera apportée au mélange. En effet l'iode 129 ne représente qu'une petite proportion des produits de fissions (~1% si l'on se réfère à Lemaignan & Niepce 2007), et la part de déchet dans l'élaboration de ces verres est inférieure à 28 pds.%. Cela représente moins de 0.2 mol.% d'iode dans le verre final, ce qui est trois fois plus faible que la proportion d'iode incorporé dans l'expérience sur le SON68 à 1 GPa, et environ cinq fois plus faible que la proportion d'iode incorporée dans ISG à la même pression. L'incorporation d'une quantité plus faible d'iode dans ces verres aura un effet très limité sur la structure du verre. La modification des processus de vitrification actuels pour fondre les verres nucléaires sous pression n'est probablement pas l'option la plus optimale pour le conditionnement de l'iode, parce que la modification des procédés actuellement en place n'est pas intéressante vue la faible solubilité de l'iode dans ces matrices.

#### *Conditionnement de l'iode dans des verres LAW*

Le second verre NH a été synthétisé pour représenter des verres de conditionnement de déchets de faible activité (LAW, pour Low Activity Waste), tels que ceux destinés au stockage des LAW du site d'Hanford aux États-Unis, dont l' $^{129}\text{I}$  fait partie (Vienna et al. 2001, Ojovan & Lee 2011, Riley et al. 2014). Contrairement à la composition d'ISG, le verre NH est très dépolymérisé. Il est notamment moins riche en  $\text{SiO}_2$  (43.1 mol.%), et bien plus riche en éléments non formateurs de réseau (24.2 mol. %  $\text{Na}_2\text{O}$  & 8 mol. %  $\text{CaO}$ ). Ce verre ne répond pas aux mêmes exigences que les verres destinés aux déchets HA-VL, puisqu'il est destiné à vitrifier des déchets plus faiblement radioactifs exothermiques. Les déchets visant à être conditionnés dans un verre LAW sont essentiellement des sels de sodium (Vienna et al. 2001, Vienna et al. 2004, Riley et al. 2014). La composition est donc ajustée pour maximiser la part de ces produits tout en prévenant l'apparition d'une phase saline indésirable (Ojovan & Lee 2011).

Les verres LAW semblent particulièrement intéressants pour l'incorporation de l'iode. En effet, on dissout de plus grandes quantités d'iode dans les verres LAW comme NH (~2 mol.%) que dans les verres MA-HA-VL comme ISG (~1 mol.%). L'effet de l'iode sur le réseau de ces verres est bénéfique, car il provoque une polymérisation. La pression a également un effet positif sur la polymérisation pour ces verres (i.e. les verres dépolymérisés sont plus sensibles à l'augmentation de la pression que les verres polymérisés). La  $T_g$  est peu affectée dans ces verres, la polymérisation compense partiellement la baisse de la viscosité induite par l'iode. Malgré ces avantages, leur résistance à l'altération plus faible que celles des verres polymérisés comme ISG. Il faudrait peut-être envisager un compromis entre ces deux matrices.

### *Une matrice de conditionnement non spécifique modifiée pour l'iode ?*

L'état de polymérisation et la capacité du réseau à se réorganiser sont des paramètres essentiels pour la solubilisation de l'iode. On a vu que la solubilisation de l'iode pouvait être optimisée en augmentant la teneur en bore, et en cations non formateurs de réseau, préférablement alcalins. Ainsi des compositions de verre dépolymérisées semblent plus adaptées pour le conditionnement de l'iode. Cependant, il faut rappeler ici que l'un des points clés du stockage géologique de l'iode est la durabilité de sa matrice, car il est très mobile dans les argiles (Frasca 2011, Campayo et al. 2015). Or les verres dépolymérisés ne sont pas les plus performants face à l'altération (Debure et al. 2019). Les verres polymérisés, riches en silicium et en aluminium sont plus résistants à l'altération que les verres dépolymérisés (Ojovan 2011, Gin et al. 2012, Gin et al. 2017, Piovesan et al. 2018, Vienna et al. 2018, Debure 2019). Certains éléments sont particulièrement intéressants pour améliorer la tenue des verres (Ca, Zr, Ce, Gin et al. 2012). Bien qu'il soit l'un des éléments relâchés le plus rapidement dans les verres, le bore est incontournable dans les procédés industriels, et pour les propriétés mécaniques qu'il confère au verre (Plodinec 2000, Hubert & Faber 2014). On a également vu ici, et dans Grousset 2016, que le bore était un composant critique pour l'incorporation de l'iode. Les verres contenant du bore sont plus résistants à l'altération si leur N4 est élevé (Vienna et al. 2018).

La clé ici est donc de trouver un compromis entre une composition suffisamment dépolymérisée pour accommoder l'incorporation de l'iode dans sa structure, et une composition suffisamment polymérisée pour garantir une bonne résistance à l'altération sur la première phase d'altération, tout en permettant la formation d'une couche de passivation (Gin et al. 2017).

S'il l'on se réfère au modèle de Dell et al. 1983, on peut trouver plusieurs outils pour optimiser la polymérisation d'un verre borosilicaté. Dans le cadre d'une matrice de conditionnement pour un stockage géologique, les compositions seront plus complexes que celles de l'étude de Dell et al. 1983. Néanmoins on peut utiliser ces outils en première approximation, pour s'orienter vers une composition adaptée au stockage géologique de l'iode. L'outil le plus intéressant est certainement le R. Ce paramètre est défini par  $R = \text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ . Le N4 d'un verre est maximisé si son R est proche de 0.5.

Pour des verres plus complexes que ceux du système  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  étudié par Dell et al. 1983, il faut prendre en compte l'aluminium, qui utilise le sodium avant le bore comme compensateur de charge. On obtient le rapport  $R^* = (\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{B}_2\text{O}_3$  (Angeli et al. 2010, Jolivet et al. 2019). Le  $R^*$  pour lequel le N4 est maximum dans des verres plus complexes que ceux de Dell et al. 1983 n'est pas défini, on va faire l'hypothèse que le N4 du verre ISG est à son maximum possible en fonction de  $R^*$ . Pour le verre ISG, ce rapport  $R^*$  est de 0.55, et pour NH il est de 0.97. Le  $R^*$  de NH lui est plus élevé que 0.55, ce qui signifie qu'il est dépolymérisé, le N4 n'est pas à son maximum. L'effet de l'iode est de ponctionner du sodium (ou du Ca), ce qui modifie le rapport  $R^*$ . On peut tenir compte de l'iode dans le calcul du  $R^*$ . Son effet sera toujours d'abaisser le  $R^*$ . La conséquence est donc différente pour entre le verre ISG et le verre NH, puisque le premier verra son  $R^*$  s'éloigner de 0.55, tandis qu'NH verra son  $R^*$  s'approcher de 0.55.

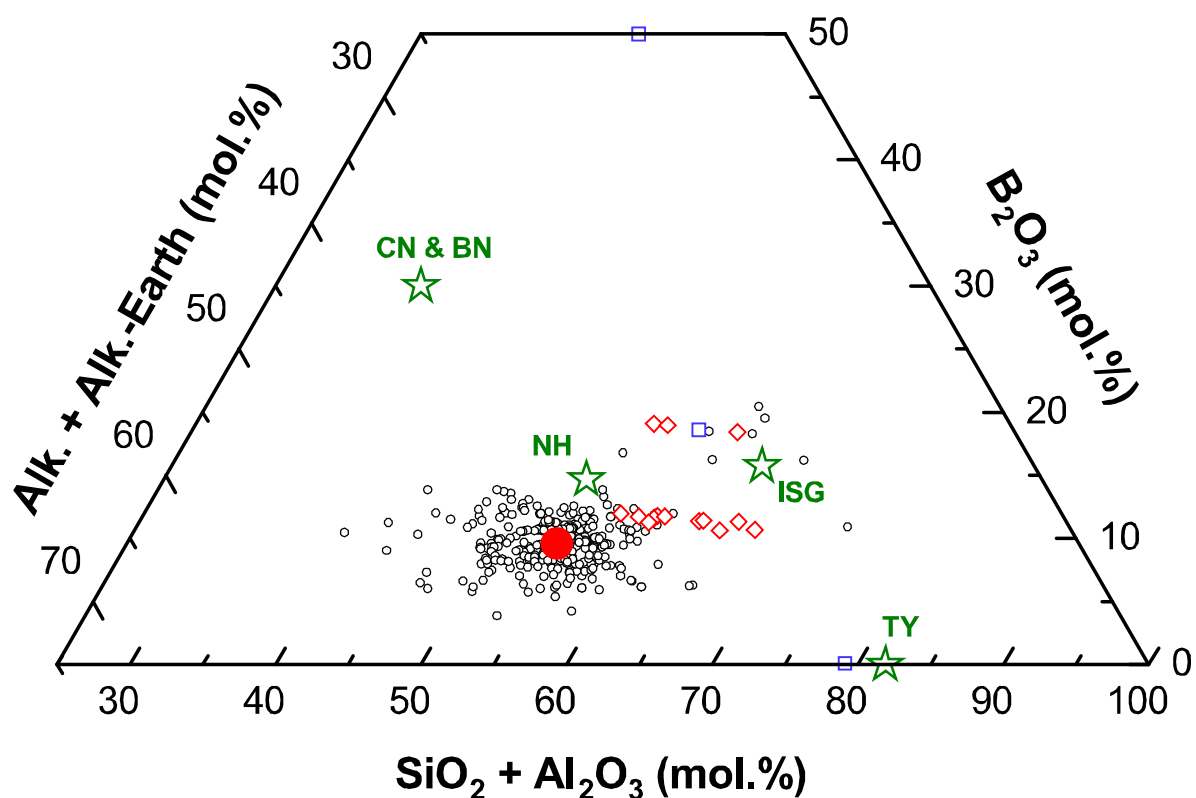


Figure C.2 : Diagramme ternaire présentant les compositions étudiées dans cette étude (étoiles vertes), aux côtés des verres LAW de Riley et al. 2014 et McKeown et al. 2015 (diamants rouges), des verres simplifiés de Grousset 2016 (carrés bleus), et des compositions de verres de conditionnement de déchets nucléaires dans la littérature (ronds noirs) pour lesquelles nous n'avons pas de données de solubilité de l'iode. Le rond rouge représente une moyenne de toutes les compositions. Il reste à explorer quelques domaines, notamment les compositions très riches en cations modificateurs de réseau (>40 mol.%), et les compositions riches en bore (~20-40 mol.%). Des compositions situées entre ISG, NH et les CN seraient particulièrement pertinentes pour le conditionnement de l'iode.

Si l'on veut stocker de l'iode dans une matrice de conditionnement non spécifique, très résistante à l'altération comme ISG, il faut augmenter le  $R^*$  de la composition du verre initial. En augmentant le  $R^*$  du verre initial, on se place dans le domaine des verres légèrement dépolymérisés. L'ajout d'iode abaissera le  $R^*$ , ce qui aura un effet polymérisant. Pour accommoder l'incorporation de l'iode dans le système, il faut augmenter la part de cations non formateurs de réseau (figure C.2), et idéalement du sodium, puisque c'est le cation qui compense les charges des unités tétraédriques à déficit de charge. Par exemple, la composition ISG solubilise typiquement 1 mol.% d'iode. Le  $R^*$  descend à 0.49 sous l'influence de l'iode, ce qui abaisse le N4. Si l'on considère la formulation légèrement différente suivante : 59 mol.%  $\text{SiO}_2$ , 3.7 mol.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 15.7 mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 5.6 mol.%  $\text{CaO}$ , 13.3 mol.%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 1.7 mol.%  $\text{ZrO}_2$  ; le  $R^*$  de cette composition est de 0.61. L'ajout d'1 mol.% dans ce verre aura pour effet d'abaisser le  $R^*$  à 0.55, soit la valeur optimale pour maximiser le N4. Ceci pourrait également s'appliquer à des simulants de verres nucléaires complexes comme le SON68, et représente une piste intéressante à explorer.

Une fois libéré de la matrice de conditionnement, l'iode se diffuse rapidement dans les argiles sous sa forme iodure. En effet, la forme iodurée de l'iode ne présente pas d'affinité avec les espaces interfoliaires des argiles (Assemi & Erten 1994, Kaplan et al. 2000, Liu & von Gunten 1988, Tournassat et al. 2007, Glaus et al. 2008). Comparativement, les sols argileux retiennent mieux les iodates que les iodures (Hu et al. 2005, Frasca 2011). Or on a vu que l'enrichissement de la phase fluide en oxygène permettait de solubiliser l'iode sous forme d'iodates. Il serait donc pertinent de favoriser ce mode de chargement, puisqu'il permettra de retarder le relâchement de l'<sup>129</sup>I dans l'environnement. Cela est spéculatif, car on ne sait pas encore si l'état redox de l'iode est modifié au cours du processus d'altération du verre.

### *Un processus et une matrice spécifique aux volatils ?*

L'iode n'est pas le seul volatil présent dans les déchets nucléaires. Les effluents liquides contiennent des éléments problématiques pour la vitrification : les sulfates, les molybdates et les chlorures (Ojovan 2011, Tan 2015). Le soufre est utilisé comme agent de réduction dans le traitement du plutonium, ou dans les échangeurs d'ions (Kaushik et al. 2006, Hamodi & Iqbal 2009, Tan 2015). Le molybdène est un produit de fission abondant (Wilson 1996, Choppin & Khankhasayev 1999, Volkovicha et al. 2003, Tan et al. 2015).

Au-delà d'un poids pour cent de SO<sub>3</sub> ou de MoO<sub>3</sub>, une phase se sépare du verre (« the yellow phase », Short 2004, Ojovan & Lee 2005). Cette phase peut s'enrichir en radionucléides comme le <sup>137</sup>Cs, et est très soluble dans l'eau (Hyatt et al. 2012). Des chlorures (impliquant du <sup>35</sup>Cl) sont générés par le retraitement pyrochimique du plutonium (Metcalf & Donald 2004, Tomilin et al. 2007, Vance et al. 2012, Tan 2015, Tan & Hand 2018, Zhao et al. 2019), auquel s'ajoute le <sup>36</sup>Cl produit par activation du chlore stable contenu dans le combustible. Le chlore est peu soluble dans les verres silicatés (Marra et al. 1994, Hirma 2010, McKeown et al. 2011). Un excès de chlore peut conduire à une séparation de phase (Schofield 2011). Il est toutefois bénéfique en faibles quantités, et est utilisé dans l'industrie verrière comme agent d'affinage (Volf 1984, Hujová & Vernerová 2017).

La vitrification sous pression pourrait être une solution spécifique pour la gestion de ces éléments. En effet, la solubilité des éléments volatils augmente avec la pression. Comme pour l'iode, la pression pourrait permettre de solubiliser une grande variété d'éléments volatils, notamment le soufre, le chlore (Annexe 3), ou encore le carbone et le sélénium, le césium, le technétium et le ruthénium (Gin et al. 2017). La solubilité de ces éléments dans les verres nucléaires sous pression reste encore à déterminer.

Cette étude explore une gamme de pression plutôt élevée pour étudier des aspects fondamentaux. Il serait compliqué et peu intéressant d'industrialiser la vitrification à des pressions de l'ordre du GPa. Des synthèses de vitrocéramiques sous haute pression en presse isostatique à chaud sont à l'étude (hot isostatic pressing, HIP). Ces procédés permettent de fondre des mélanges à environ 1200°C, pour des pressions de l'ordre de la centaine de MPa (voir N.C. Hyatt & M. James, Nuclear Engineering International, March 2013). Il serait intéressant d'étudier la vitrification de volatils comme l'iode dans ces dispositifs, qui sont plus enclins à être industrialisés par la suite.

### *Altération des matrices vitreuses dopées en iode en stockage géologique*

Pour que le conditionnement de l'<sup>129</sup>I dans une matrice non spécifique soit retenu, il faudra auparavant s'assurer que son incorporation dans le verre ne dégrade pas ses performances. On a vu que la T<sub>g</sub> était assez affectée par la solubilisation de l'iode sous forme d'iodure. L'évolution de la T<sub>g</sub> pour de l'iode incorporé sous forme d'iodate n'est pas encore connue. Dans les compositions de verres actuels, ressemblant à ISG, une baisse de la T<sub>g</sub> pourrait provoquer une dévitrification du verre. Ce phénomène peut être évité en ne chargeant pas autant d'iode que dans les expériences menées ici. Une formulation du verre de départ modifié pour anticiper l'évolution du N4 pourrait également contribuer à limiter la baisse de T<sub>g</sub>, comme pour l'a composition NH.

Le processus d'altération des verres peut être divisé en plusieurs étapes, dont la première est une phase d'altération rapide. Cette phase est fortement dépendante de l'état de polymérisation du verre (Gin et al. 2017). Ce processus est de mieux en mieux compris et contraint pour les simulants de verres nucléaires. La composition ISG en particulier, fut spécialement élaborée pour l'étude de l'altération des verres (gin et al. 2013). On peut envisager sérieusement que l'influence de l'iode sur la structure sera décisive pour la performance des verres face à l'altération, puisqu'il agit sur la polymérisation. La performance du verre ISG face à l'altération est probablement dégradée pour ISG, puisque l'iode provoque une dépolymérisation de ce verre. À l'opposé, l'iode pourrait être bénéfique pour la durabilité des verres dépolymérisés comme NH, car polymérise leur structure.

La seconde phase d'altération se déroule après la formation d'une couche de passivation à l'interface entre le verre et l'environnement (Gin et al. 2017). On sait que des éléments comme le bore ou le sodium sont rapidement emportés, et diffusent facilement à travers ces gels passivant. En revanche, on ne sait pas encore comme l'iode se comporte dans la couche de passivation.

Il reste donc à étudier le comportement de l'iode lors de ces deux phases d'altération, avant d'envisager un développement industriel de la vitrification des déchets nucléaires en conditions extrêmes.



# Références

*nani gigantum humeris insidentes*

## A

- Abdelouas, A., El Mendili, Y., Aït Chaou, A., Karakurt, G., Hartnack, C., Bardeau, J.-F., ... Matsuzaki, H. (2013). A Preliminary Investigation of the ISG Glass Vapor Hydration. *International Journal of Applied Glass Science*, 4(4), 307–316. <https://doi.org/10.1111/ijag.12055>
- Advocat, T., Dussossoy, J. L., & Petitjean, V. (2008). Vitrification des déchets radioactifs et appareillage. *Les Techniques de l'Ingénieur*, 33(0), 0–27.
- Aldahan, A., Alfimov, V., & Possnert, G. (2007). 129I anthropogenic budget: Major sources and sinks. *Applied Geochemistry*, 22(3), 606–618. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.12.006>
- Altmann, S. (2008). Geochemical research: A key building block for nuclear waste disposal safety cases. *Journal of Contaminant Hydrology* 102, 174–179.
- Allwardt, J., Lee, S. K., & Stebbins, J. F. (2003). Bonding preferences of non-bridging oxygens in calcium aluminosilicate glass: evidence from O-17 MAS and 3QMAS NMR on calcium aluminate glass. *American Mineralogist*, 88, 949–954.
- Allwardt, J. R., Stebbins, J. F., Schmidt, B. C., Frost, D. J., Withers, A. C., & Hirschmann, M. M. (2005). Aluminum coordination and the densification of high-pressure aluminosilicate glasses. *American Mineralogist*, 90(7), 1218–1222. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1836>
- Allwardt, J. R., Stebbins, J. F., Terasaki, H., Du, L. S., Frost, D. J., Withers, A. C., ... Ohtani, E. (2007). Effect of structural transitions on properties of high-pressure silicate melts: 27 Al NMR, glass densities, and melt viscosities. *American Mineralogist*, 92(7), 1093–1104. <https://doi.org/10.2138/am.2007.2530>
- Andrew ER, Bradbury A, Eades RG (1959) Removal of dipolar broadening of nuclear magnetic resonance spectra of solids by specimen rotation. *Nature* 183:1802-1803
- Angeli, F., Delaye, J. M., Charpentier, T., Petit, J. C., Ghaleb, D., & Faucon, P. (2000). Investigation of Al-O-Si bond angle in glass by 27Al 3Q-MAS NMR and molecular dynamics. *Chemical Physics Letters*, 320(5–6), 681–687. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)00277-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00277-3)
- Angeli, F., Charpentier T., Gaillard M., Jollivet P. (2008). Influence of zirconium on the structure of pristine and leached soda-lime borosilicate glasses: Towards a quantitative approach by 17O MQMAS NMR. *J Non-Cryst Solids* 354, 3713-3722
- Angelis, G. D., Bardez-Giboire, I., Mariani, M., Capone, M., Chartier, M., Macerata, E. (2009). Synthesis and characterization of soda-lime as matrix for conditioning chloride spent salts from pyroprocesses. MRS Online Proceedings Library Archive. 1193, 73.
- Angeli, F., Charpentier, T., De Ligny, D., & Cailleteau, C. (2010). Boron speciation in soda-lime borosilicate glasses containing zirconium. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(9), 2693–2704. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03771.x>
- Angeli, F., Villain, O., Schuller, S., Ispas, S., & Charpentier, T. (2011). Insight into sodium silicate glass structural organization by multinuclear NMR combined with first-principles calculations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(9), 2453–2469. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.02.003>
- Angeli, F., Villain, O., Schuller, S., Charpentier, T., De Ligny, D., Bressel, L., & Wondraczek, L. (2012). Effect of temperature and thermal history on borosilicate glass structure. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 85(5), 1–15. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.054110>
- Asmussen, R.M., Ryan, J.V., Matyas, J., Crum, J.V., Reiser, J.T., Avalos, N., McEiroy, E.M., Lawter, A.R., Canfield, N.C., 2019. Investigating the durability of iodine waste forms in dilute conditions. *Materials* 12 (686), 1–22. <https://doi.org/10.3390/ma12050686>



Asmussen, R. M., Matyáš, J., Qafoku, N. P., & Kruger, A. A. (2019). Silver-functionalized silica aerogels and their application in the removal of iodine from aqueous environments. *Journal of Hazardous Materials*, 379(September 2017), 119364. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.081>

Assemi, S., and Erten, H. N. (1994). sorption of radioiodine of organic rich soil, clay minerals and alumina. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 178, 193-204.

Audi, G., & Wang, M. (2017). *The NUBASE 2016 evaluation of nuclear properties*. 41(3), 1–138. <https://doi.org/10.1088/1674-1137/41/3/030001>

Audubert, F., Carpena, J., Lacout, J. L., & Tetard, F. (1997). Elaboration of an iodine-bearing apatite. *Solid State Ionics*, 95, 113–119.

Avramov, I., Vassilev, T., & Penkov, I. (2005). The glass transition temperature of silicate and borate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351(6–7), 472–476. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.01.044>

## B

Baasner, A., Schmidt, B.C., and Webb, S.L. (2013). Compositional dependence of the rheology of halogen (F, Cl) bearing-aluminosilicate melts. *Chemical Geology*, 346(C), 172–183.

Babad H., Strachan D.M. 1980. Method for immobilizing radioactive iodine. U.S Patent No.: 4229317. Available: <https://patentimages.storage.googleapis.com/38/aa/e9/d8dddc59bc6cb/US4229317.pdf>.

Bartholomew, R.F., Dorfeld, W.G., Murphy, J.A., Pierson, J.E., Stookey, S.D., Tick, P.A. (1980). Cuprous Copper and/or Silver Halophosphate Glasses, Patent Number 4226628A, 4226628A.

Bateman, K., Knight, C., Solbrig, C. (2007). Current status of ceramic wasteform development, Idaho National Laboratory, Idaho Falls, ID, INL/INT-06-11736.

Bauer, U., Behrens, H., Reinsch, S., Morin, E. I., & Stebbins, J. F. (2017). Structural investigation of hydrous sodium borosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 465, 39–48. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.03.023>

Behrens, H. (1985). Speciation of radioiodine in aquatic and terrestrial systems under the influence of biogeochemical processes. *Elsevier Science Pub Co Inc*.

Behrens, H., Roux, J., Neuville, D.R., and Siemann, M. (2006). Quantification of dissolved H<sub>2</sub>O in silicate glasses using confocal microRaman spectroscopy. *Chemical Geology*, 229, 96–112.

Behrens, H., Bauer, U., Reinsch, S., Kiefer, P., Müller, R., & Deubener, J. (2018). Structural relaxation mechanisms in hydrous sodium borosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 497(March), 30–39. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.05.025>

Bista, S., Stebbins, J. F., Wu, J., & Gross, T. M. (2017). Structural changes in calcium aluminoborosilicate glasses recovered from pressures of 1.5 to 3 GPa: Interactions of two network species with coordination number increases. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 478(October), 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.09.053>

Blum, H. (1933). Die Kristallstruktur des wasserfreien Magnesiumjodids und Calciumjodids. *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie, Abteilung B: Chemie der Elementarprozesse. Aufbau der Materie* 22, 298-304.

Boekenhauer, R., Zhang, H., Feller, S., Bain, D., Kambeyanda, S., Budhwani, K., Pandikuthira, P., Alamgir, F., Peters, A. M., Messer, S. & Loh, K. L. (1994). The glass transition temperature of lithium borosilicate glasses related to atomic arrangements. *J. Non-Cryst. Solids* 175 (2–3), 137–44.

Boyd F. R. and England J. L. (1960) Apparatus for phase equilibrium measurements at pressures up to 50 kilobars and temperatures up to 1750 °C. *J. Geophys. Res.* 65, 741–748.

Brese, N.E., O'Keeffe, M. (1991). Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallogr. B* 47, 192-197.

Brey, G. (1976). CO<sub>2</sub> solubility and solubility mechanisms in silicate melts at high pressures. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 57(2), 215–221. <https://doi.org/10.1007/BF00405226>

Brigatti, M. R., Malferrari, D., Medici, L., Ottolini, L., & Poppi, L. (2004). Crystal chemistry of apatites from the Tapira carbonatite complex, Brazil. *European Journal of Mineralogy*, 16(4), 677–685.

<https://doi.org/10.1127/0935-1221/2004/0016-0677>

- Brown, G.E.Jr., Calas, G., Waychunas, G.A., Petiau, J. (1988). X-ray absorption spectroscopy and its applications in mineralogy and geochemistry. *Rev. Mineral.* 18, 431-512.
- Browne, E., Firestone, R.B., & Shirley, V.S. (1986). Table of radioactive isotopes. *United States: John Wiley and Sons Inc.*
- Bruggeman, C., Aertsens, M., Maes, N., & Salah, S. (2010). Iodine retention and migration behaviour in Boom Clay Iodine retention and migration behaviour in Boom Clay Topical Report. First full draft LTBC02-GEO-01 Radionuclide migration and retention processes in undisturbed Boom Clay BE-2400 Mol.
- Bruggeman, C., Aertsens, M., Maes, N., & Salah, S. (2017). *Iodine retention and migration behaviour in Boom Clay: Topical report - Status 2015*. (SCK•CEN Reports; No. ER-0409). Studiecentrum voor Kernenergie.
- Buhl, J-C., Engelhardt, G., Felsche, J., Luger, S. (1988). <sup>23</sup>Na MAS- NMR and <sup>1</sup>H MAS-NMR studies in the hydro-sodalite system. *Phys Chem* 92, 176-181
- Bunker, B., Headley, T., & Douglas, S. (1984). Gel Structures in Leached Alkali Silicate Glass. *MRS Proceedings*, 32, 41. doi:10.1557/PROC-32-41
- Bunker, B.C., Tallant, D.R., Kirkpatrick, R.J., and Turner, G.I. (1990). Multinuclear nuclear magnetic resonance and Raman investigation of sodium borosilicate glass structures. *Physics and Chemistry of Glasses*, 31, 30–41.
- Bunker, B. C. (1994). Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 179(C), 300–308. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90708-0](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90708-0)
- Bunker, G. (2010). Introduction to XAFS: A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. *Cambridge University Press*.
- Buraglio, N., Aldahan, A., Possnert, Gö., & Vintersved, I. (2001). <sup>129</sup>I from the Nuclear Reprocessing Facilities Traced in Precipitation and Runoff in Northern Europe. *Environmental Science & Technology*, 35(8), 1579–1586. doi:10.1021/es001375n
- Bureau, H., Keppler, H., & Métrich, N. (2000). Volcanic degassing of bromine and iodine: Experimental fluid/melt partitioning data and applications to stratospheric chemistry. *Earth and Planetary Science Letters*, 183(1–2), 51–60. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(00\)00258-2](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(00)00258-2)
- Bureau, H., & Métrich, N. (2003). An experimental study of bromine behaviour in water-saturated silicic melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(9), 1689–1697. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01339-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01339-X)
- Bureau, H., Auzende, A. L., Marocchi, M., Raepsaet, C., Munsch, P., Testemale, D., ... Fiquet, G. (2016). Modern and past volcanic degassing of iodine. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 173, 114–125. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.10.017>
- Burger, L.L., Scheele, R.D., K., D.W. (1981). Selection of a Form for Fixation of Iodine-129. *Pnl-4045*, 4045.

## C

- Chaibi, W., Peláez, R. J., Blondel, C., Drag, C., & Delsart, C. (2010). Effect of a magnetic field in photodetachment microscopy. *European Physical Journal D*, 58(1), 29–37. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2010-00086-7>
- Calas, G., Galois, L., Cormier, L., Ferlat, G., & Lelong, G. (2014). The Structural Properties of Cations in Nuclear Glasses. *Procedia Materials Science*, 7, 23–31. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.10.005>
- Campayo, L., Grandjean, A., Coulon, A., Delorme, R., Vantelon, D., & Laurencin, D. (2011). Incorporation of iodates into hydroxyapatites: A new approach for the confinement of radioactive iodine. *Journal of Materials Chemistry*, 21(44), 17609–17611. <https://doi.org/10.1039/c1jm14157k>
- Campayo, L., Le Gallet, S., Perret, D., Courtois, E., Cau Dit Coumes, C., Grin, Y., & Bernard, F. (2015). Relevance of the choice of spark plasma sintering parameters in obtaining a suitable microstructure for iodine-bearing apatite designed for the conditioning of I-129. *Journal of Nuclear Materials*, 457, 63–71. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.10.026>
- Carroll M. R. and Rutherford M. J. (1985) Sulfide and sulfate saturation in hydrous silicate melts. *J. Geophys. Res.* 90, C601– C612.

- Carroll M. R. and Rutherford M. J. (1987) The stability of igneous anhydrite: experimental results and implications for S behavior in the 1982 El Chichón trachyandesite and other evolved magmas. *J. Petrol.* 28, 781–801.
- Carroll M. R. and Rutherford M. J. (1988) Sulfur speciation in hydrous experimental glasses of varying oxidation state: results from measured wavelength shifts of sulfur X-rays. *Am. Mineral.* 73, 845–849.
- Carroll, M. R., & Blank, J. G. (1997). The solubility of H<sub>2</sub>O in phonolitic melts. *American Mineralogist*, 82(5–6), 549–556. <https://doi.org/10.2138/am-1997-5-615>
- Carroll, M. R. (2017). Solubilities of sulfur, noble gases, nitrogen, chlorine and fluorine in magmas. From: Carroll, M.R. & Holloway, J.R. (1994) Volatiles in Magmas. Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy, v . 30, 509pp ., (January 1994).
- Carter, M.L., Vance, E.R., Mitchell, D.R.G., Hanna, J.V., Zhang, Z., Loi, E., 2002. Fabrication, characterization and leach testing of hollandite, (Ba,Cs)(Al,Ti)<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub>. *J. Mater. Res.* 17 (10), 2578–2589. <https://doi.org/10.1557/JMR.2002.0374>.
- Carter, M.L., Gillen, A.L., Olufson, K., Vance, E.R., 2009. HIPed tailored hollandite waste forms for the immobilization of radioactive Cs and Sr. *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (5), 1112–1117. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03021.x>.
- Casacuberta, N., Christl, M., Buessler, K. O., Lau, Y., Vockenhuber, C., Castrillejo, M., ... Masqué, P. (2017). Potential Releases of <sup>129</sup>I, <sup>236</sup>U, and Pu Isotopes from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plants to the Ocean from 2013 to 2015. *Environmental Science and Technology*, 51(17), 9826–9835. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03057>
- Chapman, K. W., Chupas, P. J., & Nenoff, T. M. (2010). Radioactive iodine capture in silver-containing mordenites through nanoscale silver iodide formation. *Journal of the American Chemical Society*, 132(26), 8897–8899.
- Charpentier, T., Kroll, P., & Mauri, F. (2009). First-principles nuclear magnetic resonance structural analysis of vitreous silica. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(18), 7917–7929. <https://doi.org/10.1021/jp900297r>
- Charpentier, T., Martel, L., Mir, A. H., Somers, J., Jégou, C., & Peugnet, S. (2016). Self-healing capacity of nuclear glass observed by NMR spectroscopy. *Scientific Reports*, 6, 1–6. <https://doi.org/10.1038/srep25499>
- Chen, X., Gong, M., Yi, P., Aldahan, A., Yu, Z., Possnert, G., & Chen, L. (2015). Distribution of <sup>129</sup>I in terrestrial surface water environments. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 361, 604–608. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.04.073>
- Chevychelov, V. Y., Botcharnikov, R. E., & Holtz, F. (2008). Experimental study of fluorine and chlorine contents in mica (biotite) and their partitioning between mica, phonolite melt, and fluid. *Geochemistry International*, 46(11), 1081–1089. <https://doi.org/10.1134/S0016702908110025>
- Chong, S.H., Peterson, J.A., Riley, B.J., Tabada, D., Wall, D., Corkhill, C.L., McCloy, J.S., (2018). Glass bonded iodosalite waste form for immobilization of <sup>129</sup>I. *J. Nucl. Mater.* 504, 109–121. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.03.033>.
- Choppin, G. R. and Khankhasayev, M. K. (1999). Chemical Separation Technologies and Related Methods of Nuclear Waste Management, NATO Science Series.
- Cicconi, M. R., Pili, E., Grousset, L., & Neuville, D. R. (2018). The Influence of Glass Composition on Iodine Solubility. <https://doi.org/10.1557/adv.2018>.
- Cicconi, M. R., Pili, E., Grousset, L., Florian, P., Bouillard, J. C., Vantelon, D., & Neuneu, D. R. (2019). Iodine solubility and speciation in glasses. *Scientific Reports*, 9(1), 7758. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44274-4>
- Collin, M., Fournier, M., Frugier, P., Charpentier, T., Moskura, M., Deng, L., ... Gin, S. (2018). Structure of International Simple Glass and properties of passivating layer formed in circumneutral pH conditions. *Npj Materials Degradation*, 2(1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41529-017-0025-y>
- Conner, J. R. (1990). Chemical fixation and solidification of hazardous wastes. *Van Nostrand Reinhold, New York, NY(USA)*.
- Conner, J. R., & Hoeffner, S. L. (1998). *A Critical Review of Stabilization/Solidification Technology. Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 28(4), 397–462. doi:10.1080/10643389891254250

- Cormier, L., Ghaleb, D., & Delaye, J. (2000). Competition for charge compensation in borosilicate glasses: Wide-angle x-ray scattering and molecular dynamics calculations. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 61(21), 14495–14499. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14495>
- Cormier, L., & Neuville, D. R. (2004). Ca and Na environments in Na<sub>2</sub>O-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses: Influence of cation mixing and cation-network interactions. *Chemical Geology*, 213(1–3), 103–113. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.08.049>
- Cormier, L., Majérus, O., Neuville, D. R., & Calas, G. (2006). Temperature-induced structural modifications between alkali borate glasses and melts. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(1), 13–19. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00657.x>
- Cormier, L., Meneses, D. D. S., NeuNeuville, D. R., & Echegut, P. (2006). In situ evolution of the structure of alkali borate glasses and melts by infrared reflectance and Raman spectroscopies. *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B*, 47(4), 430–434.
- Cormier, L., Cuello, G.J. (2013). Structural investigation of glasses along the MgSiO<sub>3</sub>-CaSiO<sub>3</sub> join: Diffraction studies. *Geochim. Cosmochim. Acta* 122, 498–510.
- Coughtrey P.J., Jackson D.J. & Thorne M.C. (1983). Radionuclide Distribution and Transport in Terrestrial and Aquatic Ecosystems - *A Critical Review of Data*, Vol. 3.
- Coulon, A., Laurencin, D., Grandjean, A., Cau Dit Coumes, C., Rossignol, S., & Campayo, L. (2014). Immobilization of iodine into a hydroxyapatite structure prepared by cementation. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(48), 20923–20932. <https://doi.org/10.1039/c4ta03236e>
- Coulon, A. (2015). Incorporation d' iode dans des phosphates de calcium de structure apatitique. Thèse.
- Coulon, A., Grandjean, A., Laurencin, D., Jollivet, P., Rossignol, S., & Campayo, L. (2017). Durability testing of an iodate-substituted hydroxyapatite designed for the conditioning of <sup>129</sup>I. *Journal of Nuclear Materials*, 484, 324–331. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.10.047>
- Cramer, C., Gao, Y., & Funke, K. (2005). Mixed cation effects in alkali borate glasses with varying total ion concentrations. *Physics and Chemistry of Glasses*, 46, 90–94.
- Crum, J., Maio, V., McCloy, J., Scott, C., Riley, B., Benefiel, B., ... Olszta, M. (2014). Cold crucible induction melter studies for making glass ceramic waste forms: A feasibility assessment. *Journal of Nuclear Materials*, 444(1–3), 481–492. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.10.029>
- Czjzek G., Fink J., Gořtz F., Schmidt H., Coey J. M. D., Rebouillat J. P. and Lienard A. (1981). Atomic coordination and the distribution of electric field gradients in amorphous solids. *Phys. Rev B* 23, 2513–2530.
- ## D
- Dalba, G., Fornasini, P., Rocca, F. (1990). Short range order in AgI-Ag<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses: results from exafs and related techniques. *J. of non-cryst. sol.* 123, 310–314.
- Dalou, C., & Mysen, B. O. (2015). The effect of H<sub>2</sub>O on F and Cl solubility and solution mechanisms of in aluminosilicate melts at high pressure and high temperature. *American Mineralogist*, 100(2–3), 633–643. <https://doi.org/10.2138/am-2015-4814>
- Dalton R.H. (1935). Fining heat absorbing reduced glass. United State patent office. US2009763A.
- Day, D.E. (1976). Mixed alkali glasses, their properties and uses. *J. Non-Cryst. Solids* 21, 343–372.
- De Bonfils, J. (2007). Effets d' irradiation sur la structure de verres borosilicatés - Comportement à long terme des matrices vitreuses de stockage des déchets nucléaires. Retrieved from [http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\\_q=RN:39107514](http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:39107514)
- De Bonfils, J., Peugeot, S., Panczer, G., Ligny, D. de, Henry, S., Noël, P. Y., ... Champagnon, B. (2010). Effect of chemical composition on borosilicate glass behavior under irradiation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(6–8), 388–393. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.11.030>
- De Groot, F. (2005). Multiplet effects in X-ray spectroscopy. *Coordination Chemistry Reviews*, 249(1–2), 31–63. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.03.018>

- De Groot, F. and Kotani, A. (2008) Core Level Spectroscopy of Solids. Crc Pr Inc..
- Debure, M., Linard, Y., Martin, C., & Claret, F. (2019). In situ nuclear-glass corrosion under geological repository conditions. *Npj Materials Degradation*, 3(1), 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41529-019-0100-7>
- Dell, W. J., Bray, P. J., & Xiao, S. Z. (1983). <sup>11</sup>B NMR studies and structural modeling of NaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses of high soda content. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 58(1), 1–16. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(83\)90097-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(83)90097-2)
- Deubener, J., Müller, R., Behrens, H., & Heide, G. (2003). Water and the glass transition temperature of silicate melts. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 330(1–3), 268–273. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00472-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00472-1)
- Di Genova, D., Morgavi, D., Hess, K. U., Neuville, D. R., Borovkov, N., Perugini, D., & Dingwell, D. B. (2015). Approximate chemical analysis of volcanic glasses using Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 46(12), 1235–1244. <https://doi.org/10.1002/jrs.4751>
- Di Nardo C. (2002). Etude et controle des reactions d'oxydoreduction au cours de l'elaboration des matrices vitreuses de confinement des dechets nucleaires (Thèse).
- Ding, L., Thieme, M., Demouchy, S., Kunisch, C., & Kaus, B. J. P. (2018). Effect of pressure and temperature on viscosity of a borosilicate glass. *Journal of the American Ceramic Society*, 101(9), 3936–3946. <https://doi.org/10.1111/jace.15588>
- Dingwell, D. B., Scarfe, C. M., & Cronin, D. J. (1985). The effect of fluorine on viscosities in the system: Na<sub>2</sub>O- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>: implications for phonolites, trachytes and rhyolites. *American Mineralogist*, 70(1–2), 80–87. <https://doi.org/10.5282/ubm/epub.5978>
- Dingwell, D.B., & Webb, S.L. (1990). Relaxation in silicate melts. *European Journal of Mineralogy* 2, 427-449.
- Dingwell, D.B., & Hess, K.U. (1998) Melt viscosities in the system Na-Fe-Si-O-F-Cl: Contrasting effects of F and Cl in alkaline melts. *American Mineralogist*, 83, 1016–1021.
- Donald, I. W., Metcalfe, B. L., Fong, S. K., Gerrard, L. A., Strachan, D. M., Scheele, R. D. (2007). A glass-encapsulated calcium phosphate wasteform for the immobilization of actinide-, fluoride-, and chloride-containing radioactive wastes from the pyrochemical reprocessing of plutonium metal. *J. Nucl. Mater.* 361, 78.
- Du, L., & Stebbins, J. F. (2003). 11 B Nature of Silicon - Boron Mixing in Sodium Borosilicate Glasses : A High-Resolution and 17 O NMR Study, 3, 10063–10076. <https://doi.org/10.1021/jp0340481>
- Du, L. S., Allwardt, J. R., Schmidt, B. C., & Stebbins, J. F. (2004). Pressure-induced structural changes in a borosilicate glass-forming liquid: Boron coordination, non-bridging oxygens, and network ordering. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 337(2), 196–200. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.03.115>
- Du, L. S., & Stebbins, J. F. (2005). Network connectivity in aluminoborosilicate glasses: A high-resolution 11B, 27Al and 17O NMR study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351(43–45), 3508–3520. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.08.033>

## E

- Edwards, R. & Rey, P. (1968) Terrestrial occurrence and distribution of iodine-129. Carnegie-Mellon Uni., Pittsburg, USA. Report No. NYO-3624-3.
- Eisenbud, M. & Gesell, T. (1997). Environmental Radioactivity (Fourth Edition). *Academic Press*. <https://doi.org/10.1016/B978-012235154-9/50004-9>.
- Elia, A., Ferrand, K., & Lemmens, K. (2017). Determination of the Forward Dissolution Rate for International Simple Glass in Alkaline Solutions. *MRS Advances*, 2(12), 661-667. doi:10.1557/adv.2016.672
- Elmore, D., Brunelle, T., Teng, R., & Kubik, P. W. (1986). 129I in Marine Sediments, 13(1), 137–139.
- Endt, P.M., van der Leun, C. (1973) Energy levels of A = 21–44 nuclei (V). *Nuclear Physics A*, 214, 1-625, [https://doi.org/10.1016/0375-9474\(73\)91131-7](https://doi.org/10.1016/0375-9474(73)91131-7).
- Englund, E., Aldahan, A., Hou, X. L., Possnert, G., & Söderström, C. (2010). Iodine (129I and 127I) in aerosols from northern Europe. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and*

*Atoms*, 268(7–8), 1139–1141.  
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.10.118>

d'Espinose de Lacaillerie J.-B., Fretigny C. and Massiot D. (2008). MAS NMR spectra of quadrupolar nuclei in disordered solids: the Czjzek model. *J. Magn. Reson.* 192, 244–251.

Evans, K.A., Mavrogenes, J.A., O'Neill, H.S., Keller, N.S., & Jang, L.Y. (2008) A preliminary investigation of chlorine XANES in silicate glasses. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 9, Q10003, <http://dx.doi.org/10.1029/2008GC002157>.

Ewing, R. C., Weber, W. J., & Clinard, F. W. (1995). Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste. *Progress in Nuclear Energy*, 29(2), 63–127. [https://doi.org/10.1016/0149-1970\(94\)00016-Y](https://doi.org/10.1016/0149-1970(94)00016-Y)

## F

Fan, Y., Hou, X., Zhou, W., & Liu, G. (2016). 129I record of nuclear activities in marine sediment core from Jiaozhou Bay in China. *Journal of Environmental Radioactivity*, 154(March 2011), 15–24. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2016.01.008>

Fazal, T. (2011). High Temperature Studies of Sodalites. Thesis for the MRes in Materials Chemistry and Nanochemistry, (February).

Fehn, U., Holdren, G. R., Elmore, D., Brunelle, T., Teng, R., & Kubik, P. W. (1986). *Determination of natural and anthropogenic 129I in marine sediments. Geophysical Research Letters*, 13(2), 137–139. doi:10.1029/gl013i002p00137

Frantz, J.D., Mysen, B. (1995). Raman spectra and structure of BaO-SiO<sub>2</sub>, SrO-SiO<sub>2</sub> and CaO-SiO<sub>2</sub> melts to 1600°C. *Chemical Geology*, 41, 191–193. [https://doi.org/10.1016/s0009-2541\(83\)80016-3](https://doi.org/10.1016/s0009-2541(83)80016-3)

Frasca B. (2011). Migration de l'iode et du sélénium au travers de roches argileuses (thèse).

Fréchou, C., & Calmet, D. (2003). 129I in the environment of the La Hague nuclear fuel reprocessing plant - From sea to land. *Journal of Environmental Radioactivity*, 70(1–2), 43–59.

Fritz, B. G., & Patton, G. W. (2006). Monitoring iodine-129 in air and milk samples collected near the Hanford Site: An investigation of historical iodine

monitoring data. *Journal of Environmental Radioactivity*, 86(1), 64–77.

Frugier, P., Gin, S., Minet, Y., Chave, T., Bonin, B., Godon, N., ... Santarini, G. (2008). SON68 nuclear glass dissolution kinetics: Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model. *Journal of Nuclear Materials*, 380(1–3), 8–21. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.06.044>

Fuge, R., & Johnson, C. C. (1986). The geochemistry of iodine. *Environmental Geochemistry and Health*, 8(2), 31–54. <https://doi.org/10.1007/BF00146712>

Fujihara, H., Murase, T., Nisli, T., Noshita, K., Yoshida, T., & Matsuda, M. (1999). Low Temperature Vitrification of Radioiodine Using AgI-Ag<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Glass System. *MRS Proceedings*, 556, 375. doi:10.1557/PROC-556-375

## G

Galeener, F. L., Lucovsky, G. & Mikkelsen, Jr., J. C. (1980). Vibrational spectra and the structure of pure vitreous B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B*, 22 (8), 3983–90. doi:10.1103/PhysRevB.22.3983

Gambuzzi, E., Charpentier, T., Menziani, M. C., & Pedone, A. (2014). Computational interpretation of <sup>23</sup>Na MQMAS NMR spectra: A comprehensive investigation of the Na environment in silicate glasses. *Chemical Physics Letters*, 612, 56–61. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.08.004>

Garino, T.J., Nenoff, T.M., Krumhansl, J.L., Rademacher, D.X. (2011). Development of Waste forms for Radioactive Iodine. *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (8) 2412–2419.

Garino, T. J., Nenoff, T. M., Krumhansl, J. L., & Rademacher, D. X. (2011). *Low-Temperature Sintering Bi-Si-Zn-Oxide Glasses for Use in Either Glass Composite Materials or Core/Shell 129I Waste Forms. Journal of the American Ceramic Society*, 94(8), 2412–2419. doi:10.1111/j.1551-2916.2011.04542.x

Gaudio, S. J., Edwards, T. G., & Sen, S. (2015). An in situ high-pressure NMR study of sodium coordination environment compressibility in albite glass. *American Mineralogist*, 100(1), 326–329. <https://doi.org/10.2138/am-2015-5081>

Gaudio, S. J., Leshner, C. E., Maekawa, H., & Sen, S. (2015). Linking high-pressure structure and density

- of albite liquid near the glass transition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 157, 28–38. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.02.017>
- Gee B., Janssen M. and Eckert H. (1997) Local cation environments in mixed alkali silicate glasses studied by multinuclear single and double resonance magic-angle spinning NMR. *J. Non-Cryst. Solids* 215, 41–50.
- Gilmour, J. D., Pravdivtseva, O. V., Busfield, A., & Hohenberg, C. M. (2006). The I-Xe chronometer and the early solar system. *Meteoritics and Planetary Science*, 41(1), 19–31. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2006.tb00190.x>
- Giordano, D., Nichols, A. R. L., & Dingwell, D. B. (2005). Glass transition temperatures of natural hydrous melts: A relationship with shear viscosity and implications for the welding process. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 142(1-2 SPEC. ISS.), 105–118. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2004.10.015>
- Giordano, D., Russell, J.K. (2007). A rheological model for glass forming silicate melts in the systems CAS, MAS, MCAS. *J. Phys. Condens. Matter* 19, 205148.
- Giordano D., Russel J. K. & Dingwell D. B. (2008) Viscosity of magmatic liquids: a model. *Earth Planet. Sci. Lett.* 271, 123– 134.
- Gin, S., Beaudoux, X., Angéli, F., Jégou, C., & Godon, N. (2012). Effect of composition on the short-term and long-term dissolution rates of ten borosilicate glasses of increasing complexity from 3 to 30 oxides. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(18–19), 2559–2570. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.05.024>
- Gin, S., Abdelouas, A., Criscenti, L. J., Ebert, W. L., Ferrand, K., Geisler, T., ... Vienna, J. D. (2013). An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass. *Materials Today*, 16(6), 243–248. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.06.008>
- Gin, S., Jollivet, P., Tribet, M., Peugeot, S., & Schuller, S. (2017). Radionuclides containment in nuclear glasses: An overview. *Radiochimica Acta*, 105(11), 927–959. <https://doi.org/10.1515/ract-2016-2658>
- Glasser, F. P. (1997). Fundamental aspects of cement solidification and stabilization. *J. Hazard. Mater.* 52: 151 – 170. *Journal of Hazardous Materials*, 52, 1997.
- Glaus, M.A., Müller, W., Van Loon, L.R. (2008). Diffusion of iodide and iodate through Opalinus Clay: Monitoring of the redox state using an anion chromatographic technique. *Applied Geochemistry* 23, 3612-3619.
- Goel, A., McCloy, J. S., Pokorny, R., & Kruger, A. A. (2019). Challenges with vitrification of Hanford High-Level Waste (HLW) to borosilicate glass – An overview. *Journal of Non-Crystalline Solids: X*, 4(August), 100033. <https://doi.org/10.1016/j.nocx.2019.100033>
- Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Joy, D.C., Lyman, C.E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J. (2003). Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. 3rd ed. New York: Springer.
- Gong, Y., Wren, A. W., & Mellott, N. P. (2015). Quantitative morphological and compositional evaluation of laboratory prepared aluminoborosilicate glass surfaces. *Applied Surface Science*, 324, 594–604. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.10.132>
- Greaves, G.N. (1981). Sodium environments in glass. *J Phys Colloques*. 42 (C4) 225–228.
- Greaves, G. N., & Ngai, K. L. (1995). Reconciling ionic-transport properties with atomic structure in oxide glasses. *Physical Review B*, 52(9), 6358–6380. doi:10.1103/physrevb.52.6358
- GRNC, Groupe Radioécologie Nord Cotentin, 1999. Work group no.1 report: inventory of radioactive waste from nuclear installations. IRSN, <http://www.irsn.fr/Nord-cotentin>.
- GRNC, Groupe Radioécologie Nord Cotentin, 1999. Work group no.2 report: critical review of measurements in the environment. IRSN, <http://www.irsn.fr/Nord-cotentin>.
- GRNC, Groupe Radioécologie Nord Cotentin, 1999. Work group no.3 report: models for the transfer of radionuclides in the environment. IRSN, <http://www.irsn.fr/Nord-cotentin>.
- Grousset, L., Pili, E., Neuville, D.R. (2015). Incorporation et rôle des halogènes dans les silicates vitreux et fondus. *Mat. et techn.* 103, 405.
- Grousset, L. (2016). Incorporation de l'iode dans les silicates fondus. Thèse.

- Guerette, M., & Huang, L. (2015). In-situ Raman and Brillouin light scattering study of the international simple glass in response to temperature and pressure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 411, 101–105.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.12.028>
- Guy, C., Audubert, F., Lartigue, J.E., Latrille, C., Advocat, T., Fillet, C., 2002. New conditionings for separated long-lived radionuclides. *C. R. Phys.* 3 (4), 827–837. [https://doi.org/10.1016/S1631-0705\(02\)01377-4](https://doi.org/10.1016/S1631-0705(02)01377-4).
- ## H
- Hamodi, N. H. and Iqbal, Y. (2009). Immobilisation of spent ion exchange resin arising from nuclear power plants: an introduction. *J. Pak. Mater. Soc.* 3: 7-19.
- Han, S., Um, W., & Kim, W. S. (2019). Development of bismuth-functionalized graphene oxide to remove radioactive iodine. *Dalton Transactions*, 48(2), 478–485. <https://doi.org/10.1039/C8DT03745K>
- Handl, J. (1996). Concentrations of <sup>129</sup>I in the Biosphere, *Radiochimica Acta*, 72(1), 33-38. doi: <https://doi.org/10.1524/ract.1996.72.1.33>
- Harrison, M. T. (2014). Vitrification of High Level Waste in the UK. *Procedia Materials Science*, 7, 10–15. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.10.003>
- Haruguchi, Y., Higuchi, S., Obata, M., Sakuragi, T., Takahashi, R., & Owada, H. (2013). A study on Iodine Release Behavior from Iodine-Immobilizing Cement Solid. *MRS Proceedings*, 1518, 85-90. doi:10.1557/opl.2013.68
- Hassan, M. ul, & Ryu, H. J. (2019). Cold sintering and durability of iodate-substituted calcium hydroxyapatite (IO-HAp) for the immobilization of radioiodine. *Journal of Nuclear Materials*, 514, 84–89. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.11.024>
- Hassan, M., Venkatesan, S., & Ryu, H. J. (2020). Non-volatile immobilization of iodine by the cold-sintering of iodosalite. *Journal of Hazardous Materials*, 386, 121646. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121646>
- Hays, M. T. (2001). Estimation of Total Body Iodine Content in Normal Young Men. *Thyroid*, 11(7), 0–4.
- Henderson, G.S.F., de Groot, M.F., Moulton, B.J.A. (2014). X-ray Absorption Near-Edge Structure (XANES) spectroscopy. *Rev. Min. Geochem.* 78 pp. 75-138.
- Heo, J., & Mackenzie, J. D. (1989). Chalcohalide glasses. I. Synthesis and properties of GeSBr and GeSI glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 111(1), 29–35. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(89\)90419-5](https://doi.org/10.1016/0022-3093(89)90419-5)
- Holbrook, C., Chakraborty, S., Ravindren, S., Boolchand, P., Goldstein, J. T., & Stutz, C. E. (2014). Topology and glass structure evolution in (BaO)<sub>x</sub>((B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>32</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>68</sub>)<sub>100-x</sub> ternary—Evidence of rigid, intermediate, and flexible phases. *The Journal of Chemical Physics*, 140(14), 144506. doi:10.1063/1.4869348
- Holland, D, Parkinson, B.G., Islam, M.M., et al. 2007. NMR insights into wasteforms for the vitrification of high-level nuclear waste. *Appl Magn Reson* 32:483-497.
- Holland, W., Beall, G.H. (2012). Glass Ceramic Technology, second edition. The American Ceramic Society.
- Hou, X., Hansen, V., Aldahan, A., Possnert, G., Lind, O. C., & Lujanienė, G. (2009). A review on speciation of iodine-129 in the environmental and biological samples. *Analytica Chimica Acta*, 632(2), 181–196. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.11.013>
- Houde-Walter, S.N., Inman, J.M., Dent, A.J., Greaves, G.N. (1993). Sodium and silver environments and ion-exchange processes in silicate and aluminosilicate glasses. *J Phys Chem.* 97 (37), 9330–6.
- Hrma, P. (2010). Retention of Halogens in Waste. PNNL technical report.
- Hu, Q., Zhao, P., Moran, J. E., Seaman, J. C., (2005). Sorption and transport of iodine species in sediments from the Savannah River and Hanford Sites. *Journal of contaminant hydrology*, 78(3)
- Huang Y.-Z., Zhu Y.-G., Hu Y., Liu Y.-X., Dai J.-L. (2003) Iodine in soil–plant systems and prevention of iodine deficiency disorders, *Ecol. Environ.* 12, 228–231.
- Huang, P. Y., Kurasch, S., Srivastava, A., Skakalova, V., Kotakoski, J., Krashennnikov, A. V., ... Kaiser, U. (2012). Direct imaging of a two-dimensional silica



glass on graphene. *Nano Letters*, 12(2), 1081–1086.  
<https://doi.org/10.1021/nl204423x>

Hubert, M., & Faber, A. J. (2014). On the structural role of boron in borosilicate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B*, 55(3), 136–158.

Hujová, M., & Vernerová, M. (2017). Influence of fining agents on glass melting: A review, part 1. *Ceramics - Silikaty*, 61(2), 119–126.  
<https://doi.org/10.13168/cs.2017.0006>

Hyatt, N. C., Short, R. J., Hand, R. J., Lee, W. E., Livens, F., Charnock, J. M. and Bilsborrow, R. L. (2012). The structural chemistry of molybdenum in model high level nuclear waste glasses, investigated by Mo K-edge X-ray absorption spectroscopy. *Environ Issues Waste Manage Technol Ceram Nucl Ind X*: 179-185.

## I

Iacono-Marziano, G., Paonita, A., Rizzo, A., Scaillet, B., & Gaillard, F. (2010). Noble gas solubilities in silicate melts: New experimental results and a comprehensive model of the effects of liquid composition, temperature and pressure. *Chemical Geology*, 279(3–4), 145–157.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.10.017>

Iacono-Marziano, G., Morizet, Y., Le Trong, E., & Gaillard, F. (2012). New experimental data and semi-empirical parameterization of H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> solubility in mafic melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 97, 1–23.  
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.08.035>

IEA, world energy outlook, 2018.  
<https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2018>

Inagaki et al. 2013, Y. Inagaki, T. Kikunaga, K. Idemitsu, T. Arima, Initial dissolution rate of the International Simple Glass as a function of pH and temperature measured by using micro-channel flow-through test method, *International Journal of Applied Glass Science*, 4 [4], pp.317– 327, 2013.

Inagaki, Y. (2014). Micro-channel as a New Tool to Investigate Glass Dissolution Kinetics. *Procedia Materials Science*, 7, 172–178.

## J

Jabbar, T., Steier, P., Wallner, G., Priller, A., Kandler, N., & Kaiser, A. (2012). Iodine isotopes (127I and 129I) in aerosols at high altitude alp stations. *Environmental Science and Technology*, 46(16), 8637–8644. <https://doi.org/10.1021/es300948t>

JAEA review (2007). Second Progress Report on Research and Development for TRU Waste Disposal in Japan – Repository Design, Safety Assessment and Means Japan Atomic Energy Agency The Federation of Electric Power Companies of Japan, (March).

Jäger, C., Barth, S., & Feltz, A. (1989). <sup>23</sup>Na NMR study of the nasicon system Na<sub>1+x</sub>-Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3-x</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>. *Chemical Physics Letters*, 154(1), 45–48.  
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(89\)87435-4](https://doi.org/10.1016/0009-2614(89)87435-4)

Jantzen, C. M. (2017). Using Polymerization, Glass Structure, and Quasicrystalline Theory to Produce High Level Radioactive Borosilicate Glass Remotely: A 20 + Year Legacy, *15*(1), 12–26.

Jen, I. H., Lee, Y. C., Tsai, C. E., & Lii, K. H. (2019). Edge-Sharing BO<sub>4</sub> Tetrahedra in the Structure of Hydrothermally Synthesized Barium Borate: α-Ba<sub>3</sub> [B<sub>10</sub>O<sub>17</sub>(OH)<sub>2</sub>]. *Inorganic Chemistry*, 58(7), 4085–4088. rapid-communication.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00345>

Jin, S., Cai, G., Wang, W., He, M., Wang, S., & Chen, X. (2010). Stable oxoborate with edge-sharing BO<sub>4</sub> tetrahedra synthesized under ambient pressure. *Angewandte Chemie - International Edition*, 49(29), 4967–4970.

Jolivet, V., Jossé, L., Rivoal, M., Paris, M., Morizet, Y., La, C., & Suzuki-Muresan, T. (2019). Quantification of boron in aluminoborosilicate glasses using Raman and <sup>11</sup>B NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 511, 50–61.

Jolivet, V., Morizet, Y., Paris, M., & Suzuki-Muresan, T. (2020). High pressure experimental study on iodine solution mechanisms in nuclear waste glasses. *Journal of Nuclear Materials*, 533.

Jolivet, V., Morizet, Y., Jonathan Hamon, J., Paris, M., Suzuki-Muresan, T. (2020). The influence of iodide on glass transition temperature of high-pressure nuclear waste glasses. *J. of Am. Cer. Soc.* 00, 1-10.

Jollivet, P., Galois, L., Calas, G., Angeli, F., Gin, S., Ruffoni, M. P., & Trcera, N. (2019). Zirconium

local environment in simplified nuclear glasses altered in basic, neutral or acidic conditions: Evidence of a double-layered gel. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 503–504(October 2018), 268–278.

Jubin, R. T. (2014). Expanded Analysis of Exchanged Mordenite. Technical report.

Jugo, P. J. (2009). Sulfur content at sulfide saturation in oxidized magmas. *Geology*, 37(5), 415–418.

Jugo P. J., Luth R. W. and Richards J. P. (2005a) An experimental study of the sulfur content in basaltic melts saturated with immiscible sulfide or sulfate liquids at 1300 °C and 1.0 GPa. *J. Petrol.* 46, 783–798.

Jugo P. J., Luth R. W. and Richards J. P. (2005b) Experimental data on the speciation of sulfur as a function of oxygen fugacity in basaltic melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 497–503.

Jugo, P. J., Wilke, M., & Botcharnikov, R. E. (2010). Sulfur K-edge XANES analysis of natural and synthetic basaltic glasses: Implications for S speciation and S content as function of oxygen fugacity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(20), 5926–5938.

## K

Kagi, R. (2005). Piston-cylinder experiments on H<sub>2</sub>O undersaturated Fe-bearing systems: An experimental setup approaching fO<sub>2</sub> conditions of natural calc-alkaline magmas. *American Mineralogist*, 90(4), 708–717. doi:10.2138/am.2005.1663

Kaplan, I. D., Serne, R. J., Parker, K. E. and Kutnyakov, I. V. (2000). Iodide sorption to subsurface sediments and illitic minerals. *Environmental Science and Technology*, 34, 399–405.

Kaspar, T. C., Ryan, J. V., Pantano, C. G., Rice, J., Trivelpiece, C., Hyatt, N. C., ... Smith, N. J. (2019). Physical and optical properties of the International Simple Glass. *Npj Materials Degradation*, 3(1). https://doi.org/10.1038/s41529-019-0069-2

Kaushik, C. P., Mishra, R. K., Sengupta, P., Kumar, A., Das, D., Kale, G. B. and Raj, K. (2006). Barium borosilicate glass – a potential matrix for immobilization of sulfate bearing high-level

radioactive liquid waste. *J. Nucl. Mater.* 358: 129–138.

Kaushik, C. P. (2014). Indian Program for Vitrification of High Level Radioactive Liquid Waste. *Procedia Materials Science*, 7, 16–22. https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.10.004

Kelsey, K.E., Stebbins, J.F., Mosenfelder, J.L., and Asimow, P.D. (2009) Simultaneous aluminum, silicon, and sodium coordination changes in 6 GPa sodium aluminosilicate glasses. *American Mineralogist* 94, 1205–1215.

Kjarsgaard, B. A., Pearson, D. G., Tappe, S., Nowell, G. M., & Dowall, D. P. (2009). Geochemistry of hypabyssal kimberlites from Lac de Gras, Canada: Comparisons to a global database and applications to the parent magma problem. *Lithos*, 112, 236–248. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2009.06.001

Kjeldsen, J., Smedskjaer, M. M., Mauro, J. C., Youngman, R. E., Huang, L., & Yue, Y. (2013). Mixed alkaline earth effect in sodium aluminosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 369, 61–68. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.03.015

Koller, H., Engelhardt, G., Kentgens, A. P. M., & Sauer, J. (1994). <sup>23</sup>Na NMR spectroscopy of solids: Interpretation of quadrupole interaction parameters and chemical shifts. *Journal of Physical Chemistry*, 98(6), 1544–1551. https://doi.org/10.1021/j100057a004

Konijnendijk, W.I. and Stevels, J.M. (1975) The structure of borate glasses studied by Raman scattering. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 18, 307–331.

Konijnendijk, W.I. and Stevels, J.M. (1976) The structure of borosilicate glasses studied by Raman scattering. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 20 193–210.

Krocker, S., & Stebbins, J. F. (2001). Three-coordinated boron-11 chemical shifts in borates. *Inorganic Chemistry*, 40(24), 6239–6246. https://doi.org/10.1021/ic010305u

Krogh-Moe, J. (1968). Refinement of the crystal structure of lithium diborate Li<sub>2</sub>O.2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 24(2), 179–181. https://doi.org/10.1107/s0567740868001913

Krogh-Moe, J. (1969). The structure of vitreous and liquid boron oxide. *J. Non-Cryst. Solids* 1, 269–84. doi:10.1016/0022-3093(69)90025-8

Kubicki, J. D., & Lasaga, A. C. (1991). Molecular dynamics simulations of pressure and temperature effects on MgSiO<sub>3</sub> and Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> melts and glasses. *Physics and Chemistry of Minerals*, 17(8), 661–673. <https://doi.org/10.1007/BF00202236>

## L

- Lai, Y., Zeng, Y., Tang, X., Zhang, H., Han, J., & Su, H. (2016). Structural investigation of calcium borosilicate glasses with varying Si/Ca ratios by infrared and Raman spectroscopy. *RSC Advances*, 6(96), 93722–93728. <https://doi.org/10.1039/c6ra20969f>
- Larre, C., Morizet, Y., Bézou, A., Guivel, C., La, C., & Mangold, N. (2020). Particular H<sub>2</sub>O dissolution mechanism in iron-rich melt: Application to martian basaltic melt genesis. *Journal of Raman Spectroscopy*, 51(3), 493–507. <https://doi.org/10.1002/jrs.5787>
- Lawter, A., Bonnett, J., Avalos, N., Canfield, N., Asmussen, R.M., 2019. Method Sensitivity Analysis for Iodine Waste Form Durability. PNNL-29098, prepared by. Pacific Northwest National Laboratory for the US Department of Energy, Washington DC.
- Lebourgeois, V. (1997). Le comportement de l'iode dans les organismes marins. Mémoire de maîtrise, Université de Caen, 20 p.
- Le Losq, C. (2012). Rôle Des Éléments Alcalins Et De l'Eau Sur Les Propriétés Et La Structure Des Aluminosilicates Fondus Et Vitreux: Implications Volcanologiques, (Paris 7), 611.
- Le Losq, C., & Neuville, D. R. (2013). Effect of the Na/K mixing on the structure and the rheology of tectosilicate silica-rich melts. *Chemical Geology*, 346, 57–71. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.09.009>
- Le Losq, C., Neuville, D. R., Florian, P., Henderson, G. S., & Massiot, D. (2014). The role of Al<sup>3+</sup> on rheology and structural changes in sodium silicate and aluminosilicate glasses and melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 126, 495–517. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.11.010>
- Lee, S. K., & Stebbins, J. F. (1999). The degree of aluminum avoidance in aluminosilicate glasses. *American Mineralogist*, 84(5–6), 937–945. <https://doi.org/10.2138/am-1999-5-630>
- Lee, S. K., & Stebbins, J. F. (2000). The Structure of Aluminosilicate Glasses: High-Resolution <sup>17</sup>O and <sup>27</sup>Al MAS and 3QMAS NMR Study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(17), 4091–4100. <https://doi.org/10.1021/jp994273w>
- Lee, S. K., & Stebbins, J. F. (2000). Al-O-Al and Si-O-Si sites in framework aluminosilicate glasses with Si/Al = 1: Quantification of framework disorder. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 270(1–3), 260–264. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00089-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00089-2)
- Lee, S. K., & Stebbins, J. F. (2002). Extent of intermixing among framework units in silicate glasses and melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(2), 303–309. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00775-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00775-X)
- Lee, S. K., & Stebbins, J. F. (2003). The distribution of sodium ions in aluminosilicate glasses: A high-field Na-23 MAS and 3Q MAS NMR study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(9), 1699–1709. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00026-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00026-7)
- Lee, S. K., & Stebbins, J. F. (2003). Nature of cation mixing and ordering in Na-Ca silicate glasses and melts. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(14), 3141–3148. <https://doi.org/10.1021/jp027489y>
- Lee, S. K. (2004). Structure of Silicate Glasses and Melts at High Pressure: Quantum Chemical Calculations and Solid-State NMR. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(19), 5889–5900. <https://doi.org/10.1021/jp037575d>
- Lee, S. K., Cody, G. D., Fei, Y., & Mysen, B. O. (2004). Nature of polymerization and properties of silicate melts and glasses at high pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(20), 4189–4200. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.04.002>
- Lee, S. K., Cody, G. D., & Mysen, B. O. (2005). Structure and the extent of disorder in quaternary (Ca-Mg and Ca-Na) aluminosilicate glasses and melts. *American Mineralogist*, 90(8–9), 1393–1401. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1843>
- Lee, S. K. (2005). Microscopic origins of macroscopic properties of silicate melts and glasses at ambient and high pressure: Implications for melt generation and dynamics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(14), 3695–3710. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.03.011>
- Lee, S. K., Mibe, K., Fei, Y., Cody, G. D., & Mysen, B. O. (2005). Structure of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glass at High Pressure:

- A 11 B Solid-State NMR Study, *165507*(April), 27–30. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.165507>
- Lee, S. K., & Stebbins, J. F. (2006). Disorder and the extent of polymerization in calcium silicate and aluminosilicate glasses: O-17 NMR results and quantum chemical molecular orbital calculations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *70*(16), 4275–4286. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.06.1550>
- Lee, S. K., & Sung, S. (2008). The effect of network-modifying cations on the structure and disorder in peralkaline Ca-Na aluminosilicate glasses: O-17 3QMAS NMR study. *Chemical Geology*, *256*(3–4), 325–332. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.07.019>
- Lee, S. K., & Stebbins, J. F. (2009). Effects of the degree of polymerization on the structure of sodium silicate and aluminosilicate glasses and melts: An 17O NMR study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *73*(4), 1109–1119. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.10.040>
- Lee, W.E., Ojovan, M.I., Stennett, M.C., Hyatt, N.C., 2013. Immobilisation of radioactive waste in glasses, glass composite materials and ceramics. *Advances in Applied Ceramics, Structural, Functional and Bioceramics* 105 (1), 3–12. <https://doi.org/10.1179/174367606X81669>.
- Lee, A. C., & Lee, S. K. (2020). Network polymerization and cation coordination environments in boron-bearing rhyolitic melts: Insights from 17O, 11B, and 27Al solid-state NMR of sodium aluminoborosilicate glasses with varying boron content. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *268*, 325–347. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.10.010>
- Lemaignan, C., & Niepce, J.-C. (2007). Nuclear Ceramics: Fuels, Absorbers and Inert Matrices. *Ceramic Materials*, 523–538. doi:10.1002/9780470612415.ch13
- Lemesle, T., Méar, F. O., Campayo, L., Pinet, O., Revel, B., & Montagne, L. (2014). Immobilization of radioactive iodine in silver aluminophosphate glasses. *Journal of Hazardous Materials*, *264*, 117–126. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.11.019>
- Lepry, W. C., Riley, B. J., Crum, J. V., Rodriguez, C. P., & Pierce, D. A. (2013). Solution-based approaches for making high-density sodalite waste forms to immobilize spent electrochemical salts. *Journal of Nuclear Materials*, *442*(1–3), 350–359. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.08.033>
- Leroy, C. (2018). L'iode et le xénon dans les magmas : deux comportements différents. Thèse.
- Leroy, C., Bureau, H., Sanloup, C., Raepsaet, C., Glazirin, K., Munsch, P., ... Khodja, H. (2019). Xenon and iodine behaviour in magmas. *Earth and Planetary Science Letters*, *522*, 144–154. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.06.031>
- Liu, Y., & von Gunten, H.R. (1988). Migration Chemistry and Behaviour of Iodine Relevant to Geological Disposal of Radioactive Wastes. A Literature Review with a Compilation of Sorption Data. Technischer Bericht 16, Paul Scherrer Institute, University of Bern, Switzerland.
- López-Gutiérrez, J. M., García-León, M., Schnabel, C., Suter, M., Synal, H.-A., Szidat, S. (2001). Wet and dry deposition of 129I in Seville (Spain) measured by accelerator mass spectrometry. *J Environ. Radioactiv.*, *55*:269–82.
- Lower, N. P., McRae, J. L., Feller, H. A., Betzen, A. R., Kapoor, S., Affatigato, M., & Feller, S. A. (2001). Physical properties of alkaline-earth and alkali borate glasses prepared over an extended range of compositions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *293–295*(1), 669–675. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00768-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00768-2)
- Lu, X., Deng, L., Kerisit, S., & Du, J. (2018). Structural role of ZrO2 and its impact on properties of boroaluminosilicate nuclear waste glasses. *Npj Materials Degradation*, *2*(1), 19. <https://doi.org/10.1038/s41529-018-0041-6>
- Luca, V., Cassidy, D., Drabarek, E., Murray, K., 2005. Cesium extraction from Cs0.8Ba0.4Ti8O16 hollandite nuclear waste form ceramics in nitric acid solutions. *J. Mater. Res.* *20* (6), 1436–1446. <https://doi.org/10.1557/JMR.2005.0204>.
- Lyman, C.E., Newbury, D.E., Goldstein, J., Williams, D.B., Romig Jr., A.D., Armstrong, J., Echlin, P., Fiori, C., Joy, D.C., Lifshin, E., Peters, K.R. (1990). Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis, and Analytical Electron Microscopy. A Laboratory Workbook.

## M

- Maass, P. (1999). Towards a theory for the mixed alkali effect in glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *255*(1), 35–46. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00422-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00422-6)

- Maddrell, E. R., & Abratis, P. K. (2004). Ceramic wasteforms for the conditioning of spent MOx fuel wastes. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 807, 231–236.
- Maddrell, E., Gandy, A., & Stennett, M. (2014). The durability of iodide sodalite. *Journal of Nuclear Materials*, 449(1–3), 168–172. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.03.016>
- Maddrell, E.R., Vance, E.R., Grant, C., Aly, Z., Stopic, A., Palmer, T., Harrison, J., Gregg, D.J., 2019. Silver iodide sodalite-wasteform/Hip canister interactions and aqueous durability. *J. Nucl. Mater.* 517, 71–79. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.02.002>.
- Maekawa, H., Nakao, X., Shimokawa, S. Yokokawa, T. (1997). Coordination of sodium ions in NaAlO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub> melts: a high temperature <sup>23</sup>Na NMR study. *Phys. Chem. Minerals* 24, 53–65.
- Maji, B. K., Jena, H., & Asuvathraman, R. (2016). Electrical conductivity and glass transition temperature (T<sub>g</sub>) measurements on some selected glasses used for nuclear waste immobilization. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 434, 102–107. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.12.008>
- Malfait, W. J., Halter, W. E., Morizet, Y., Meier, B. H., & Verel, R. (2007). Structural control on bulk melt properties: Single and double quantum <sup>29</sup>Si NMR spectroscopy on alkali-silicate glasses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(24), 6002–6018. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.09.011>
- Manara, D., Grandjean, A., & Neuville, D. R. (2009). Advances in understanding the structure of borosilicate glasses: A raman spectroscopy study. *American Mineralogist*, 94(5–6), 777–784. <https://doi.org/10.3872/j.issn.1007-385X.2014.06.003>
- Massiot, D., Fayon, F., Capron, M., King, I., Le Calvé, S., Alonso, B., ... Hoatson, G. (2002). Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 40(1), 70–76. <https://doi.org/10.1002/mrc.984>
- Marinoui, A., Gatto, I., Raceanu, M., Varlam, M., Moise, C., Pantazi, A., Jianu, C., Stefanescu, I., Enachescu, M. (2017). Low cost iodine doped graphene for fuel cell electrodes. *Int. J. Hydrogen Energy* 42, 26877–26888.
- Maro, D., Hebert, D., Gandon, R., Solier, L., 1999. Dosage par spectrométrie  $\gamma$  de l'iode 129 dans les échantillons biologiques marins et terrestres. Application à des algues prélevées le long des côtes de la Manche : *Fucus serratus* et *Laminaria digitata*. *Radioprotection*, 34 (1), 13–24.
- Marra, J. C., Andrews, M. K. and Schumacher, R. F. (1994). vitrification in the presence of salts. *American Ceramic Society*. Indianapolis, IN.
- Martel, C., Champallier, R., Prouteau, G., Pichavant, M., Arbaret, L., Balcone-Boissard, H., ... Scaillet, B. (2013). Trachyte phase relations and implication for magma storage conditions in the chaîne ne des puys (French Massif Central). *Journal of Petrology*, 54(6), 1071–1107. <https://doi.org/10.1093/petrology/egt006>
- Matson, D.W., Sharma, S.K. and Philpotts, J.A. (1983). The structure of high-silica alkali-silicate glasses - A Raman spectroscopic investigation. *J. Non-Cryst. Solids*, 58: 323-352.
- Matsui, M. (1996) Molecular dynamics simulations of structures, bulk moduli, and volume thermal expansivities of silicate liquids in the system CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. *Geophys. Res. Lett.*, 23, 395–398.
- Matyáš, J., Fryxell, G.E., Busche, B.J., Wallace, K., Fifield, L.S., Lin, H.-T., Katoh, Y., Fox, K.M., Belharouak, I., Widjaja, S., Singh, D. (2011). Functionalized Silica Aerogels: Advanced Materials to Capture and Immobilize Radioactive Iodine. *Proc. of the Ceram. Eng. Sci.: Ceram. Mater. Energy Appl.*, 32, 23-33.
- Mazurin, O.V., 1983. Handbook of Glass Data: Silica Glass and Binary Silicate Glasses. Elsevier Science, Amsterdam.
- Mazurin, O.V. (2007). Problems of compatibility of the value of glass transition temperatures published in the world literature. *Glas. Phys. Chem.* 33, 22–36.
- McKeown, D. A., Muller, I. S., Buechele, A. C., Pegg, I. L., & Kendziora, C. A. (2000). Structural characterization of high-zirconia borosilicate glasses using Raman spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 262(1), 126–134. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00691-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00691-2)
- McKeown D. A., Muller I. S., Gan H., Pegg I. L. and Stolte W. C. (2004) Determination of sulfur environments in borosilicate waste glasses using X-ray absorption near-edge spectroscopy. *J. Non-Cryst. Solids* 333, 74–84.

- McKeown, D. A., Gan, H., Pegg, I. L., Stolte, W. C., & Demchenko, I. N. (2011). X-ray absorption studies of chlorine valence and local environments in borosilicate waste glasses. *Journal of Nuclear Materials*, 408(3), 236–245. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.11.035>
- McKeown, D. A., Muller, I. S., & Pegg, I. L. (2015). Iodine valence and local environments in borosilicate waste glasses using X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Nuclear Materials*, 456, 182–191. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.09.033>
- McMillan, P. F., Wolf, G. H., and Poe, B. T. (1992). Vibrational spectroscopy of silicate liquids and glasses. *Chem. Geol.* 96, 351–366.
- McMillan, P. F., & Wilding, M. C. (2009). High pressure effects on liquid viscosity and glass transition behaviour, polyamorphic phase transitions and structural properties of glasses and liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355(10–12), 722–732. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.01.036>
- Meera, B. N., Sood, A. K., Chandrabhas, N., & Ramakrishna, J. (1990). Raman study of lead borate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 126(3), 224–230. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)90823-5](https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90823-5)
- Meera, B. N., & Ramakrishna, J. (1993). Raman spectral studies of borate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 159(1–2), 1–21. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(93\)91277-A](https://doi.org/10.1016/0022-3093(93)91277-A)
- Mendoza, C., Peugeot, S., Bouty, O., Caraballo, R., & Jegou, C. (2012). Simplified Nuclear Glasses Structure Behaviour Under Various Irradiation Conditions: A Raman Spectroscopy Study. *Procedia Chemistry*, 7, 581–586. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2012.10.088>
- Mendoza, C., Peugeot, S., Charpentier, T., Moskura, M., Caraballo, R., Bouty, O., ... Jegou, C. (2014). Oxide glass structure evolution under swift heavy ion irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 325, 54–65. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2014.02.002>
- Méplán, O., Nuttin A. (2006). La gestion des déchets nucléaires. *Images de la Physique*, 9-17.
- Mercier, M., Di Muro, A., Giordano, D., Métrich, N., Lesne, P., Pichavant, M., Scaillet, B., and Clocchiatti, R. (2009) Influence of glass polymerisation and oxidation on micro-Raman water analysis in alumino-silicate glasses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 197–217.
- Merzbacher, C.I., and White, W.B. (1991) The structure of alkaline earth aluminosilicate glasses as determined by vibrational spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 130, 18–34.
- Metcalfe, B. L. and Donald, I. W. (2004). Candidate wasteforms for the immobilization of chloride-containing radioactive waste. *J Non-Cryst Solids* 348: 225-229.
- Métrich N., Berry A. J., O'Neill H. St. C. and Susini J. (2009) The oxidation state of sulfur in synthetic and natural glasses determined by X-ray absorption spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 2382–2399.
- Michel, R., Daraoui, A., Gorny, M., Jakob, D., Sachse, R., Tosch, L., ... Alfimov, V. (2012). Iodine-129 and iodine-127 in European seawaters and in precipitation from Northern Germany. *Science of the Total Environment*, 419, 151–169. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.01.009>
- Minami, T., Imazawa, K., & Tanaka, M. (1980). Formation region and characterization of superionic conducting glasses in the systems AgI-Ag<sub>2</sub>O-MxOy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 42(1–3), 469–476. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(80\)90045-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(80)90045-9)
- Mineo, H., Gotoh, M., Iizuka, M., Fujisaki, S., & Uchiyama, G. (2002). A simple model predicting iodine profile in a packed bed of silica-gel impregnated with silver nitrate. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 39(3), 241–247. <https://doi.org/10.1080/18811248.2002.9715181>
- Mineo, H., Gotoh, M., Iizuka, M., Fujisaki, S., Hagiya, H., & Uchiyama, G. (2003). Applicability of a model predicting iodine-129 profile in a silver nitrate silica-gel column for dissolver off-gas treatment of fuel reprocessing. *Separation Science and Technology*, 38(9), 1981–2001. <https://doi.org/10.1081/SS-120020130>
- Mohajerani, A., & Zwanziger, J. W. (2012). Mixed alkali effect on Vickers hardness and cracking. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(12–13), 1474–1479. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.03.029>
- Mohd F.S., Hrma, P., Schweiger, M. J., & Riley, B. J. (2015). Liquidus temperature and chemical durability of selected glasses to immobilize rare

- earth oxides waste. *Journal of Nuclear Materials*, 465, 657–663. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.06.050>
- Monchev, B., Petkova, T., Petkov, P., & Vassilev, S. (2007). Novel chalcogenide glasses from the Ge-S-AgI system and some physicochemical features. *Journal of Materials Science*, 42(23), 9836–9840. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1868-3>
- Möncke, D., Tricot, G., Winterstein-Beckmann, A., Wondraczek, L., & Kamitsos, E. I. (2015). On the connectivity of borate tetrahedra in borate and borosilicate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B*, 56(5), 203–211. <https://doi.org/10.13036/1753-3562.56.5.203>
- Morizet Y., Brooker R. A., and Kohn S. C. (2002). CO<sub>2</sub> in haplo-phonolite melt; solubility, speciation and carbonate complexation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 1809–1820.
- Morizet, Y., Brooker, R. A., Iacono-Marziano, G., & Kjarsgaard, B. A. (2012). Quantification of dissolved CO<sub>2</sub> in silicate glasses using micro-Raman spectroscopy. *American Mineralogist*, 98(10), 1788–1802. <https://doi.org/10.2138/am.2013.4516>
- Morizet, Y., Paris, M., Di Carlo, I., & Scaillet, B. (2013). Effect of sulphur on the structure of silicate melts under oxidizing conditions. *Chemical Geology*, 358, 131–147. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.09.004>
- Morizet, Y., Paris, M., Gaillard, F., & Scaillet, B. (2014). Carbon dioxide in silica-undersaturated melt. Part I: The effect of mixed alkalis (K and Na) on CO<sub>2</sub> solubility and speciation. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 141, 45–61. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.06.014>
- Morizet, Y., Vuilleumier, R., & Paris, M. (2015). A NMR and molecular dynamics study of CO<sub>2</sub>-bearing basaltic melts and glasses. *Chemical Geology*. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.03.021>
- Morizet, Y., Ory, S., Di Carlo, I., Scaillet, B., & Echegut, P. (2015). The effect of sulphur on the glass transition temperature in anorthite-diopside eutectic glasses. *Chemical Geology*, 416, 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.10.010>
- Morizet, Y., Gennaro, E., Jego, S., Zajacz, Z., Iacono-Marziano, G., Pichavant, M., ... Lesne, P. (2017). A Raman calibration for the quantification of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> groups dissolved in silicate glasses: Application to natural melt inclusions. *American Mineralogist*, 102(10), 2065–2076. <https://doi.org/10.2138/am-2017-6100>
- Morizet, Y., Paris, M., Sifré, D., Di Carlo, I., & Gaillard, F. (2017). The effect of Mg concentration in silicate glasses on CO<sub>2</sub> solubility and solution mechanism: Implication for natural magmatic systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 198, 115–130. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.11.006>
- Morizet, Y., Paris, M., Sifre, D., Di Carlo, I., Ory, S., & Gaillard, F. (2017). Towards the reconciliation of viscosity change and CO<sub>2</sub>-induced polymerization in silicate melts. *Chemical Geology*, 458(March), 38–47. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.03.028>
- Morizet, Y., Trcera, N., Larre, C., Rivoal, M., Le Menn, E., Vantelon, D., & Gaillard, F. (2019). X-ray absorption spectroscopic investigation of the Ca and Mg environments in CO<sub>2</sub>-bearing silicate glasses. *Chemical Geology*, 510(January), 91–102. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.02.014>
- Moulder, J.F., Stickle, W.F., Sobol, P.E., Bomben, K.D. (1992). Handbook of W-ray Photoelectron Spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS spectra. J. Chastain Ed., Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota.
- Moulder, J.F., Chastain, J. and King, R.C., Eds. (1995) Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data. Eden Prairie, Minn, Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp.
- Moynihan, C.T., Eastal, A.J., DeBolt, M.A. (1976). Dependence of the fictive temperature of glass and cooling rate. *Journal of the American Ceramic Society* 59, 12–16.
- Moynihan, C.T. (1995). Structural relaxation in the glass transition. In: Stebbins, J.F., McMillan, P.F., Dingwell, D.B. (Eds.), Structure, dynamics and properties of silicate melts. *Reviews in Mineralogy*, vol. 32. Mineralogical Society of America, Washington, D.C., pp. 1–19.
- Mukunoki, A., Chiba, T., Suzuki, Y., Yamaguchi, K., Sakuragi, T., Nanba, T. (2009). in: Proc. of the 12th Int. Conf. Environ. Remed. Radioact. Waste Manag, 329-334.

- Muller, I. S., McKeown, D. A., & Pegg, I. L. (2014). Structural Behavior of Tc and I Ions in Nuclear Waste Glass. *Procedia Materials Science*, 7, 53–59. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.10.008>
- Muniz, R. F., De Ligny, D., Martinet, C., Sandrini, M., Medina, A. N., Rohling, J. H., ... Guyot, Y. (2016). In situ structural analysis of calcium aluminosilicate glasses under high pressure. *Journal of Physics Condensed Matter*, 28(31). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/31/315402>
- Muniz, R. F., Baesso, M. L., Sato, F., Bento, A. C., Rohling, J. H., & Medina, A. N. (2020). High pressure effect on the short- and intermediate-range structure of depolymerized soda lime silicate glass: Insights from micro-Raman spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, 110(March), 103113. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2020.103113>
- Suzuki-Muresan, T., Vandenborre, J., Abdelouas, A., Grambow, B., Utsunomiya, S., 2011. Studies of (Cs,Ba)-hollandite dissolution under gamma irradiation at 95°C and at pH 2.5, 4.4 and 8.6. *J. Nucl. Mater.* 419, 281–290. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.09.001>.
- Musselwhite, D. S., & Drake, M. J. (2000). Early Outgassing of Mars: Implications from Experimentally Determined Solubility of Iodine in Silicate Magmas. *Icarus*, 148(1), 160–175. <https://doi.org/10.1006/icar.2000.6427>
- Mustarelli, P., Tomasi, C., & Magistris, A. (2005). Fractal nanochannels as the basis of the ionic transport in AgI-based glasses. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(37), 17417–17421. <https://doi.org/10.1021/jp052305b>
- Mysen, B.O. (1988) Structure and properties of silicate melts. Elsevier, Amsterdam.
- Mysen, B. (1997). Aluminosilicate melts: Structure, composition and temperature. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 127(1–2), 104–118. <https://doi.org/10.1007/s004100050268>
- Mysen, B. (1998). Transport and configurational properties of silicate melts: relationship to melt structure at magmatic temperatures. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 107(1–3), 23–32. [https://doi.org/10.1016/S0031-9201\(97\)00121-0](https://doi.org/10.1016/S0031-9201(97)00121-0)
- Mysen, B. O. (1999). Structure and properties of magmatic liquids: From haplobasalt to haploandesite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(1), 95–112. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00273-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00273-7)
- Mysen, B. O. (2012). Silicate-COH melt and fluid structure, their physicochemical properties, and partitioning of nominally refractory oxides between melts and fluids. *Lithos*, 148, 228–246. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2012.06.005>
- Mysen, B. (2014). Water-melt interaction in hydrous magmatic systems at high temperature and pressure. *Progress in Earth and Planetary Science*, 1(1), 1–18. <https://doi.org/10.1186/2197-4284-1-4>
- Mysen, B. O., & Scanrn, M. (1980). Relations between the anionic structure and viscosity of silicate melts; a Raman spectroscopic study. *American Mineralogist*, 65(7–8), 690–710.
- Mysen, B. O., Ryerson, F. J., & Virgo, D. (1981). The structural role of phosphorus in silicate melts. *American Mineralogist*, 66, 106–117.
- Mysen, B. O., Virgo, D., & Seifert, F. A. (1982). *The structure of silicate melts: Implications for chemical and physical properties of natural magma. Reviews of Geophysics* (Vol. 20). <https://doi.org/10.1029/RG020i003p00353>
- Mysen, B.O., Virgo, D., and Seifert, F.A. (1985) Relationship between properties and structure of aluminosilicate melts. *American Mineralogist*, 70, 88–105.
- 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), 1–14. <https://doi.org/10.1007/BF00307725>
- Mysen, B. O., Cody, G. D., & Smith, A. (2004). Solubility mechanisms of fluorine in peralkaline and meta-aluminous silicate glasses and in melts to magmatic temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(12), 2745–2769. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.12.015>
- Mysen, B. O., Fogel, M. L., Morrill, P. L., & Cody, G. D. (2009). Solution behavior of reduced C{single bond}O{single bond}H volatiles in silicate melts at high pressure and temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(6), 1696–1710. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.12.016>

N



- Nakazawa, T., Kato, H., Okada, K., Ueta, S., & Mihara, M. Lumpkin, G.R. (Ed.). (2001). Iodine immobilization by sodalite waste form. United States: *Materials Research Society* 663.
- Nasdala, L., Smith, D. C., Kaindl, R., & Ziemann, M. a. (2004). Raman spectroscopy: analytical perspectives in mineralogical research. *EMU Notes in Mineralogy*, 6(May 2014), 1–63. <https://doi.org/10.1180/EMU-notes.6.7>
- Neeway, J. J., Kaplan, D. I., Bagwell, C. E., Rockhold, M. L., Szecsody, J. E., Truex, M. J., & Qafoku, N. P. (2019). *Science of the Total Environment A review of the behavior of radioiodine in the subsurface at two DOE sites*. 691, 466–475.
- Nesbitt, H. W., Henderson, G. S., Bancroft, G. M., & Ho, R. (2015). Experimental evidence for Na coordination to bridging oxygen in Na-silicate glasses: Implications for spectroscopic studies and for the modified random network model. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 409, 139–148. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.11.024>
- Nesbitt, H. W., Bancroft, G. M., Henderson, G. S., Sawyer, R., & Secco, R. A. (2015). Direct and indirect evidence for free oxygen (O<sup>2-</sup>) in MO-silicate glasses and melts (M = Mg, Ca, Pb). *American Mineralogist*, 100(11–12), 2566–2578. <https://doi.org/10.2138/am-2015-5336>
- Neumair, S. C., Vanicek, S., Kaindl, R., Többers, D. M., Martineau, C., Taulelle, F., ... Huppertz, H. (2011). HP-KB3O5 highlights the structural diversity of borates: Corner-sharing BO<sub>3</sub>/BO<sub>4</sub> groups in combination with edge-sharing BO<sub>4</sub> tetrahedra. *European Journal of Inorganic Chemistry*, (27), 4147–4152. <https://doi.org/10.1002/ejic.201100618>
- Neuville, D. R., Cormier, L., & Massiot, D. (2006). Al coordination and speciation in calcium aluminosilicate glasses: Effects of composition determined by <sup>27</sup>Al MQ-MAS NMR and Raman spectroscopy. *Chemical Geology*, 229(1–3), 173–185. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.01.019>
- Nevins, D. and Spera, F.J. (1998). Molecular dynamics simulations of molten CaAlSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>: Dependence of structure and properties on pressure. *American Mineralogist*, 83, 1220–1230.
- Newbury, D. E., & Ritchie, N. W. M. (2013). Is scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDS) quantitative? *Scanning*, 35(3), 141–168. <https://doi.org/10.1002/sca.21041>
- Neyret, M., Lenoir, M., Grandjean, A., Massoni, N., Penelon, B., & Malki, M. (2015). Ionic transport of alkali in borosilicate glass. Role of alkali nature on glass structure and on ionic conductivity at the glassy state. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 410, 74–81. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.12.002>
- ## O
- Ojovan, M. I. and Lee, W. E. (2005). *An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation*. Amsterdam, Elsevier.
- Ojovan, M. I., & Lee, W. E. (2011). Glassy wasteforms for nuclear waste immobilization. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 42(4), 837–851. <https://doi.org/10.1007/s11661-010-0525-7>
- ## P
- Park, S. Y., & Lee, S. K. (2018). Probing the structure of Fe-free model basaltic glasses: A view from a solid-state <sup>27</sup>Al and <sup>17</sup>O NMR study of Na-Mg silicate glasses, Na<sub>2</sub>O-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses, and synthetic Fe-free KLB-1 basaltic glasses. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 238, 563–579. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.07.032>
- Paonita, A. (2005). Noble gas solubility in silicate melts: A review of experimentation and theory, and implications regarding magma degassing processes. *Annals of Geophysics*, 48(4–5), 647–669. <https://doi.org/10.4401/ag-3225>
- Paul, M., Fink, D., Hollos, G., Kaufman, A., Kutschera, W., & Magaritz, M. (1987). Measurement of <sup>129</sup>I concentrations in the environment after the Chernobyl reactor accident. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research*, B, 29(1–2), 341–345. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(87\)90262-X](https://doi.org/10.1016/0168-583X(87)90262-X)
- Peláez, R. J., Blondel, C., Delsart, C., & Drag, C. (2009). Pulsed photodetachment microscopy and the electron affinity of iodine. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 42(12). <https://doi.org/10.1088/0953-4075/42/12/125001>

Peuget, S., Mendoza, C., Maugeri, E. A., Delaye, J. M., Caraballo, R., Charpentier, T., ... Jégou, C. (2014). Alpha Decays Impact on Nuclear Glass Structure. *Procedia Materials Science*, 7, 252–261. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.10.033>

Piovesan, V., Bardez-Giboire, I., Fournier, M., Frugier, P., Jollivet, P., Montouillout, V., ... Gin, S. (2018). Chemical durability of peraluminous glasses for nuclear waste conditioning. *Npj Materials Degradation*, 2(1). <https://doi.org/10.1038/s41529-018-0028-3>

Priebe, S., & Bateman, K. (2008). *The Ceramic Waste Form Process at Idaho National Laboratory*. *Nuclear Technology*, 162(2), 199–207. doi:10.13182/nt08-a3948

Pierce, E. M., Serne, R. J., Um, W., Mattigod, S. V., Icenhower, J. P., Qafoku, N. P., ... Scheele, R. D. (2010). Review of Potential Candidate Stabilization Technologies for Liquid and Solid Secondary Waste Streams. *Pacific Northwest National Laboratory: Richland, WA*, (January).

Plodinec, M. J. (2000). Borosilicate glasses for nuclear waste immobilisation. *Glass Technology*, 41(6), 186–192.

Preedy, V.R., Burrow, G. N., Watson, R. (2009). *Comprehensive Handbook of Iodine*. Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374135-6.00138-2>.

Purkayastha, B. C. & Martin, G. R. (1956). The yields of 129I in natural and in neutron-induced fission of uranium. *Canadian Journal of Chemistry*. 34(3): 293-300. <https://doi.org/10.1139/v56-043>

Py, X., Calvet, N., Olives, R., Meffre, A., Echegut, P., Bessada, C., Veron, E., Ory, S. (2011). Recycled material for sensible heat based thermal energy storage to be used in concentrated solar thermal power plants. *J. Sol. Energy Eng.* 133. <http://dx.doi.org/10.1115/1.4004267>.

## Q

Quintas, A., Charpentier, T., Majérus, O., Caurant, D., Dussossoy, J. L., & Vermaut, P. (2007). NMR study of a rare-earth aluminoborosilicate glass with varying CaMo-Na<sub>2</sub>O ratio. *Applied Magnetic Resonance*, 32(4), 613–634. <https://doi.org/10.1007/s00723-007-0041-0>

Quintas, A., Caurant, D., Majérus, O., Dussossoy, J.-L., Charpentier, T., & Lenoir, M. (2008). Distribution des ions alcalins et alcalino-terreux au sein d'un verre d'aluminoborosilicate de terre rare. *Verre*, 14(3), 47–56.

Quintas, A., Caurant, D., Majérus, O., Charpentier, T., & Dussossoy, J.-L. (2009). Effect of the nature of alkali and alkaline-earth oxides on the structure and crystallization of an aluminoborosilicate glass developed to immobilize highly concentrated nuclear waste solutions. Retrieved from <http://arxiv.org/abs/0912.1576>

Quintas, A., Caurant, D., Majérus, O., Loiseau, P., Charpentier, T., & Dussossoy, J.-L. (2017). ZrO<sub>2</sub> addition in soda-lime aluminoborosilicate glasses containing rare earths: Impact on the network structure. *Journal of Alloys and Compounds*, 714, 47–62. doi:10.1016/j.jallcom.2017.04.182

Quirós, M., Gražulis, S., Girdzijauskaitė, S., Merkys, A., Vaitkus, A., (2018). Using SMILES strings for the description of chemical connectivity in the Crystallography Open Database. *J. Cheminformatics* 10, 23.

## R

Raisbeck, G. M., & Yiou, F. (1999). 129I in the oceans: Origins and applications. *Science of the Total Environment*, 237–238, 31–41. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00122-9](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00122-9)

Ravel, B., and M. Newville (2005), ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, *J. Synchrotron Radiat.*, 12, 537–541.

Reithmeier, H., Lazarev, V., Rühm, W., Schwikowski, M., Gäggeler, H. W., Nolte, E. (2006). Estimate of European 129I releases supported by 129I analysis in an Alpine Ice Core. *Environ Sci Technol*, 40(19), 5891–6.

Reithmeier, H., Lazarev, V., Rühm, W., & Nolte, E. (2010). Anthropogenic 129I in the atmosphere: Overview over major sources, transport processes and deposition pattern. *Science of the Total Environment*, 408(21), 5052–5064. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.07.015>

Ritchie, N.W.M. (2011). Standards-based quantification in DTSA-II—part 1. *Microsc Today* 19:30–36.

- Ritchie, N.W.M., Newbury, D.E., Davis J. (2012). EDS measurements of X-ray intensity at WDS precision and accuracy using a silicon drift detector. *Microsc Microanal.* In press.
- Riley, B. J., Pierce, D., & Chun, A. J. (2013). Efforts to Consolidate Chalcogens with Adsorbed Iodine. Technical report.
- Riley, B. J., Chun, J., Um, W., Lepry, W. C., Matyas, J., Olszta, M. J., ... Kanatzidis, M. G. (2013). Chalcogen-based aerogels as sorbents for radionuclide remediation. *Environmental Science and Technology*, 47(13), 7540–7547. <https://doi.org/10.1021/es400595z>
- Riley, B. J., Schweiger, M. J., Kim, D. S., Lukens, W. W., Williams, B. D., Iovin, C., ... Kruger, A. A. (2014). Iodine solubility in a low-activity waste borosilicate glass at 1000°C. *Journal of Nuclear Materials*, 452(1–3), 178–188. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.04.027>
- Riley, B. J., Vienna, J. D., Strachan, D. M., McCloy, J. S., & Jerden, J. L. (2016). Materials and processes for the effective capture and immobilization of radioiodine: A review. *Journal of Nuclear Materials*, 470, 307–326. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.11.038>
- Robert, E., Whittington, A., Fayon, F., Pichavant, M., & Massiot, D. (2001). Structural characterization of water-bearing silicate and aluminosilicate glasses by high-resolution solid-state NMR. *Chemical Geology*, 174(1–3), 291–305. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00321-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00321-1)
- Robie, R.A., & Hemingway B.S. (1995). Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar (10<sup>5</sup> Pascals) Pressure and at Higher Temperatures. US geological survey bulletin 2131.
- Robkin, M. A., & Shleient, B. (1995). Estimated maximum thyroid doses from 129I releases from the Hanford site. *Health Physics Society*, 69 (6), 918-922.
- Rocca, F., Dalba, G., Fornasini, P., & Tomasi, A. (1992). Structural study of AgI-Ag<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses by X-ray absorption spectroscopy. *Solid State Ionics*, 53–56(PART 2), 1253–1259. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90321-F](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90321-F)
- Roux, C., Le Gal La Salle, C., Simonucci, C., Van Meir, N., Fifield, L. K., Bourlès, D. L., ... Lancelot, J. (2014). High 36Cl/Cl ratios in Chernobyl groundwater. *Journal of Environmental Radioactivity*, 138, 19–32. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2014.07.008>
- Sahoo, S. K., Muramatsu, Y., Yoshida, S., Matsuzaki, H., & Rühm, W. (2009). Determination of 129I and 127I concentration in soil samples from the chernobyl 30-km zone by AMS and ICP-MS. *Journal of Radiation Research*, 50(4), 325–332. <https://doi.org/10.1269/jrr.08118>
- Sakurada, J., Hosoya, T., Takahashi, S., Shimizu, T., Hatano, M., & Nakamura, S. (1987). Proton and Iodine-127 Nuclear Magnetic Resonance Studies on the Binding of Iodide by Lactoperoxidase. *Biochemistry*, 26(20), 6478–6483. <https://doi.org/10.1021/bi00394a028>
- Sakuragi, T., Nishimura, T., Nasu, Y., Asano, H., Hoshino, K., Iino, K. (2008). Immobilization of Radioactive Iodine using AgI Vitrification Technique for the TRU Wastes Disposal: Evaluation of Leaching and Surface Properties. MRS Online Proceeding Library, 1107, 279-286.
- Sandland, T.O., Du, L.-S., Stebbins, J.F., & Webster, J.D. (2004) Structure of Cl-containing silicate and aluminosilicate glasses: A 35Cl MAS-NMR study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 5059–5069.
- Santschi, P. H., Xu, C., Zhang, S., Ho, Y., Li, H., Schwehr, K., & Kaplan, D. I. (2012). Laboratory report on iodine (129I and 127I) speciation, transformation and mobility in Hanford groundwater, suspended particles and sediments. <https://doi.org/10.2172/1114211>
- Sarda, P., & Guillot, B. (2005). Breaking of Henry's law for noble gas and CO<sub>2</sub> solubility in silicate melt under pressure. *Nature*, 436(7047), 95–98. <https://doi.org/10.1038/nature03636>
- Scheele, R. D., Wend, C. F., Buchmiller, W. C., Kozelisky, A. E., & Sell, R. L. (2002). Preliminary Evaluation of Spent Silver Mordenite Disposal Forms Resulting from Gaseous Radioiodine Control at Hanford's Waste Treatment Plant, (24590).
- Schiavi, F., Bolfan-Casanova, N., Withers, A. C., Médard, E., Laumonier, M., Laporte, D., ... Gómez-Ulla, A. (2018). Water quantification in silicate glasses by Raman spectroscopy: Correcting for the effects of confocality, density and ferric iron. *Chemical*

## S

- Geology*, 483(March), 312–331.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.02.036>
- Schilling, F., & Wunder, B. (2004). Temperature distribution in piston-cylinder assemblies: Numerical simulations and laboratory experiments. *European Journal of Mineralogy*, 16(1), 7–14.  
<https://doi.org/10.1127/0935-1221/2004/0016-0007>
- Schlegel, M.L., Reiller, P., Mercier-Bion, F., Barré, N., Moulin, V. (2006). Molecular environment of iodine in naturally iodinated humic substances: Insight from X-ray absorption spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 5536–5551.
- Schofield, J. (2011). Vitrification of a chloride containing actinide waste surrogate. PhD Thesis, the University of Sheffield.
- Schofield, J.M., Clacher, A., Swanton, S.W., (2011). Initial Dissolution Rate Measurements for Simulant 25 wt% Waste-Loaded Magnox VTR Product in Simulant Water Types. Serco Report SERCO/004844/02.
- Schmidt, B. C., & Keppler, H. (2002). Experimental evidence for high noble gas solubilities in silicate melts under mantle pressures. *Earth and Planetary Science Letters*, 195(3–4), 277–290.  
[https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(01\)00584-2](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00584-2)
- Schneider, E., Stebbins, J. F., and Pines, A. (1987) Speciation and local structure in alkali and alkaline earth silicate glasses: Constraints from 29-Si NMR spectroscopy. *J. Non-Cryst. Solids* 89, 371–383.
- Schramm, C. M., DeJong, B. H. W. S., and Parziale, V. F. (1984) 29Si magic angle spinning NMR study of local silicon environments in-amorphous and crystalline lithium silicates. *J. Amer. Chem. Soc.* 106, 4396–4402.
- Sen, S. (1999). Temperature induced structural changes and transport mechanisms in borate, borosilicate and boroaluminate liquids: High-resolution and high-temperature NMR results. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 253(1–3), 84–94.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00346-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00346-4)
- Shannon, R.D. (1976). Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta cryst.* 32.
- Shelby, J. E. (1976). Pressure dependence of helium and neon in vitreous silica. *J. Appl. Phys.* 47, 135–139.
- Shi, P., Saxena, S.K. (1992). Thermodynamic modeling of the C-H-O-S fluid system. *American Mineralogist*, 77 (9-10): 1038–1049.
- Shih, Y. T., & Jean, J. H. (2017). Mixed modifier effect in lithium-calcium borosilicate glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 100(12), 5482–5489.  
<https://doi.org/10.1111/jace.15059>
- Shimoda, K., Nemoto, T., & Saito, K. (2008). Local structure of magnesium in silicate glasses: A25Mg 3QMAS NMR study. *Journal of Physical Chemistry B*, 112(22), 6747–6752.  
<https://doi.org/10.1021/jp711417t>
- Shimoda, K., Tobu, Y., Kanehashi, K., Nemoto, T., & Saito, K. (2008). Total understanding of the local structures of an amorphous slag: Perspective from multi-nuclear (29Si,27Al,17O,25Mg, and43Ca) solid-state NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(10–11), 1036–1043.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.08.010>
- Short, R. J. (2004). Incorporation of molybdenum in nuclear waste glasses. PhD Thesis, the University of Sheffield.
- Sinnott, B., Ron, E., & Schneider, A. B. (2010). Exposing the thyroid to radiation: A review of its current extent, risks, and implications. *Endocrine Reviews*, 31(5), 756–773. <https://doi.org/10.1210/er.2010-0003>
- Smedskjaer, M. M., Mauro, J. C., Youngman, R. E., Hogue, C. L., Potuzak, M., & Yue, Y. (2011). Topological principles of borosilicate glass chemistry. *Journal of Physical Chemistry B*, 115(44), 12930–12946.  
<https://doi.org/10.1021/jp208796b>
- Smedskjaer, M. M., Youngman, R. E., Striepe, S., Potuzak, M., Bauer, U., Deubener, J., ... Yue, Y. (2014). Irreversibility of Pressure Induced Boron Speciation Change in Glass, 1–6.  
<https://doi.org/10.1038/srep03770>
- Smith, R. A. (1986). Boron in glass and glass making. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 84(1–3), 421–432. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(86\)90805-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(86)90805-7)
- Stebbins, J. F., Farnan, I., and Xue, X. (1992). The structure and dynamics of alkali silicate liquids: A view from NMR spectroscopy. *Chem. Geol.* 96, 371–386.

- Stebbins, J. F., Sen, S., and George, A. M. (1995). High temperature nuclear magnetic resonance studies of oxide melts. *J. Non-Cryst. Solids* 192–193, 298–305.
- Stebbins, J. F., & Xu, Z. (1997). NMR evidence for excess non-bridging oxygen in an aluminosilicate glass. *Nature*, 390(6655), 60–62. <https://doi.org/10.1038/36312>
- Stebbins J. F. (1998). Cation sites in mixed-alkali oxide glasses: correlations of NMR chemical shift data with site size and bond distance. *Sol. State Ion.* 112(1–2), 137–141.
- Stebbins, J. F., Lee, S. K., & Oglesby, J. V. (1999). Al-O-Al oxygen sites in crystalline aluminates and aluminosilicate glasses: High-resolution oxygen-17 NMR results. *Am. Min.*, 84(5–6), 983–986. <https://doi.org/10.2138/am-1999-5-635>
- Stebbins, J. F., Oglesby, J. V., Kroeker (2001). Oxygen triclusters in crystalline CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> and calcium aluminosilicate glasses: oxygen-17 NMR. *Am. Mineral.*, in press, 1307–1311.
- Stebbins, J. F., Dubinsky, E. V., Kanehashi, K., & Kelsey, K. E. (2008). Temperature effects on non-bridging oxygen and aluminum coordination number in calcium aluminosilicate glasses and melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(3), 910–925. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.11.018>
- 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, 34–46. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.09.021>
- Stebbins, J. F., & Xue, X. (2014). NMR Spectroscopy of Inorganic Earth Materials. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 78(1), 605–653. <https://doi.org/10.2138/rmg.2014.78.15>
- Stebbins, J. F. (2016). Glass structure, melt structure, and dynamics: Some concepts for petrology. *American Mineralogist*, 101(4), 753–768. <https://doi.org/10.2138/am-2016-5386>
- Stebbins, J. F. (2020). Anionic speciation in sodium and potassium silicate glasses near the metasilicate ([Na, K]<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) composition: <sup>29</sup>Si, <sup>17</sup>O, and <sup>23</sup>Na MAS NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids: X*, 6(March), 100049. <https://doi.org/10.1016/j.nocx.2020.100049>
- Strachan, D.M., & Babad, H. (1979). Iodide and iodate sodalites for the long-term storage of iodine-129 (RHO-SA--83). United States
- Suzuki, A., Ohtani, E., Funakoshi, K., Terasaki, H., & Kubo, T. (2002). *Viscosity of albite melt at high pressure and high temperature. Physics and Chemistry of Minerals*, 29(3), 159–165. doi:10.1007/s00269-001-0216-4
- Svenson, M. N., Mauro, J. C., Rzoska, S. J., Bockowski, M., & Smedskjaer, M. M. (2017). Accessing Forbidden Glass Regimes through High-Pressure Sub-Tg Annealing. *Scientific Reports*, 7, 1–9. <https://doi.org/10.1038/srep46631>
- Swenson, J., Matic, A., Karlsson, C., Börjesson, L., Meneghini, C., & Howells, W. S. (2001). *Random ion distribution model: A structural approach to the mixed-alkali effect in glasses. Physical Review B*, 63(13). doi:10.1103/physrevb.63.132202
- Swift, P.N., Nutt, W.M. (2012). Applying insights from repository safety assessments to evaluating impacts of partitioning and transmutation. *Proc. of the 11th Actin. Fission Prod. Partition. Transmut.* OECD Nuclear Energy Agency, pp. 145-154.

## T

- Takeno, N. (2005). Atlas of Eh-pH diagrams. *Geological Survey of Japan Open File*, Report No. 419, p.285.
- Tan, S. (2015). The incorporation and solubility of sulphate, chloride and molybdate anions in borosilicate and aluminosilicate glasses. *Immobilisation Science Laboratory*, (August), 254.
- Tan, S., Ojovan, M. I., Hyatt, N. C., & Hand, R. J. (2015). MoO<sub>3</sub> incorporation in magnesium aluminosilicate glasses. *Journal of Nuclear Materials*, 458, 335–342. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.11.069>
- Tan, S., & Hand, R. J. (2018). Incorporation and phase separation of Cl in alkaline earth aluminosilicate glasses. *Journal of Nuclear Materials*, 507, 135–144. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.04.044>
- Tanabe, H., Sakuragi, T., Yamaguchi, K., Sato, T., & Owada, H. (2010). Development of New Waste Forms to Immobilize Iodine-129 Released from a Spent Fuel Reprocessing Plant. *Advances in Science and Technology*, 73, 158–170.

<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ast.73.1>  
58

Tarcea, N., Popp, J. (2012). "Raman data analysis", Raman spectroscopy applied to Earth sciences and cultural heritage. European Mineralogical Union Notes in Mineralogy.

Taurines, T. (2012). Étude de vitrocéramiques modèles riches en CaMoO<sub>4</sub> pour le confinement de déchets nucléaires. Thèse.

Thompson, L. M., & Stebbins, J. F. (2011). Non-bridging oxygen and high-coordinated aluminum in metaluminous and peraluminous calcium and potassium aluminosilicate glasses: High-resolution <sup>17</sup>O and <sup>27</sup>Al MAS NMR results. *American Mineralogist*, 96(5–6), 841–853. <https://doi.org/10.2138/am.2011.3680>

Thompson, L. M., & Stebbins, J. F. (2012). Non-stoichiometric non-bridging oxygens and five-coordinated aluminum in alkaline earth aluminosilicate glasses: Effect of modifier cation size. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(15), 1783–1789. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.05.022>

Thompson, L. M., & Stebbins, J. F. (2013). Interaction between composition and temperature effects on non-bridging oxygen and high-coordinated aluminum in calcium aluminosilicate glasses. *American Mineralogist*, 98(11–12), 1980–1987. <https://doi.org/10.2138/am.2013.4511>

Tojo, T., Tachikawa, T., Fujitsuka, M., Majima, T. (2008). Iodine-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Correlation between band structure and mechanism. *J. Phys. Chem. C* 112, 14948–14954.

Tomilin, S. V., Lukinykh, A. N., Lizin, A. A., Bychkov, A. V., Yakovlev, V. V. and Kononov, V. I. (2007). Investigation of the incorporation of spent alkali chloride melt in ceramic. *Atom Energy* 102: 217-222.

Toplis, M. J., Dingwell, D.B., Lenci, T. (1997). Peraluminous viscosity maxima in Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> liquids: The role of triclusters in tectosilicate melts. *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 61(13), 2605-2612.

Tougaard, S. (1997). Universality classes of inelastic electron scattering cross-sections. *Surface and Interface Analysis*, 25(3), 137–154.

Tournassat, C., Gaucher, E. C., Fattahi, M., & Grambow, B. (2007). On the mobility and potential retention of iodine in the Callovian-Oxfordian formation. *Physics and Chemistry of the Earth*, 32(8–14), 539–551. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2005.12.004>

Trevorrow, L. E., Kolba, V. M., Steindler, M. J., & Division, C. T. (1983). Compatibility of technologies with regulations in the waste management of H-3, I-129, C-14, and Kr-85. Part I. Initial information base. Technical Report.

Trill, H., Eckert, H., & Srdanov, V. I. (2003). Mixed halide sodalite solid solution systems. Hydrothermal synthesis and structural characterization by solid state NMR. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(34), 8779–8788.

## U

Uno, M., Shinohara, M., Kurosaki, K., Yamanaka, S., 2001. Some properties of a lead vanado-iodoapatite Pb<sub>10</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>I<sub>2</sub>. *J. Nucl. Mater.* 294, 119–122. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00462-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00462-7).

## V

Vance, E. R., Davis, J., Olufson, K., Chironi, I., Karatchevtseva, I. and Farnan, I. (2012). Candidate waste forms for immobilisation of waste chloride salt from pyroprocessing of spent nuclear fuel. *J. Nucl. Mater.* 420: 396-404.

Vantelon, D., Trcera, N., Roy, D., Moreno, T., Maily, D., Guilet, S., ... Flank, A.-M. (2016). The LUCIA beamline at SOLEIL. *Journal of Synchrotron Radiation*, 23(2), 635–640.

Vernaz, É., & Bruezière, J. (2014). History of Nuclear Waste Glass in France. *Procedia Materials Science*, 7, 3–9.

Vienna, J. D., P. Hrma, A. Jiricka, D. E. Smith, T. H. Lorier, I. A. Reamer, and R. L. Schulz. 2001. Hanford Immobilized LAW Product Acceptance Testing: Tanks Focus Area Results. PNNL-13744, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA.

Vienna, J. D., Hrma, P. R., Buchmiller, W. C., & Ricklefs, J. S. (2004). Preliminary Investigation of Sulfur Loading in Hanford LAW Glass, (No. PNNL-

- 14649). Pacific Northwest National Lab.(PNNL), Richland, WA (United States)), 44.
- Vienna, J. D., Neeway, J. J., Ryan, J. V., & Kerisit, S. N. (2018). Impacts of glass composition, pH, and temperature on glass forward dissolution rate. *Npj Materials Degradation*, 2(1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41529-018-0042-5>
- Vinokurov, S.E., Kulyako, Y.M., Slyunchev, O.M., Rovnyi, S.I., Wagh, A.S., Maloney, M.D., Myasoedov, B.F., 2009. Magnesium potassium phosphate matrices for immobilization of high-level liquid wastes. *Radiochemistry* 51 (1), 65–72. <https://doi.org/10.1134/S1066362209010159>.
- Virgo, D., Mysen, B. O., and Kushiro, I. (1980) Anionic constitution of silicate melts quenched at 1 atm from Raman spectroscopy: Implications for the structure of igneous melts. *Science* 208, 1371–1373.
- Volf, M. B. (1984). Chemical Approach To Glass. *Glass Science and Technology*.
- Volkovich, V. A., Griffiths, T. R., Thied, R. C. and Lewin, B. (2003). Behavior of molybdenum in pyrochemical reprocessing: A spectroscopic study of the chlorination of molybdenum and its oxides in chloride melts. *J. Nucl. Mater.* 323: 93-100.
- ## W
- Wagh, A.S., Sayenko, S.Y., Shkuropatenko, V.A., Tarasov, R.V., Dykiy, M.P., Svitlychniy, Y.O., Virych, V.D., Ulybkina, E.A., 2016. Experimental study on cesium immobilization in struvite structures. *J. Hazard. Mater.* 302, 241–249. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.09.049>
- Wagner, M. J. M., Dittrich-Hannen, B., Synal, H. A., Suter, M., & Schotterer, U. (1996). Increase of <sup>129</sup>I in the environment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 113(1–4), 490–494. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(95\)01348-2](https://doi.org/10.1016/0168-583X(95)01348-2)
- Wallace, P. & Anderson, A.T. (1999). Volatiles in magmas. *Encyclopedia of volcanoes, academic press*.
- Wang, Z., Cooney, T. F., and Sharma, S. K. (1995) In situ structural investigation of iron-containing silicate liquids and glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1571–1577.
- Wang, S., Stebbins, J.F. (1999). Multiple-Quantum Magic-Angle Spinning 17O NMR studies of borate, borosilicate, and boroaluminate glasses. *J Am Cer Soc.* 82, 1519-1528.
- Watanabe, Y., Ikoma, T., Yamada, H., Suetsugu, Y., Komatsu, Y., Stevens, G. W., ... Tanaka, J. (2009). Novel long-term immobilization method for radioactive iodine-129 using a zeolite/apatite composite sintered body. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 1(7), 1579–1584.
- Watts, J. F. (1994). X-ray photoelectron spectroscopy. *Vacuum*, 45, 653–671.
- Weber, W. J., Ewing, R. C., Angell, C. A., Arnold, G. W., Cormack, A. N., Delaye, J. M., Griscorn, D. L., Hobbs, L. W., Navrotsky, A., Price, D. L., Stoneham, A. M., & Weinberg, M. C. (1997). Radiation effects in glasses used for immobilization of high-level waste and plutonium disposition. *Journal of Materials Research*, 12(8), 1946-1978. <https://doi.org/10.1557/jmr.1997.0266>
- Webster, J. D., Sintoni, M. F., & De Vivo, B. (2009). The partitioning behavior of Cl, S, and H<sub>2</sub>O in aqueous vapor ± saline-liquid saturated phonolitic and trachytic melts at 200 MPa. *Chemical Geology*, 263(1–4), 19–36. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.10.017>
- Webster, J. D., Goldoff, B., Sintoni, M. F., Shimizu, N., & De Vivo, B. (2014). C-O-H-Cl-S-F volatile solubilities, partitioning, and mixing in phonolitic-trachytic melts and aqueous-carbonic vapor ± saline liquid at 200MPa. *Journal of Petrology*, 55(11), 2217–2248. <https://doi.org/10.1093/petrology/egu055>
- Webster, J. D., Vetere, F., Botcharnikov, R. E., Goldoff, B., McBirney, A., & Doherty, A. L. (2015). Experimental and modeled chlorine solubilities in aluminosilicate melts at 1 to 7000 bars and 700 to 1250 °C: Applications to magmas of Augustine Volcano, Alaska. *American Mineralogist*, 100(2–3), 522–535. <https://doi.org/10.2138/am-2015-5014>
- Wesolowski, W. (1989). Electrical properties of Superionic Silver-Borate Glasses Doped with AgI. *Physica* 81, 81–86.
- Whitehead, D.C. (1984). The distribution and transformations of iodine in the environment. *Environ.Int.* 10, 321–339.

Whittaker, E.J.W., Muntus, R. (1970). Ionic radii for use in geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* 34, 945-956.

Whittington, A., Richet, P., Linard, Y., Holtz, F. (2001). The viscosity of hydrous phonolites and trachytes. *Chem. Geol.* 174.

Wilson, P. D. (1996). The nuclear fuel cycle: from ore to waste. Oxford, Oxford University Press.

Wittebroodt, C., Savoye, S., Gouze, P. (2008). Influence of initial iodide concentration on the iodide uptake by the argillite of Tournemire. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 33(14-16), 943-948

Wittebroodt, C. (2009). Transfert de l'iode dans l'argillite de Tournemire. Manuscrit de thèse.

Wondraczek, L., Sen, S., Behrens, H., & Youngman, R. E. (2007). Structure-energy map of alkali borosilicate glasses: Effects of pressure and temperature. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 76(1), 1–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.014202>

Wood, J. G., Prabakar, S., Mueller, K. T., & Pantano, C. G. (2004). The effects of antimony oxide on the structure of alkaline-earth aluminoborosilicate glasses, 349, 276–284. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.186>

Wright, A. C. (2010). Borate structures: crystalline and vitreous. *Phys. Chem. Glasses. Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, 51 (1), 1–39.

Wu, J., & Stebbins, J. F. (2010). Quench rate and temperature effects on boron coordination in aluminoborosilicate melts. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(41–42), 2097–2108. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.08.015>

Wyckoff, R.W.G. (1963). *Rocksalt structure Crystal Structures*, Second edition. Interscience Publishers, New York, New York, 1963, 1, 85-237.

## X

Xiang, P., Lv, F., Xiao, T., Jiang, L., Tan, X., Shu, T. (2018). Improved performance of quasi-solid-state dye-sensitized solar cells based on iodine-doped TiO<sub>2</sub> spheres photoanodes. *J. Alloys Compounds* 741, 1142-1147.

Xue, X., Stebbins, J.F. (1993). <sup>23</sup>Na NMR chemical shifts and local Na coordination environments in silicate crystals, melts and glasses. *Phys Chem Minerals* 20, 297–307. <https://doi.org/10.1007/BF00215100>

## Y

Yadav, A. K., & Singh, P. (2015). A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy. *RSC Advances*, 5(83), 67583–67609. <https://doi.org/10.1039/c5ra13043c>

Yanagisawa, K., Nishioka, M., Yamasaki, N., 1987. Immobilization of Cesium into pol- lucite structure by hydrothermal hot-pressing. *J. Nucl. Sci. Technol.* 24 (1), 51–60. <https://doi.org/10.1080/18811248.1987.9735774>.

Yang, J. H., Shin, J. M., Park, J. J., & Park, G. II. (2014). Waste Form of Silver Iodide (AgI) with Low-Temperature Sintering Glasses. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 49(2), 298–304. <https://doi.org/10.1080/01496395.2013.817424>

Yang, J. H., Park, H. S., & Cho, Y. Z. (2017). Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-containing silver phosphate glasses as hosting matrices for radioactive iodine. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 54(12), 1330–1337. <https://doi.org/10.1080/00223131.2017.1365025>

Yang, W. F., Igbari, F., Lou, Y. H., Wang, Z. K., & Liao, L. S. (2020). Tin Halide Perovskites: Progress and Challenges. *Advanced Energy Materials*, 10(13), 1–30. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902584>

Yang, K., Zhu, W., Scott, S., Wang, Y., Wang, J., Riley, B. J., ... Lian, J. (2021). Immobilization of cesium and iodine into Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> perovskite-silica composites and core-shell waste forms with high waste loadings and chemical durability. *Journal of Hazardous Materials*, 401(June 2020), 123279. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123279>

Yano, T., Kunimine, N., Shibata, S., and Yamane, M. (2003) Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy: I. Quantitative evaluation of structural units. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 321, 137–146.

Yano, T., Kunimine, N., Shibata, S., and Yamane, M. (2003) Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy. II. Conversion between BO<sub>4</sub> and BO<sub>2</sub> O units at high temperature. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 321, 147–156.



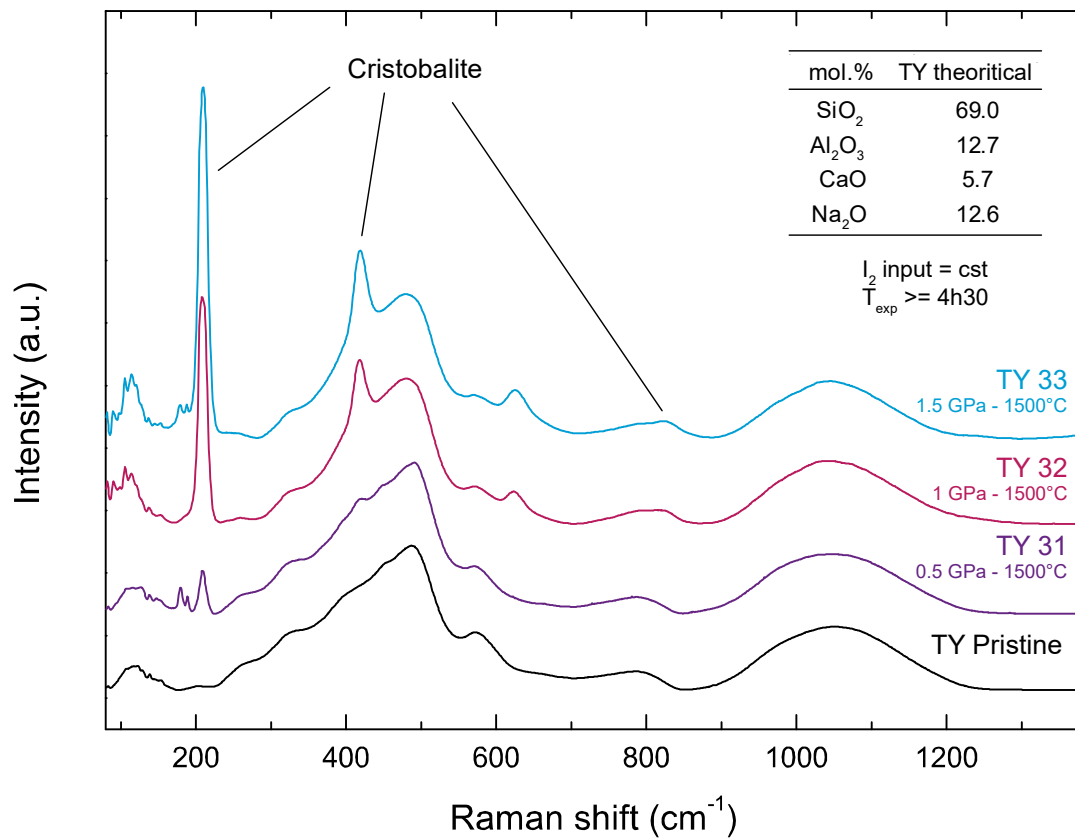
- Yano, T., Kunimine, N., Shibata, S., and Yamane, M. (2003) Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy. III. Relation between the rearrangement of superstructures and the properties of glass *Journal of Non-Crystalline Solids*, 321, 157–168.
- Yano, J., & Yachandra, V. K. (2009). X-ray absorption spectroscopy. *Photosynthesis Research*, 102(2), 241–254. <https://doi.org/10.1007/s11120-009-9473-8>
- Yarger, J.L., Smith, K.H., Nieman, J., Diefenbacher, J., Wolf, G.H., Poe, B.T., and McMillan, P.F. (1995). Al coordination changes in high-pressure aluminosilicate liquids. *Science*, 270, 1964–1967.
- Yiou, F., Raisbeck, G. M., Zhou, Z. Q., & Kilius, L. R. (1994). <sup>129</sup>I from nuclear fuel reprocessing; potential as an oceanographic tracer. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B*, 92(1–4), 436–439. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(94\)96050-X](https://doi.org/10.1016/0168-583X(94)96050-X)
- Youngman, R. (2018). NMR spectroscopy in glass science: A review of the elements. *Materials*, 11(4). <https://doi.org/10.3390/ma11040476>
- Youngman, R. E., & Zwanziger, J. W. (1994). Multiple boron sites in borate glass detected with dynamic angle spinning nuclear magnetic resonance. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 168(3), 293–297. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90342-5](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90342-5)
- Zhang, C., Duan, Z., & Li, M. (2010). Interstitial voids in silica melts and implication for argon solubility under high pressures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(14), 4140–4149. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.04.017>
- Zhang, Z., Heath, A., Valsaraj, K. T., Ebert, W. L., Yao, T., Lian, J., & Wang, J. (2018). Mechanism of iodine release from iodoapatite in aqueous solution. *RSC Advances*, 8(8), 3951–3957. <https://doi.org/10.1039/c7ra11049a>
- Zhang, Z., Gustin, L., Xie, W., Lian, J., Valsaraj, K. T., & Wang, J. (2019). Effect of solution chemistry on the iodine release from iodoapatite in aqueous environments. *Journal of Nuclear Materials*, 525, 161–170. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.07.034>
- Zhao, W., Li, K., Lin, P., Xu, K., & Tan, S. (2019). Dissolution of Cl in alkaline earth (Ca, Sr, Ba) aluminosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 516(March), 56–62. [10.1016/j.jnoncrysol.2019.04.030](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.04.030)
- Zimmermann, M. B. (2011). The role of iodine in human growth and development. *Seminars in Cell and Developmental Biology*, 22(6), 645–652. <https://doi.org/10.1016/j.semedb.2011.07.009>
- Zimova, M., & Webb, S.L. (2006) The effect of chlorine on the viscosity of Na<sub>2</sub>O-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> melts. *American Mineralogist*, 91, 344–352.
- Zimova, M., & Webb, S.L. (2007) The combined effects of chlorine and fluorine on the viscosity of aluminosilicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 1553–1562.
- Zachariasen, W. H. (1932). The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, 54(10), 3841–3851. <https://doi.org/10.1021/ja01349a006>
- Zanotto, E. D., & Mauro, J. C. (2017). The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 471(March), 490–495. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019>
- Zhang, Y., Ni, H., & Chen, Y. (2010). Diffusion Data in Silicate Melts. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 72(1), 311–408. <https://doi.org/10.2138/rmg.2010.72.8>
- Zhang, Y., & Ni, H. (2010). Diffusion of H, C, and O Components in Silicate Melts. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 72(1), 171–225. <https://doi.org/10.2138/rmg.2010.72.5>

## Z



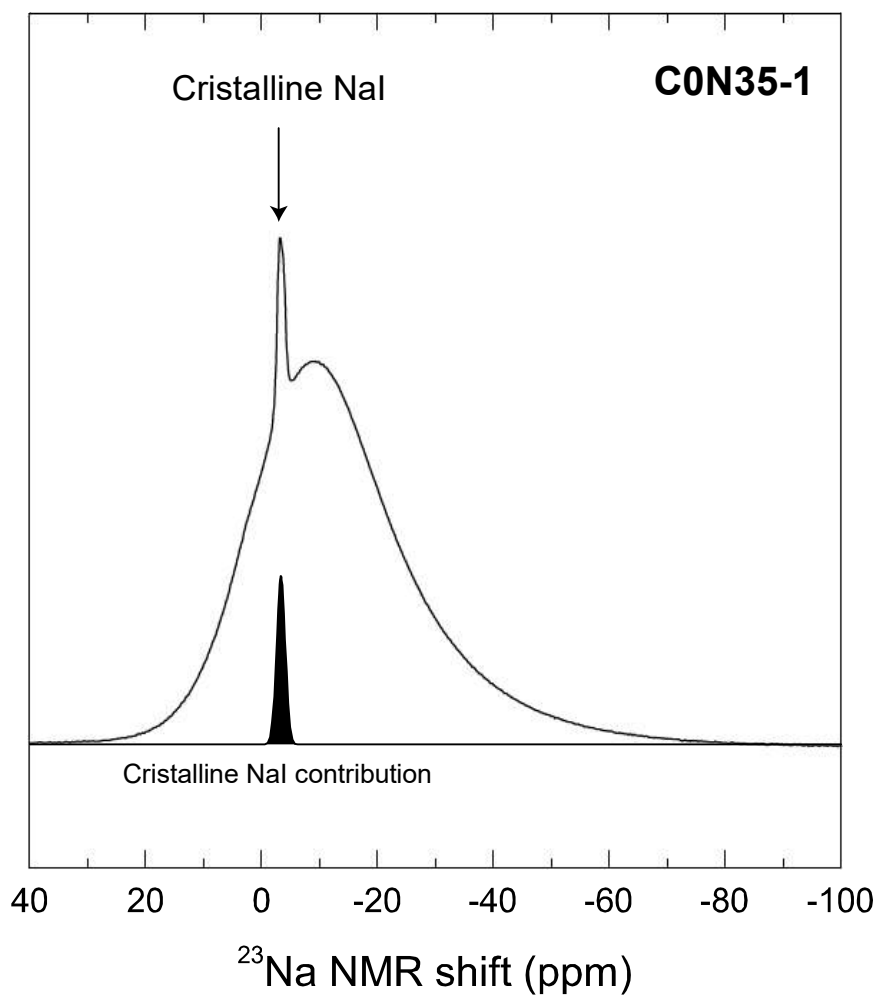
# Annexes

## Annexe 1 – Cristallisation de cristobalite dans les échantillons TY



Les spectres Raman des compositions TY (tableau 3.1) montrent des pics pouvant être attribués à de la cristobalite.

## Annexe 2 – Phase cristalline de NaI dans l'échantillon C0N35-1

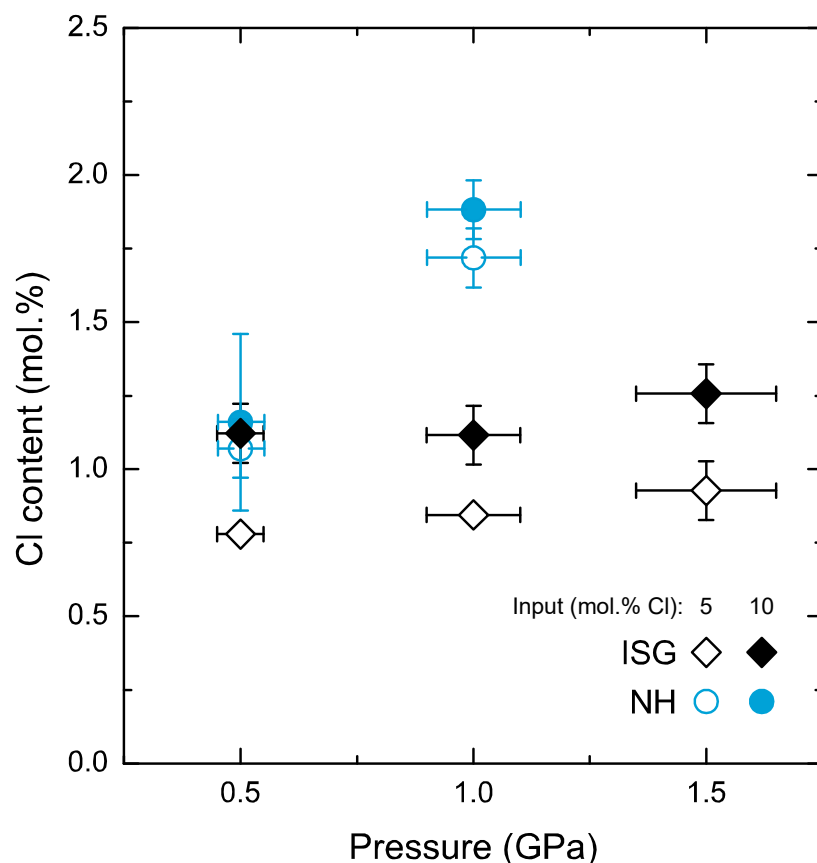


Le spectre RMN du  $^{23}\text{Na}$  de l'échantillon C0N35-1 (tableau 3.2) présente une contribution cristalline à -3ppm pouvant être attribuée à du NaI.

### Annexe 3 – Expériences de solubilité du Chlore dans les simulants de verres nucléaires simplifiés ISG et NH

Le  $^{36}\text{Cl}$  est un radionucléide dont la demi-vie est de 300 000 ans (Endt & Van der Leun 1973). Il est produit par activation du chlore stable contenu dans le combustible (Ojovan 2005, Donald et al. 2010). Dans les effluents liquides, il est associé à du chlore stable issu du retraitement pyrochimique du plutonium (Metcalf & Donald 2004, Tomilin et al. 2007, Vance et al. 2012, Tan 2015, Tan & Hand 2018, Zhao et al. 2019). Le chlore est peu soluble dans les verres silicatés, et dans les verres de conditionnement des déchets nucléaires classiques (Marra et al. 1994, Hrma 2010, McKeown et al. 2011). Des verres du système  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MO}$  pourraient permettre d'incorporer le chlore sans utiliser de pression (Tan 2015, Tan & Hand 2018, Zhao et al. 2019). La solubilité du chlore dans ces verres est dépendante de la nature de l'alcalino-terreux chargé (Tan 2015, Tan & Hand 2018, Zhao et al. 2019). Zhao et al. 2019 a montré qu'on pouvait incorporer près de 9 wt.% de Cl dans un verre du système  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ , 6wt.% si l'alcalino-terreux est le Sr, et 3 wt.% s'il s'agit de barium. Dans ces procédés, le Cl est chargé sous forme de sel d'alcalino-terreux. La limite de ce procédé est d'une part une forte évaporation du chlore, et d'autre part la faible performance de ces verres face à l'altération.

Quelques expériences exploratoires ont été menées pour déterminer la solubilité du chlore dans les verres ISG et NH à haute pression :



Pour ces expériences, le chlore fut chargé sous forme de  $\text{PdCl}_2$ . Ce produit présente l'avantage de conserver la stœchiométrie du verre de départ, et d'éviter de charger de l'eau dans la capsule. Le  $\text{PdCl}_2$  est chargé en fond de capsule, de manière à éviter d'avoir du Pd dans le verre lors de la fusion (les platinoïdes étant problématiques pour la spectroscopie RMN, et ils sont immiscibles dans les verres, voir Dalou et al. 2015). Le Pd se dissociant du  $\text{Cl}_2$  à  $350^\circ\text{C}$ , une étape de chauffe d'une heure à  $400^\circ\text{C}$  fut ajoutée au profil de chauffe des expériences haute pression, pour d'homogénéiser le  $\text{Cl}_2$  dans la capsule avant la fusion.

La solubilité du chlore dans les verres ISG et NH est du même ordre de grandeur que pour l'iode. Ceci pourrait être dû au fait que le chlore s'incorpore dans les mêmes environnements que l'iode dans le réseau, c'est-à-dire au voisinage du sodium et du calcium (McKeown et al. 2011). Sous sa forme  $\text{Cl}^-$ , le rayon ionique du chlore est du même ordre de grandeur que l'iode ( $\sim 181$  pm), ce qui pourrait limiter la solubilité du chlore à des valeurs similaires à celles de l'iode. On peut s'attendre à voir des modifications structurales similaires à celles qui sont provoquées par l'iode : Augmentation du N4 pour NH, et baisse du N4 pour ISG. Ces expériences sont pour l'instant exploratoires, et leur nombre insuffisant pour vérifier ces hypothèses.

**Annexe 4 – Quantification of boron in aluminoborosilicate glasses using Raman and  $^{11}\text{B}$  NMR, publication dans Journal of non-crystalline solids**



## Quantification of boron in aluminoborosilicate glasses using Raman and $^{11}\text{B}$ NMR



Valentin Jolivet<sup>a,\*</sup>, Léna Jossé<sup>a</sup>, Marion Rivoal<sup>a</sup>, Michael Paris<sup>b</sup>, Yann Morizet<sup>a</sup>, La Carole<sup>a</sup>, Tomo Suzuki-Muresan<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Planétologie et Géodynamique (LPG) UMR 6112 CNRS, Université de Nantes, Nantes Atlantique Universités, 2 rue de la Houssinière, 44322 Nantes, France.

<sup>b</sup> Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), Université de Nantes, UMR CNRS 6502, 2 rue de la Houssinière, BP32229, 44322 Nantes Cedex 3, France

<sup>c</sup> SUBATECH (IMT Atlantique, CNRS/IN2P3), Université de Nantes, BP 20722, 44307 Nantes Cedex 3, France

### ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Raman spectroscopy  
 $^{11}\text{B}$  Nuclear magnetic resonance  
Borosilicate glasses

### ABSTRACT

Bulk methods and  $^{11}\text{B}$  Nuclear Magnetic Resonance were used to propose a calibration curve to determine the total  $\text{B}_2\text{O}_3$  and the boron speciation using the non-destructive and the non-quantitative nature of Raman spectroscopy. The calibration was established from the analyses of 21 aluminoborosilicate glasses synthesised at 1 atm. and 1150 °C and an additional standard aluminoborosilicate glass. The studied glasses have composition in the  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$  system with total  $\text{B}_2\text{O}_3$  from 4.7 to 46.6 mol%.

Raman spectra exhibit signatures in the 800–1200 and 1200–1600  $\text{cm}^{-1}$  region corresponding to the symmetric stretches of silicate (HF) and borate networks ( $\text{B}-\text{O}^-$ ), respectively. The integrated area ratio ( $\text{AB}-\text{O}^-/\text{AHF}$ ) is correlated to the total mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$ . The mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$  data are reproduced within 15% from the Raman spectra.

Boron speciation from  $^{11}\text{B}$  NMR is correlated to the  $\text{AB}-\text{O}^-/\text{AHF}$  determined by Raman; however, the mol.%  $\text{BO}_4$  appears also dependent on the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content. We derived a multiple linear regression estimating the mol.%  $\text{BO}_4$  as a function of  $\text{AB}-\text{O}^-/\text{AHF}$  and mol.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Results are valid for the investigated glasses and additional work is needed to better constrain the speciation model.

### 1. Introduction

Aluminoborosilicate glasses are ubiquitous material used in industrial processes. In particular, they serve as a matrix for immobilizing high level radioactive nuclear waste; they are also used as optical materials and glass fibers [1–6]. The structure of borosilicate glasses has been widely studied since decades using various techniques such as Solid State Nuclear Magnetic Resonance e.g. [1,7–12] and Raman e.g. [3,6,13–16] spectroscopies. The main objective is to provide a clear unambiguous picture of the molecular structure and the relationship between the atomic scale and the observed physical properties. Most of the available investigations using Raman spectroscopy have provided qualitative results on the speciation of the borate and silicate networks and relationship to network modifying cation but quantitative approaches are more difficult to obtain. For Raman spectroscopy, the lack of quantitative investigations is inherent to the initially non-quantitative aspect of the Raman spectroscopy ([19] and references therein).

Furthermore, the combined approaches using both Raman and NMR spectroscopies in a quantitative way are not very common.

Borosilicate glasses exhibit an immiscibility field indicative of the mixing non-ideality between silicate and borate networks [9,20–23]; however, outside this field there is a complete mixing between borate and silicate networks. Boron in glass plays a complex role in the structure of borosilicate glass. The first level of knowledge is that boron forms two distinct structural units: planar 3-coordinated boron  $\text{BO}_3$  and tetrahedral 4-coordinated boron  $\text{BO}_4$  as identified by  $^{11}\text{B}$  NMR results [9,10,24–27]. Early study by Dell et al. [8] showed that the proportion of each species is dependent on the glass major element composition. There is currently a consensus relating the distribution of  $\text{BO}_3$  and  $\text{BO}_4$  units (expressed as the  $N_4$  value corresponding to the proportion of  $\text{BO}_4$  units) as a function of chemical composition. The  $N_4$  value is positively correlated to the R ratio corresponding to the mol.%  $\text{Na}_2\text{O}/\text{mol}\% \text{B}_2\text{O}_3$  ratio e.g. [8,9,12]. In sodium borosilicate glasses, this relationship is explained by the role of  $\text{Na}^+$  cations acting as charge balancing cation

\* Corresponding author at: Laboratoire de Planétologie et Géodynamique (LPG), UMR-CNRS 6112, Université de Nantes, 2 rue de la Houssinière, 44322 Nantes Cedex, France.

E-mail address: [valentin.jolivet1@etu.univ-nantes.fr](mailto:valentin.jolivet1@etu.univ-nantes.fr) (V. Jolivet).

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.12.038>

Received 5 October 2018; Received in revised form 18 December 2018; Accepted 20 December 2018

Available online 21 February 2019

0022-3093/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.



**Table 1**  
Major element composition of the synthesised borosilicate glasses.

	ISC <sup>a</sup>	ISGV	ISG-Si	BFS	BFS-Si	BFS-B1	BFS-B2	BASN1	BASN2	BASN3	BASN4
<b>Theoretical composition</b>											
SiO <sub>2</sub>	61.2	66.1	37.8	42.9	32.7	34.7	39.3	33.9	64.8	59.9	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.9	3.8	9.6	9.5	9.6	9.6	9.6	9.9	10.0	9.6	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.0	11.6	18.7	13.9	23.5	21.5	29.1	34.2	4.7	9.4	
CaO	5.7	5.7	26.6	26.4	26.8	26.7	26.8	26.7	26.7	26.7	
Na <sub>2</sub> O	12.6	12.8	7.3	7.3	7.4	7.4	7.4	21.8	21.9	21.0	21.1
<b>Composition from SEM EDS</b>											
SiO <sub>2</sub>	61.1 ± 1.3	38.3 ± 0.9	44.8 ± 0.0	34.0 ± 0.3	33.2 ± 0.6	34.0 ± 0.3	33.2 ± 0.6	39.6 ± 0.4	34.7 ± 1.2	64.6 ± 3.6	62.8 ± 1.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.8	3.7 ± 0.2	9.6 ± 0.3	9.2 ± 0.1	8.9 ± 0.0	10.0 ± 0.6	10.0 ± 0.6	10.5 ± 0.3	10.6 ± 0.4	11.1 ± 2.6	10.5 ± 1.1
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.0	17.9 ± 0.2	17.7 ± 0.2	12.0 ± 1.0	22.9 ± 0.1	22.4 ± 3.3	22.4 ± 3.3	29.3 ± 2.4	32.3 ± 1.7	1.4 ± 0.9	5.6 ± 1.0
CaO	5.7	5.4 ± 0.6	27.5 ± 0.6	26.9 ± 0.1	27.8 ± 2.9	27.7 ± 0.5	27.8 ± 2.9	20.6 ± 0.3	22.4 ± 0.5	22.9 ± 1.0	21.1 ± 0.6
Na <sub>2</sub> O	12.6	11.9 ± 1.1	6.9 ± 1.2	7.0 ± 1.2	6.4 ± 0.2	6.8 ± 0.6	6.8 ± 0.6	100	100	100	100
Total	98.3	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
<b>Composition from ICP-OES</b>											
SiO <sub>2</sub>	61.7 ± 0.1	70 ± 0.1	45.9 ± 0.3	36.8 ± 0.2	37.1 ± 0.2	36.8 ± 0.2	37.1 ± 0.2	42.7 ± 0.1	29.6 ± 0.1	68.4 ± 0.4	63.9 ± 0.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.0 ± 0.2	3.8 ± 0.1	8.8 ± 0.1	9.1 ± 0.3	8.9 ± 0.1	9.7 ± 0.1	9.7 ± 0.1	7.9 ± 0.1	12.8 ± 0.0	9.8 ± 0.1	9.7 ± 0.3
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.5 ± 0.1	11.7 ± 0.1	14.4 ± 0.2	23.0 ± 0.1	21.5 ± 0.2	21.5 ± 0.2	21.5 ± 0.2	33.0 ± 0.1	32.4 ± 0.3	4.8 ± 0.1	9.6 ± 0.2
CaO	5.7 ± 0.0	4.4 ± 0.0	24.9 ± 0.1	25.4 ± 0.0	25.4 ± 0.0	25.6 ± 0.1	25.6 ± 0.1	12.3	14.1	17.0	16.9
Na <sub>2</sub> O	10.4	10.1	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	12.3	14.1	17.0	16.9
Total	100	100	100	100	100	100	100	95.9	88.9	100	100.1
R <sup>b</sup>	0.79	1.10	0.39	0.53	0.31	0.34	0.34	0.75	0.64	4.47	2.24
R <sup>b</sup>	0.55	0.77	-0.12	-0.16	-0.10	-0.10	-0.10	0.41	0.35	2.44	1.22
R <sup>max</sup>	0.74	0.86	0.63	0.69	0.59	0.60	0.60	0.58	0.56	1.37	0.90
K <sup>b</sup>	3.77	5.68	2.03	3.09	1.39	1.61	1.61	1.35	0.99	13.91	6.37
<b>Composition from ICP-OES</b>											
SiO <sub>2</sub>	43.0 ± 0.7	33.2 ± 0.4	42.5 ± 1.2	49.6 ± 3.9	50.9 ± 1.8	45.4 ± 1.6	57.1 ± 1.2	59.2 ± 1.6	64.6 ± 1.0	34.2 ± 0.4	49.0 ± 0.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.4 ± 0.4	3.0 ± 0.3	3.1 ± 0.3	3.1 ± 0.3	3.0 ± 0.2	3.0 ± 0.2	4.9 ± 0.3	6.4 ± 0.2	5.7 ± 0.5	3.8 ± 0.1	3.8 ± 0.1
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.5 ± 0.7	49.7 ± 2.0	34.5 ± 3.9	30.8 ± 1.5	30.8 ± 1.5	30.8 ± 1.5	20.5 ± 1.6	13.7 ± 0.7	8.4 ± 3.2	39.5 ± 1.0	33.6 ± 1.1
CaO	8.1 ± 0.1	17.1 ± 1.1	12.8 ± 1.6	12.4 ± 1.1	10.5 ± 0.5	10.1 ± 0.3	10.1 ± 0.3	11.1 ± 3.9	8.1 ± 0.4	13.1 ± 2.4	17.4 ± 0.3
Na <sub>2</sub> O	22.9 ± 0.5	16.4 ± 3.9	100	100	100	100	100	19.7 ± 0.2	13.1 ± 2.4	22.5 ± 1.2	100
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
<b>Composition from ICP-OES</b>											
SiO <sub>2</sub>	43.1 ± 0.1	34.1 ± 0.2	40.2 ± 0.1	46.6 ± 0.6	51.0 ± 0.7	52.7 ± 0.7	56.5 ± 0.2	64.5 ± 0.1	65.5 ± 0.2	34.2 ± 0.4	49.0 ± 0.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.5 ± 0.9	3.2 ± 0.7	3.2 ± 0.7	3.2 ± 0.7	3.2 ± 0.8	3.2 ± 0.8	4.9 ± 0.5	5.4 ± 0.7	5.9 ± 0.8	3.8 ± 0.1	3.8 ± 0.1
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.1 ± 0.1	39.8 ± 0.4	34.9 ± 0.2	30.7 ± 0.2	25.2 ± 0.1	25.2 ± 0.1	21.3 ± 0.1	11.5 ± 0.1	6.5 ± 0.1	39.5 ± 1.0	33.6 ± 1.1
CaO	8.0 ± 0.1	20.4 ± 0.3	15.3 ± 0.1	15.2 ± 0.3	9.9 ± 0.1	9.9 ± 0.1	9.8 ± 0.1	18.8 ± 0.2	13.9 ± 0.1	22.5 ± 1.2	17.4 ± 0.3
Na <sub>2</sub> O	24.2 ± 0.2	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

(continued on next page)

Table 1 (continued)

	NH	LJ1	LJ2	LJ3	LJ4	LJ5	LJ6	LJ7	LJ8	LJ2h Al	LJ4b Al free
R <sup>b</sup>	1.29	0.45	0.50	0.42	0.48	0.37	0.45	1.73	2.39	0.50	0.50
R <sup>a,b</sup>	0.78	0.45	0.50	0.34	0.38	0.19	0.23	1.20	1.42	0.45	0.50
R <sub>max</sub> <sup>b</sup>	0.63	0.54	0.56	0.57	0.59	0.61	0.65	0.79	1.12	0.56	0.59
K <sup>c</sup>	2.03	0.70	0.90	1.16	1.49	1.74	2.32	4.62	9.86	0.91	1.47

<sup>a</sup> The ISG glass contains 1.7 mol% ZrO<sub>2</sub>. The ISG serves as a standard glass: the SEM EDS and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from NMR results are calibrated against the composition of the ISG glass.

<sup>b</sup> The R and K values correspond to the ratio mol.% Na<sub>2</sub>O / mol.% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and mol.% SiO<sub>2</sub> / mol.% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectively; and has been calculated from the theoretical composition. The R\* value is also calculated from the theoretical composition and corresponds to the ratio (mol.% Na<sub>2</sub>O – mol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) / mol.% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. This value takes into account the presence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> that necessitates the presence of Na<sup>+</sup> for charge compensation to form AlO<sub>4</sub><sup>5-</sup> units. The R<sub>max</sub> is defined as 0.5 + 1/16K according to Dell et al. [8].

for BO<sub>4</sub> units that have an excess negative charge. At low Na<sub>2</sub>O content, boron will be found in BO<sub>3</sub> configuration for insuring electrical neutrality because of the deficit in positive charge brought by Na<sup>+</sup> to charge balance BO<sub>4</sub> units [3,8].

However, in detail spectroscopic studies on the borosilicate glass structure have shown that the picture appears a little more complicated than the simple distribution in two individual boron species. <sup>11</sup>B MAS NMR investigations showed that within each boron species (BO<sub>3</sub> and BO<sub>4</sub>), several molecular environments could be identified depending 1) on the number of surrounding Si atoms and 2) if they are in ring configuration or not [1,7,9,28,29]. Such a complex picture on the boron speciation is also enhanced by the fact that the distribution of each individual species is also dependent on the thermal history of the glass (i.e. quench rate; [4,30,31]). Finally, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in borosilicate glass composition plays a major role in the distribution of BO<sub>3</sub> and BO<sub>4</sub> units. The presence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as AlO<sub>4</sub><sup>5-</sup> units requires negative charge compensation by available Na<sup>+</sup> cations [10]. Therefore, the abundance of BO<sub>4</sub> will be conditioned by the Na<sup>+</sup> remaining after the compensation of AlO<sub>4</sub><sup>5-</sup> units.

Vibrational Raman spectroscopy has also been intensively used to investigate the boron speciation in borosilicate glasses. Interpretations are rather complex because of the several types of vibrations observed (e.g. breathing, stretching), the different boron molecular configurations (e.g. ring or non-ring), and the superimposition onto silicate network units in the spectra e.g. [2,3,6,13,18,32–34]. Yadav and Singh [6] in their review report the different Raman vibrational signatures observed in borosilicate glasses; Manara et al. [3] also provide a full description of the boron-related vibrations in borosilicate glasses based on previous studies. Several vibrations are located in the low frequency region of the Raman spectrum (< 1000 cm<sup>-1</sup>). For example, breathing vibration of danburite rings (two BO<sub>4</sub> units and two SiO<sub>4</sub> units) are located at ~630 cm<sup>-1</sup>; breathing of reedmergnerite units (BO<sub>4</sub> unit surrounded by SiO<sub>4</sub> units) is located at ~586 cm<sup>-1</sup>; and breathing of diborate and boroxol rings identified at ~770 and ~808 cm<sup>-1</sup>. Because these Raman vibrations are superimposed with the vibrations of the silicate network units; it is difficult to qualitatively investigate this spectral region. Additional vibrations are also observed for boron species in the 1200–1700 cm<sup>-1</sup> spectral region. These vibrations are assigned to the stretching of chain-type metaborate molecular groups (B–O stretching in BO<sub>3</sub>, [3,14,29,33,35,36]). One strong advantage in studying this region is that it is clearly distinct from other vibrations in particular those attributed to the silicate network for which the stretching vibrations are observed in the 800–1200 cm<sup>-1</sup> region [37–44] and represent a combination of several individual units (i.e. Q<sup>n</sup> species where n represents the number of bridging oxygen ranging from 0 to 4 in a tetrahedral unit). The Raman shift and the proportion of each Q<sup>n</sup> species in silicate glasses have been widely investigated; it has been observed that with increasing number of bridging oxygen there is an increase in the Raman shift up to ~1100–1200 cm<sup>-1</sup> [42,45,46].

Raman spectroscopy has been widely used in a qualitative way but quantitative studies are not common. However, there has been a great deal of effort recently so to use Raman spectroscopy in a quantitative way from external calibration. In particular, Raman spectroscopy has been successfully used for determining in silicate glasses the H<sub>2</sub>O content [47–51], the CO<sub>2</sub> content [52], and the sulfur content [53].

Boron is a light element and as a result is difficult to quantify in borosilicate glasses using standard techniques even with reliable standards: Electron Probe Micro-Analyses, Scanning Electron Microscope equipped with Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). Boron in borosilicate glasses is readily extracted using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP OES; [7,54]); however, this method is destructive, requires a non-negligible quantity of material and requires a substantial preparation of the sample. These aspects represent a strong limitation especially when studying isotopically enriched samples for NMR purpose. Up to now, Raman spectroscopy has never been used to quantify boron or borate network.

In the present work, we have studied a series of borosilicate glasses synthesised at ambient pressure and high temperature. Glasses were studied using Raman and  $^{11}\text{B}$  MAS NMR spectroscopies. We propose a calibration of the boron content in glasses using Raman spectroscopy. We also used the combined Raman and  $^{11}\text{B}$  MAS NMR results to produce a calibration of the boron speciation as a function of boron content. This calibration appears dependent on the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content; with mol.%  $\text{BO}_4$  decreasing with increasing mol.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## 2. Experimental and analytical methods

### 2.1. Borosilicate glass synthesis

The aluminoborosilicate glass compositions investigated are reported in Table 1. The 22 aluminoborosilicate glasses are synthesised in the systems  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ . The ISG glass (International Simple Glass), an inactive aluminoborosilicate glass, also contains small amount of  $\text{ZrO}_2$  (1.7 mol%). Several compositions do not have CaO and/or  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Four series of glass were considered (see Table 1): BFS series based on the blast furnace slag from Shimoda et al. [55]; BASN series synthetic compositions in the  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system; and the ISG series based on the ISG glass standard defined in Gin et al. [56]. We additionally synthesised another series of glasses (LJ) to cover a wider range of  $\text{B}_2\text{O}_3$  content. We investigated a large range of  $\text{B}_2\text{O}_3$  concentration: from 4.7 to 46.6 mol% in BASN3 and LJ1, respectively. In a similar way, the range of  $\text{SiO}_2$  content studied is large from 32.4 to 66.1 mol% in LJ1 and ISG–Si, respectively. The range of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is also variable ranging from 0 to 10 mol% in LJ1 and BASN2 for example.

In the investigated compositions the  $R = [\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$  and  $K = [\text{SiO}_2]/[\text{B}_2\text{O}_3]$  ratios, often employed as the composition-related structural parameters in borosilicate glasses [3,6,8,12,27], vary from 0.31 to 4.47 and 0.7 to 13.79, respectively (see Table 1). Most of the considered glass compositions have R value close to 0.5, which represents a frontier from the structural point of view [8,57]. For aluminoborosilicate glasses,  $R^*$  value is used instead of R [10];  $R^*$  takes into account the presence of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in the glass composition such as  $R^* = [\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{B}_2\text{O}_3]$  and is provided in Table 1. The  $R^*$  traduces the requirement to charge compensate  $\text{AlO}_4^{5-}$  first with available  $\text{Na}^+$  cations before forming  $\text{BO}_4$  units [10]. The  $R_{\text{max}}$  defined by Dell et al. [8] is also reported in Table 1 and represents the limit above which the excess  $\text{Na}^+$  cations will induce formation of non-bridging oxygens on the silicate network. Most of the studied glasses have  $R^*$  below this limit implying that  $\text{Na}^+$  cation will only play the role of charge compensating cations for  $\text{AlO}_4^{5-}$  followed by  $\text{BO}_4$  charge compensating role.

Except for ISG, glasses were prepared from a mixture of spec pure oxides ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), carbonates ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) and  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Powder mixtures were prepared in an agate mortar and carefully ground for 20 min to homogenise the powder. Powder mixtures were placed in a Pt crucible and held at  $900^\circ\text{C}$  in a box furnace for several hours for decarbonation. The temperature was then raised to  $1150^\circ\text{C}$  for one hour for subsequent melting. The quench was done by dropping the Pt crucible in water ( $\sim 150^\circ\text{C}/\text{s}$  for the quench rate). The recovered glass are free of crystals and clear.

The ISG glass studied here is a standard aluminoborosilicate glass used as a reference glass of nuclear interest [54,56,58] and made from industrial process [56]. A batch of several grams of the ISG glass were obtained to conduct our study. However, a composition similar to ISG (ISGV) has also been synthesised using the method described above. The ISG composition is known with high precision (see Table 1) with  $\text{B}_2\text{O}_3 = 16.0$ ,  $\text{SiO}_2 = 60.2$  and  $\text{Na}_2\text{O} = 12.6$  mol%. Because the ISG sample is a standard reference, it has been used as an anchoring point to establish our calibration for  $\text{B}_2\text{O}_3$  content using Raman and  $^{11}\text{B}$  NMR spectroscopies. Moreover, this standard reference will also be used to spot on any deviation in the measured  $\text{B}_2\text{O}_3$  content from bulk analytical methods (ICP OES and SEM EDS). All the theoretical studied

compositions are reported in Table 1, along with the measured glass compositions with the different analytical methods.

### 2.2. Major element quantification with Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM EDS) and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP OES)

Glass chips were embedded in epoxy resin and we used a Scanning Electron Microscope JEOL JSM 5800LV equipped with a SDD SAMx dispersive spectrometer (SEM EDS) to characterize our glass samples for major elements chemical composition. Analytical conditions were 15 kV for voltage and 0.5 nA for current. An ISG glass chip was embedded on each epoxy resin plug to serve as a standard material. Prior and after the analysis of a glass sample we analysed the reference ISG glass. Acquisitions were conducted on a  $20\ \mu\text{m}$  spot size in order to avoid alkalis (Na) loss under the electron beam. We performed 5 scans of 60 s for each sample. The standards used for the different oxides are  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , wollastonite for  $\text{SiO}_2$ , CaO; and NaCl for  $\text{Na}_2\text{O}$ . The uncertainty of the measurements is within 2% in relative to the value for the major elements except for  $\text{B}_2\text{O}_3$ . The EDS results were then corrected in accordance to the ISG standard glass composition (see Table 1). Although, we used  $\text{B}_2\text{O}_3$  as a standard to quantify the  $\text{B}_2\text{O}_3$  in our glasses, boron is not efficiently quantified using the EDS method mainly because the X-ray line for boron is absorbed by the beryllium windows and also because of the requested power for analysing boron that is different from the one needed for the other elements. Hence, there is a need for an alternative method to reliably quantify  $\text{B}_2\text{O}_3$  in borosilicate glasses. Furthermore, considering the lower reliability in the determination of the mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$  using the EDS method, the possible error on the mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$  is probably larger. We report in Table 1 the measured mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$  along with derived standard deviation calculated on the replicated measurements. Error on  $\text{B}_2\text{O}_3$  values is variable and can be as high as 15% in relative to the value (BFS-B2). LJ8 is particular with an error of  $\sim 40\%$  in relative to the value of  $\text{B}_2\text{O}_3$ . This large error is related to the EDS measurement as it is not visible in the ICP OES; however, we do not preclude from a possible heterogeneity in the glass composition.

The quantification of the  $\text{B}_2\text{O}_3$  was also carried out using ICP OES with a Thermo-Fischer iCAP 6300 ICP-OES. The glass samples were crushed; a mass of 50 mg for each sample has been dissolved with hydrofluoric (1.5 ml, 48 mol%) and nitric acid (1 ml, 65 mol%) at  $110^\circ\text{C}$  for 48 h for samples. Possible fluorides precipitates and residual hydrofluoric acid were dissolved and neutralized using beryllium sulfate (8 ml, 50 mol%) solution. We used ultrasonic bath to complete the full dissolution of the sample. Recovered solutions were then diluted to 125 ml in ultra-pure water.

We prepared two solutions in which we dissolved the ISG glass reference sample and two blank solutions (i.e. using the same chemical reactants). The latter was used to evaluate the possible contamination from the experimental protocol. We also used external calibration solutions with known concentrations of individual element, diluted with nitric acid (1 mol%) and beryllium sulfate (50 mol%). We used standard solutions with elemental concentrations covering the range of elemental concentrations of the studied glass compositions. The internal standard was a cobalt solution to minimize non-spectral interferences and instrumental drift. The precision obtained on the major element concentrations is on the order of 0.2 mol%.

A comparison between theoretical composition and the results obtained from the bulk methods (and  $^{11}\text{B}$  NMR) is shown in Fig. 1. The 1:1 line is reported. It can be observed that results obtained from the ICP OES provide results that are more consistent with the theoretical composition. At  $\text{B}_2\text{O}_3$  below 15 mol%, the results obtained from SEM EDS are in most of the case lower than theoretical  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Although, the ICP OES method is destructive, it provides better results for the quantification of  $\text{B}_2\text{O}_3$  in glasses than SEM EDS.

### 2.3. Micro-Raman spectroscopy

The Raman spectra were acquired using a Jobin-Yvon Labram® HR800 Evolution spectrometer equipped with a 1200 grooves/mm grating. The spectral resolution with this configuration is  $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ ; improving the spectral resolution is unnecessary in the study of glass matrix owing to the broad Raman signatures (several hundreds of  $\text{cm}^{-1}$ ) inherent to the molecular structure of glass. The Raman excitation was applied using a solid-state 532 nm wavelength laser and an output power set to 100 mW. We performed the analyses using a  $50\times$  Olympus long working distance objective. The covered spectral range was between 200 and  $1700 \text{ cm}^{-1}$  in order to cover the symmetric stretch for silicate network ( $850\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$ ) and metaborate stretching ( $1200\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ ). The spectral frequency position was measured with the emission lines of Ne- and Hg-lamps. The acquisition depth was optimized to obtain the highest Raman signal [48–52] and using the spectral autofocus function in Labspec 6©. The acquisition time on a given sample was typically between 20 and 60 s and 6 scans were accumulated. At least 4 spectra were acquired for each sample in order to determine if the glass sample is homogeneous. The Raman spectra were treated (i.e. background subtraction) using the Labspec 6© software package. The spectra are background subtracted using a third-order polynomial function anchored in no-band areas:  $\sim 200$ , 850, 1200 and  $1600 \text{ cm}^{-1}$ . Raman spectra were acquired at room temperature and no correction for the dependence of the scattered intensity on temperature and frequency [59].

### 2.4. $^{11}\text{B}$ Solid state Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy

$^{11}\text{B}$  Solid State NMR spectroscopy was carried out on a Bruker Avance III 500 MHz spectrometer using a 2.5 mm MAS probe. The  $^{11}\text{B}$  MAS spectra were acquired with a single pulse excitation of  $\pi/10$  with a radiofrequency field strength of 11 kHz. The MAS frequencies were set to 30 kHz and the pulse repetition time to 10 s. Spectra were referenced against 1 M boric acid solution at 19.6 ppm.

The  $^{11}\text{B}$  spectra were processed prior to spectral decompositions. First, the probe background was removed from the glass spectra by subtracting an experimental spectrum of an empty rotor acquired with the same experimental conditions. Then, the contribution of satellite transitions to the central band of the spectrum was removed according to the procedure described by Angeli et al. [1]: the first spinning sideband was removed by subtracting from the spectrum the same spectrum shifted by the MAS frequency (measured on the spectrum itself).

In borosilicate glasses used for nuclear waste immobilization, decompositions of  $^{11}\text{B}$  MAS NMR spectra are usually performed by using two components for  $\text{BO}_3$  groups (in boroxol ring sites or in non-ring sites mixed with silicates units) and two components for  $\text{BO}_4$  groups:  $\text{BO}_4$  (0B,4Si) and  $\text{BO}_4$  (1B,3Si); depending on the number of second-neighbour boron atoms of the central  $\text{BO}_4$  tetrahedron [1,7,9,29,31]. Some of our glass composition exhibit very low K value leading to the possible existence of  $\text{BO}_4$  (2B,2Si) units. Therefore, as the spectral decompositions only aim to determine the relative proportion of tetrahedral and trihedral boron, we have adopted a simplified approach for spectral decompositions. First, the very symmetric (due to small quadrupolar coupling)  $\text{BO}_4$  band is reproduced by using one or two, if needed, Gaussian lines. Then, two lines (with line shape accounting for quadrupolar interaction under MAS condition) were added to reproduce the  $\text{BO}_3$  band. The determined isotropic chemical shifts and the quadrupolar couplings are very close to the widely reported values of literature giving confidence in the relative proportion of tetrahedral and trihedral boron. Spectral decompositions were performed using the DMFit2015 freeware [60].

The absolute quantities of  $\text{B}_2\text{O}_3$  within the samples were determined by comparing the absolute areas of the mass weighted spectra with the one of ISG glass used as standard for calibration of  $^{11}\text{B}$  content (16.0 mol% of  $\text{B}_2\text{O}_3$ ). The obtained mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$  content by  $^{11}\text{B}$  NMR is

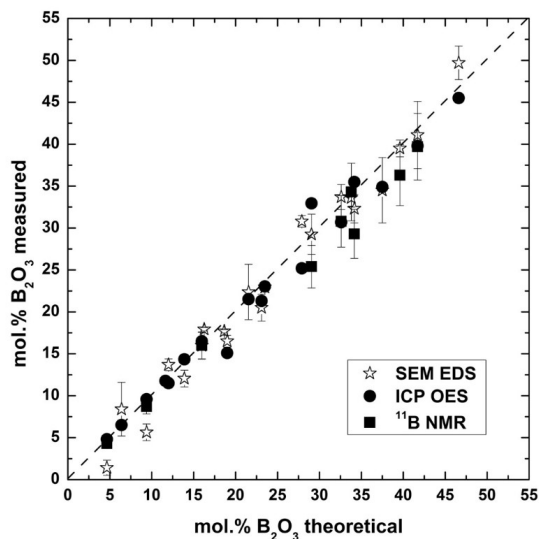


Fig. 1. mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$  measured by SEM EDS, ICP OES and  $^{11}\text{B}$  NMR as a function of mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$  theoretical. The data and error on each point are reported in Table 1. The line 1:1 is also shown for clarity.

in full agreement with the obtained mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$  from SEM EDS and ICP OES (Fig. 1). In the present work, we also determined the mol.%  $\text{BO}_3$  and  $\text{BO}_4$  from the  $^{11}\text{B}$  NMR spectra. These mol.% are calculated on the  $\text{B}_2\text{O}_3$  molar basis of the total determined boron.

## 3. Results

### 3.1. Aluminoborosilicate glasses Raman and $^{11}\text{B}$ NMR spectra

Typical Raman and  $^{11}\text{B}$  NMR spectra for the investigated aluminoborosilicate glasses are shown in Fig. 2. The spectra in Fig. 2 are stacked together with increasing  $\text{B}_2\text{O}_3$  concentrations: 4.7, 9.4, 16.0 and 29.1 mol%  $\text{B}_2\text{O}_3$  for BASN3, BASN4, ISG and BASN1, respectively. The Raman spectra for the whole set of glass can be found in the Supplementary material.

The Raman spectra shown in Fig. 2A can be decomposed into several spectral regions in which the silicate and borate networks exhibit various spectral signatures. The Raman spectra shown in Fig. 2A are in agreement with previous studies on comparable borosilicate glass compositions [2,3,6,61,62]. The main vibrations of the silicate network can be observed in the lowest region between 200 and  $700 \text{ cm}^{-1}$  corresponding to the T-O-T bending vibration [37,42,52,53,63] and between 850 and  $1200 \text{ cm}^{-1}$  corresponding to the stretching vibrations of the  $\text{Q}^n$  species [37,42,45]. In the low frequency region, the borate network gives several vibrations depending on the boron molecular configuration. We indicated in Fig. 2 the different B-related vibrations based on the work of Manara et al. [3]: tetraborate,  $^{14}\text{B}$  in diborate rings,  $^{13}\text{B}$  in boroxol rings located at 630, 780 and  $808 \text{ cm}^{-1}$ , respectively. In all the synthesised glasses there are evidences for tetraborate molecular groups at  $630 \text{ cm}^{-1}$ ,  $^{14}\text{B}$  in diborate rings at  $780 \text{ cm}^{-1}$ . In several spectra (BASN1 and 4), we also observed  $^{13}\text{B}$  in boroxol rings, however, the signal appears weak. However, because of the strong vibrations overlapping between silicate and borate structural units in this region, it is complicated to obtain a reliable quantitative description. Nevertheless, we will show that the quantification method we propose does not need to consider these vibrations and the  $\text{B}_2\text{O}_3$  content (and boron speciation) can be readily extracted without considering

simulating the low frequency region. Instead, considering that the B–O<sup>−</sup> stretching signal (1200–1700 cm<sup>−1</sup>) is located in an area that is free of perturbing vibrations, it could be used in a quantitative manner to determine the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentration in the glass.

In the high frequency region (800–1700 cm<sup>−1</sup>), there are two major contributions, one ascribed to the symmetric stretch of the silicate network between 850 and 1200 cm<sup>−1</sup> [37,45] and one ascribed to the symmetric stretch of the borate network between 1200 and 1650 cm<sup>−1</sup> [2,3,6,36,64]. In detail, the symmetric stretch of the borate network is a combination of several vibrations such as B–O<sup>−</sup> stretching in pyroborates units at 1240 cm<sup>−1</sup> [36] and B–O<sup>−</sup> stretching in chain type borate units [3]. The pronounced asymmetry of this latter contribution indicates that it is a combination of several individual units as inferred in previous works [2,3,7,36]. In Fig. 2A, it appears that this broad Raman stretching signal is a function of the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentration: the signal is weak in BASN4 glass having ~10 mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> whereas the signal is strong in BASN1 glass having ~30 mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

The <sup>11</sup>B NMR spectra in Fig. 2B consist in two different signals: one symmetric signal located at ~0 ppm and one broad signal. The signal at high frequency has been assigned to 3-coordinated trihedral boron in BO<sub>3</sub> whereas the peak at ~0 ppm has been assigned to 4-coordinated tetrahedral boron in BO<sub>4</sub> (e.g. [1,8,9,31,57,58]). Acquired at 11.7 T, the signal for BO<sub>3</sub> and BO<sub>4</sub> are well resolved and overlapping between the species signals is limited allowing a quantitative determination for each species. The signal for trihedral boron is strongly asymmetric inherent to the quadrupolar nature of the <sup>11</sup>B (see Supplementary material).

<sup>11</sup>B NMR spectra in Fig. 2B are scaled on the BO<sub>4</sub> peak to the same height. Considering that the peak area is proportional the concentration of the species; it can be observed that there is an increase in the BO<sub>3</sub> concentration with increasing mol.% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Conversely, it implies that there is a decrease in the BO<sub>4</sub> with increasing mol.% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. This is consistent with previous studies (e.g. [1,8–10,12,31,57,65]). Previous studies also suggested that boron speciation is dependent on the R ratio (see Table 1). In Fig. 2B, the BASN1 spectrum shows the lowest BO<sub>4</sub> fraction and has the lowest R ratio (0.75) whereas the BASN3 spectrum shows the highest BO<sub>4</sub> fraction and the highest R ratio (4.47). We also observe in Fig. 2B that there is a gradual shift in the BO<sub>4</sub> peak maximum towards the lower ppm values going from 0 ppm in BASN1 to ~−2.5 ppm in BASN3. This shift could be related to a change in the different BO<sub>4</sub> structural units as a function of the total B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Previous investigations

[8] identified several BO<sub>4</sub> environments coexisting; changing the proportion of each species could induce a change in the peak maximum. Angeli et al. [1] showed that there is a gradual shift to higher frequency in the BO<sub>4</sub> peak with the increasing number of surrounding Si atoms. For instance, they report a chemical shift value at −1.7 ppm for BO<sub>4</sub> unit surrounded by 4Si whereas they report a chemical shift value of 0 ppm for BO<sub>4</sub> unit surrounded by 1B and 3 Si. The observed change in Fig. 2B reflects that increasing K value (i.e. higher mol.% SiO<sub>2</sub> and lower mol.% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) will favour the BO<sub>4</sub>(4Si,0B) and hence a lower frequency peak position.

### 3.2. Raman species quantification and <sup>11</sup>B NMR spectrum deconvolution

Typical quantification with the Raman spectra for investigated aluminoborosilicate glasses is shown in Fig. 3. The Raman spectrum for ISG glass representing our standard glass is shown in red. We carried out the quantification considering two spectral regions: 800–1250 cm<sup>−1</sup> for the silicate network stretching vibrations and 1200–1600 cm<sup>−1</sup> for the borate stretching vibrations. The quantification of these Raman vibrational regions have been conducted by integrating the area for each region and is the method commonly used for quantifying volatile species dissolved in silicate glasses (e.g. [48–50]). Although more complex methods use spectrum deconvolution; because of overlapping between lines (e.g. [52,53]), in the present case, this approach was not needed as silicate and borate symmetric stretch are not overlapping. Furthermore, the determination of each individual species (i.e. Q<sup>n</sup> species) is beyond the scope of the present work and will not be discussed. However, for ISG glass the line shape of the Raman spectrum in the symmetric stretch of the silicate network is significantly different from the other borosilicate glasses with a prominent signal at ~990 cm<sup>−1</sup>. This strong Raman signal is due to the presence of ZrO<sub>2</sub> (1.7 mol%) in the ISG glass [16,17].

As mentioned previously, the main scientific objective is to provide a simple non-destructive quantitative method for boron to be quantified in aluminoborosilicate glasses. Hence, the most important aspect for the Raman spectra is to constrain the area for each vibrational region with the best possible accuracy. The results of the spectrum integration is reported in Table 2 and expressed as the AB–O<sup>−</sup>/AHF ratios and corresponding to the ratio between the area of the B–O symmetric stretch and area of the high frequency symmetric stretch of the Q<sup>n</sup> species. As

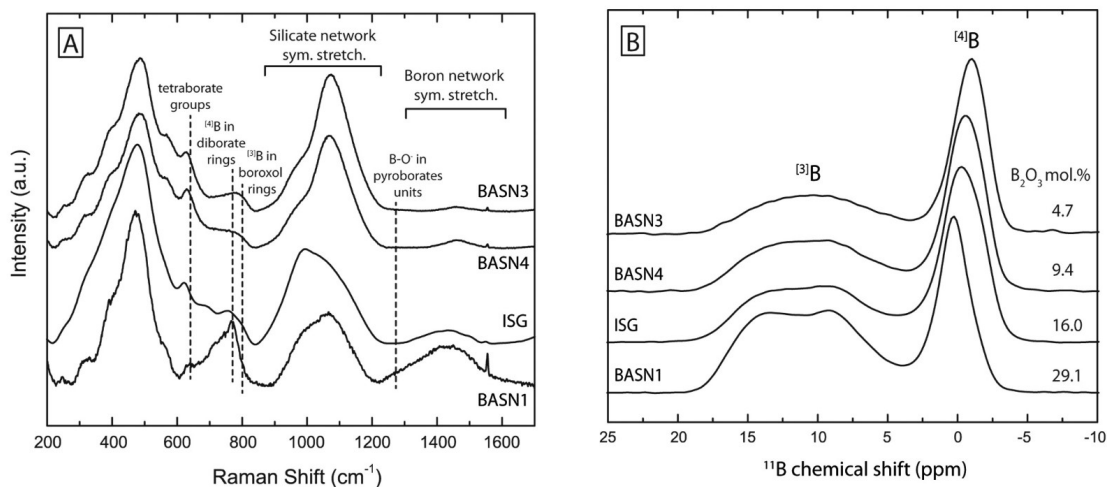


Fig. 2. A) Typical Raman spectra of borosilicate glasses showing the vibration for silicate network and various borate units. B) Typical <sup>11</sup>B NMR spectra showing the distribution in BO<sub>3</sub> and BO<sub>4</sub> units in borosilicate glasses. The total B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in mol.% is also given (see Table 1).

suspected (see Table 2), the  $AB-O^-/AHF$  ratio increases in value with increasing  $B_2O_3$  content. For instance, as shown in Fig. 3, for LJ3 (37.5 mol%  $B_2O_3$ ) the  $AB-O^-/AHF = 0.720$  whereas for BASN3 (4.7 mol%  $B_2O_3$ ) the  $AB-O^-/AHF = 0.026$ .

The deconvolution of the  $^{11}B$  MAS NMR is complicated owing to the broad non-Gaussian line shape for the  $BO_3$  molecular groups in the 2 to 17 ppm chemical shift region. We show typical deconvolution of the  $^{11}B$  MAS NMR spectra in Fig. 4, the results of the simulations are provided in Table 2 and Supplementary material. In a similar way to Raman, the objective is not to identify different configurational environment within each boron species (i.e.  $^{13}B$  and  $^{14}B$ ) but to decipher the proportion of boron present in three and four coordination and to extract the total boron from NMR. Although, such an approach has been extensively done (e.g. [1,7,9,11,25,28,66,67]); the combination between quantitative Raman and quantitative  $^{11}B$  MAS NMR has not been sufficiently addressed. The  $^{11}B$  MAS NMR spectra can be used to determine the relative proportion of  $^{13}B$  and  $^{14}B$ .

We reported the  $N_4$  along to the deconvolution in Fig. 4. As inferred earlier, there is a change in the  $N_4$  (i.e. relative proportion of  $BO_4$ ) value as a function of the mol.%  $B_2O_3$ . For instance, BASN3 with 4.7 mol%  $B_2O_3$ , the derived  $N_4$  value is 0.52 whereas for BASN1 with 33.0 mol%  $B_2O_3$ , the derived  $N_4$  value is 0.31. This result appears in agreement with previous published results [1,11,68]. The  $N_4$  is also correlated to the  $R^*$  value with an increase in  $N_4$  with increasing  $R^*$  in agreement with previous studies [8,12]; however, as  $R^*$  reaches high value (2.44 and 1.22 for BASN3 and BASN4, respectively) and exceeds the  $R_{max}$  value, the increase in  $N_4$  is weak. The observed correlation with  $R^*$  has been interpreted from the structural role of  $Na^+$  cation view point.  $Na^+$  will play the role of charge compensator for  $AlO_4$  tetrahedral unit, the excess  $Na^+$  will charge compensate the  $BO_4$  units (i.e. increasing  $Na^+$  will be accompanied by an increase in  $BO_4$ ; [8]). Consequently, considering that  $Na^+$  cations act as a charge compensator for  $BO_4$  and/or  $AlO_4$  unit, the  $N_4$  value is also correlated to the Al content in the glass composition [10].

## 4. Discussion

### 4.1. Quantification of mol.% $B_2O_3$ using Raman spectroscopy

We plotted in Fig. 5 the mol.%  $B_2O_3$  determined by ICP OES (except for ISGV, BFS, LJ2b Al and LJ4b Al free for which SEM EDS values were only available) and by NMR spectroscopy as a function of the  $AB-O^-/AHF$  ratio determined using the Raman spectra. We can observe that the total mol.%  $B_2O_3$  determined from either methods is correlated to the  $AB-O^-/AHF$  ratio. The evolution of the  $AB-O^-/AHF$  ratio is non-linear with respect to the mol.%  $B_2O_3$ . The same non-linear evolution was also identified as a function of R and K ratios (not shown here). In Fig. 5, we used a power function to fit the data and relate the  $AB-O^-/AHF$  with the mol.%  $B_2O_3$ . Previous calibrations using Raman spectroscopy [48–53] mostly reported linear evolution for the Raman signal intensity as a function of the bulk measured parameter; which is inherent to the proportional nature of the Raman signal with the quantity of excited molecules. Our results are in stark contrast with that aspect. Several hypotheses can be proposed to explain the non-linear behaviour in Fig. 5.

The first hypothesis is that some boron species vibrations are not accounted for in the intensity of the Raman signal. We established our calibration using the  $B-O^-$  stretching vibration observed in the 1200–1700  $cm^{-1}$  region; however, it can be seen in Fig. 2 that boron species also exhibit various vibrations outside the considered Raman shift region. It might be possible that some of the not considered Raman peaks ( $< 800 cm^{-1}$ ) could correspond to symmetric stretch vibrations that must be taken into account to obtain a linear correlation. For example, Wang and Cheng [18] propose that the 1200–1600  $cm^{-1}$  to be assigned to  $BO_3$  symmetric stretch whereas  $BO_4$  vibration is located at  $\sim 800 cm^{-1}$ . In the case the 1200–1700  $cm^{-1}$  corresponds only to  $BO_3$

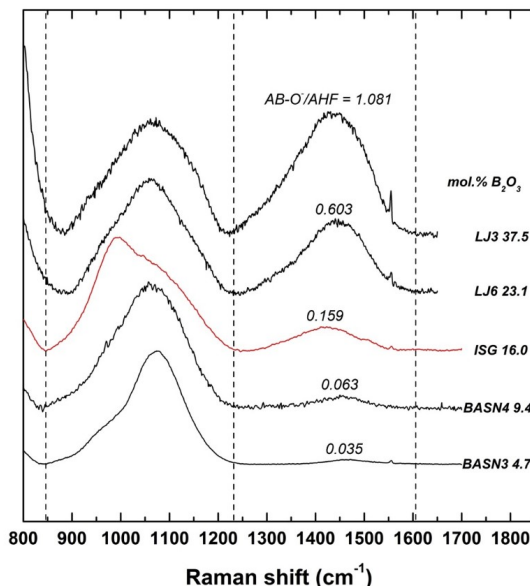


Fig. 3. Raman spectra in the 800–1700  $cm^{-1}$  vibrational region. Spectra are shown in increasing order of  $AB-O^-/AHF$ . The  $AB-O^-/AHF$  is determined from the integrated area of the broad peaks at 1200–1600 and 800–1200  $cm^{-1}$ , respectively. The ISG glass used as standard material sample is shown in red. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

units, hence it would be linearly correlated to the boron speciation measured by  $^{11}B$  NMR but it appears not to be the case (see Fig. 6). The second hypothesis is that there is complex mechanism of mixing between the silicate and the borate networks leading to Raman signals not accounted for. Intermixing between silicate and borate networks has been shown in previous works [9–11]. Such mixing behaviour would induce a non-linear evolution of the Raman signal as a function of total  $B_2O_3$  content. Finally, the alternative is that Raman cross section factor is not constant as a function of major element compositions inducing a non-linear evolution of the  $B-O^-$  Raman signal as a function of mol.%  $B_2O_3$ .

The derived trend is encouraging for determining the mol.%  $B_2O_3$  using Raman spectroscopy. The empirical power function we have derived relates the mol.%  $B_2O_3$  determined by ICP OES, SEM EDS and  $^{11}B$  NMR to the Raman  $AB-O^-/AHF$  ratio, such as:

$$\frac{AB-O^-}{AHF} = 0.0052 \times mol.\% B_2O_3^{1.366} \quad (1)$$

Although, the reported error on each parameter is relatively large ( $0.0052 \pm 0.0017$  and  $1.366 \pm 0.093$ ), the Raman  $AB-O^-/AHF$  ratio is well reproduced ( $r^2 = 0.940$ ) using the measured mol.%  $B_2O_3$ . The deviation between the measured and calculated  $AB-O^-/AHF$  can be quite large (see Table 2); For instance, there are several glasses for which the mol.%  $B_2O_3$  is not correctly reproduced: BASN3, BASN4 or even ISG. For these samples, the derived power function is probably not adequate. Considering the whole dataset, on average the deviation is  $\sim 14\%$  between the measured and the calculated value. Inverting the equation allows the determination of the mol.%  $B_2O_3$  using the  $AB-O^-/AHF$  ratio. Although determining the mol.%  $B_2O_3$  from  $AB-O^-/AHF$  suffers from a low precision, the proposed method using Raman spectroscopy represents an advance as it does not require any sample preparation; it is a quick and non-destructive method.



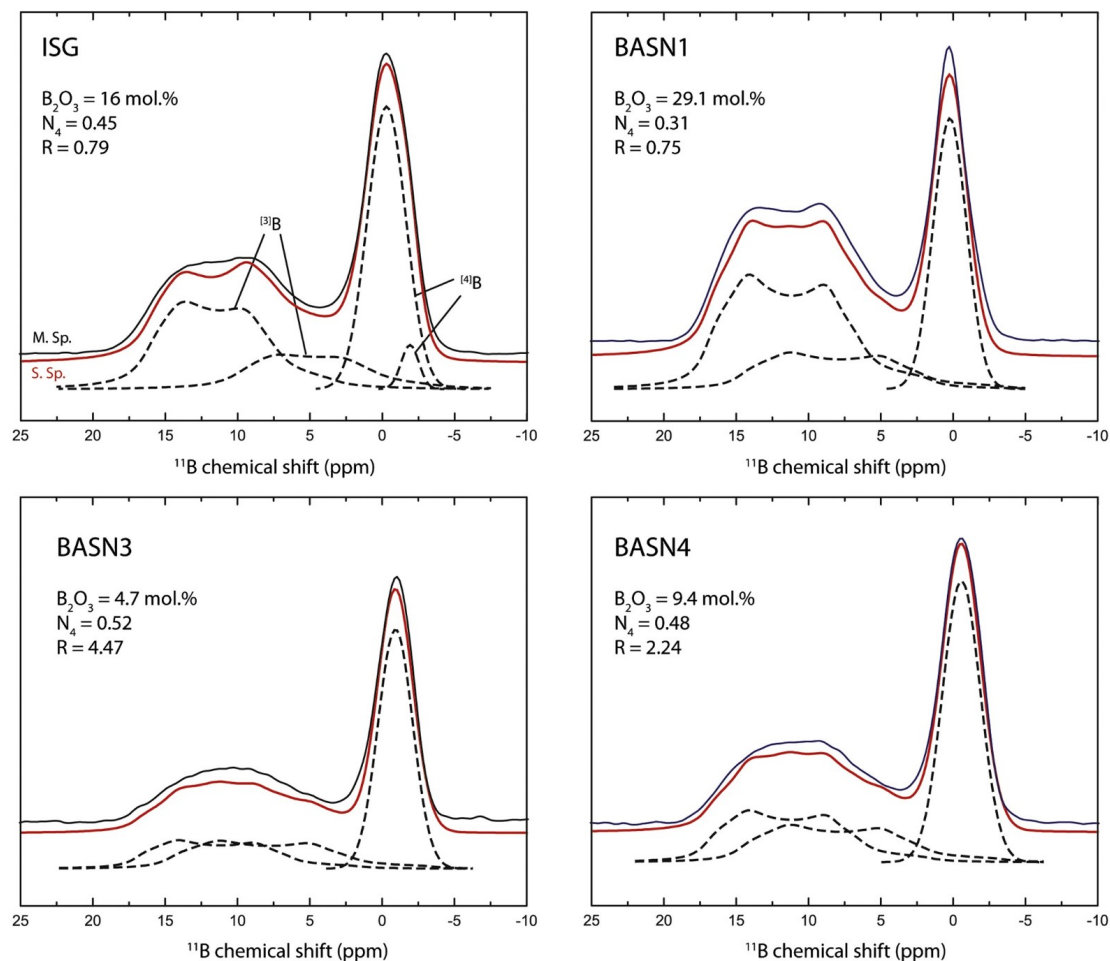


Fig. 4. Typical deconvolution for  $^{11}\text{B}$  NMR spectra. The  $\text{BO}_4$  peak has been deconvoluted by one or two Gaussian lines; the  $\text{BO}_3$  peak is deconvoluted by two non-Gaussian lines. The simulated spectra are reported below the measured spectra. The total  $\text{B}_2\text{O}_3$  in mol.%, the  $N_4$  value and the R ratio are given in each spectrum.

#### 4.2. Relationship between the mol.% $\text{B}_2\text{O}_3$ from Raman spectroscopy and the boron speciation from $^{11}\text{B}$ NMR spectroscopy

We show in Fig. 6A the change in boron speciation ( $\text{BO}_3$  and  $\text{BO}_4$ ) and total  $\text{B}_2\text{O}_3$  as measured from  $^{11}\text{B}$  NMR spectroscopy as a function of the determined  $\text{AB-O}^-/\text{AHF}$  from Raman spectroscopy. As emphasised earlier, we observe that with increasing  $\text{AB-O}^-/\text{AHF}$ , there is an increase in the mol.%  $\text{BO}_3$ . The evolution of the mol.%  $\text{BO}_3$  is almost linear with the increasing  $\text{AB-O}^-/\text{AHF}$  confirming the fact that the vibrational region  $1200\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$  is ascribed to the symmetric stretch of  $\text{BO}_3$  units. It is also consistent with the results of Mendoza et al. [29] who proposed a linear relationship between the Raman band at  $1450 \text{ cm}^{-1}$  and the mol.%  $\text{BO}_3$  units. The change in the mol.%  $\text{BO}_4$  seems hectic: the mol.%  $\text{BO}_4$  starts to increase up to  $\text{AB-O}^-/\text{AHF} \sim 0.15$ ; the mol.%  $\text{BO}_4$  remains almost constant up to  $\text{AB-O}^-/\text{AHF} \sim 0.6$  then increases again. As seen in Fig. 5 and also reported in Fig. 6A, the total mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$  by NMR is correlated to the  $\text{AB-O}^-/\text{AHF}$ .

Fig. 6B is a snapshot of Fig. 6A showing the change in the mol.%  $\text{BO}_4$  as determined from  $^{11}\text{B}$  NMR as a function of  $\text{AB-O}^-/\text{AHF}$  from

Raman. It can be observed that increasing the mol.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in the glass composition is accompanied by a decrease in the mol.%  $\text{BO}_4$ . For instance, Al-free glass compositions exhibit higher mol.%  $\text{BO}_4$  at  $\sim 15 \text{ mol.}\%$ . With mol.%  $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 10 \text{ mol.}\%$ , the mol.%  $\text{BO}_4$  is halved at  $\sim 7.5 \text{ mol.}\%$ . At  $\sim 3 \text{ mol.}\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ , the mol.%  $\text{BO}_4$  is intermediate at  $\sim 11 \text{ mol.}\%$ . This result is consistent with our current interpretation of the role of  $\text{Na}^+$  cations.  $\text{Na}^+$  plays the role of charge compensator in aluminosilicate glasses bringing a positive charge compensating the negative charge of the  $\text{AlO}_4$  unit. For aluminoborosilicate glasses,  $\text{Na}^+$  will at first compensate the negative charge on  $\text{AlO}_4$  then followed by the  $\text{BO}_4$ . Consequently, increasing the Al content in glass will induce a decrease in the proportion of  $\text{BO}_4$  in order to satisfy the charge compensation rule. We propose with Eq. (2) a way to predict the mol.%  $\text{BO}_4$  as a function of the Raman  $\text{AB-O}^-/\text{AHF}$  and the known concentration in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in the glass (mol.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ):

$$\text{mol.}\% \text{BO}_4 = 9.00 + 9.08 \frac{\text{AB-O}^-}{\text{AHF}} - 0.67 \text{mol.}\% \text{Al}_2\text{O}_3 \quad (2)$$

We report in Fig. 6B the linear trends obtained with Eq. (2) for



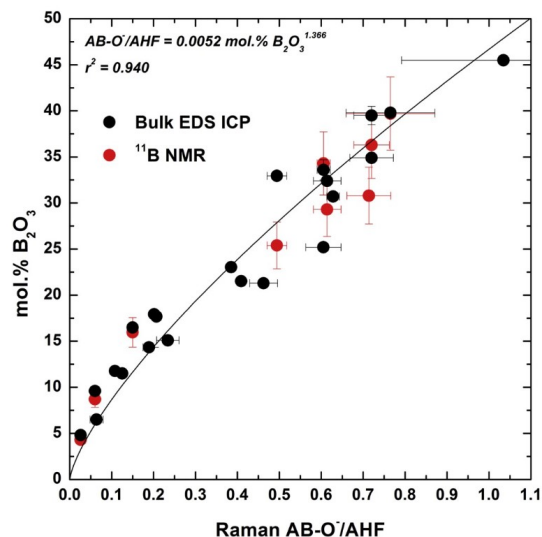


Fig. 5. mol.%  $B_2O_3$  determined by bulk methods (ICP OES or SEM EDS) and  $^{11}B$  NMR spectroscopy as a function of Raman  $AB-O^-/AHF$  ratio. The error bars in the total  $B_2O_3$  are provided in Table 1; the error on the total  $B_2O_3$  from  $^{11}B$  NMR spectroscopy is assumed to be 10% in relative to the value. The data points have been fitted with a power law (Eq. (1)).

different mol.%  $Al_2O_3$  (from 0 to 9 mol%). The derived equation tends to adequately reproduce the data points ( $r^2 = 0.974$ ); however, considering the small number of data points, this relation would necessitate to be better constrained with further experiments, especially at lower total  $B_2O_3$ . Furthermore, we do not take into account the presence of 1.7 mol%  $ZrO_2$  in ISG glass which has been recognized to induce a decrease in the proportion of  $BO_4$  [17]. It should also be pointed out

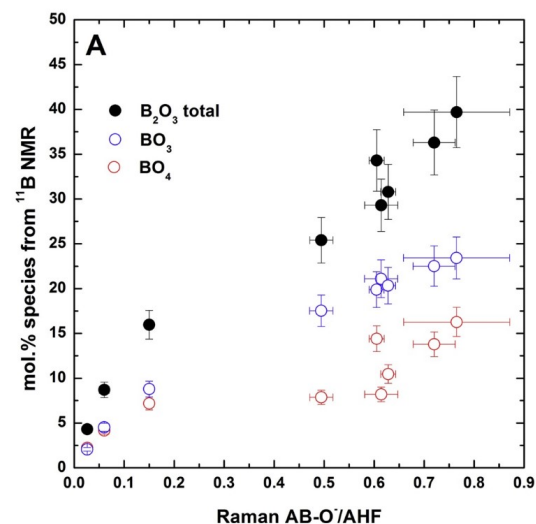


Fig. 6. A) mol.% species ( $BO_3$ ,  $BO_4$  and total  $B_2O_3$ ) obtained from  $^{11}B$  NMR as a function of Raman  $AB-O^-/AHF$  ratio. B) Change in the mol.%  $BO_4$  as a function of Raman  $AB-O^-/AHF$  ratio. The mol.%  $Al_2O_3$  is also reported next to each data point. The change in mol.%  $BO_4$  has been modelled using the multiple regression equation (Eq. (2)) and is a function of both the Raman  $AB-O^-/AHF$  ratio and the mol.%  $Al_2O_3$ . The predicted mol.%  $BO_4$  value for non-analysed glass samples is also shown (red star). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

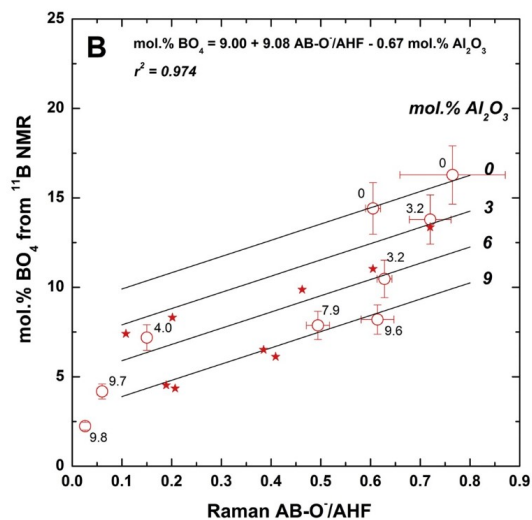
that the proposed equation is valid only for the studied compositions in which  $R^*$  ratio does not exceed the  $R_{max}$  value defined in Dell et al. [8] such as  $R_{max} = 1/2 + 1/16 K$ . Above the  $R_{max}$  value, the relationship between  $BO_4$ , Na and  $Al_2O_3$  will be totally different owing to the different incorporation mechanism for  $Na^+$  cations [8,10]. The interesting aspect withdrawn from Fig. 6 is the possibility to obtain an estimate of the boron speciation (i.e.  $N_4$ ) from the measured Raman  $AB-O^-/AHF$  and knowing the mol.%  $Al_2O_3$ . Considering that most of the studied glass compositions have  $R^*$  below the  $R_{max}$  value, we have reported in Table 2 the predicted value for  $N_4$  and the predicted mol.%  $BO_4$  in Fig. 6B. As a result, the proposed calibration using Raman spectroscopy is designed to be used for determining the total  $B_2O_3$  in glasses; combined with  $^{11}B$  NMR, Raman spectroscopy could also be used for estimating the boron speciation and the proportion of  $BO_4$  and  $BO_3$ .

## 5. Conclusion

In the present work, we have studied qualitatively and quantitatively the structure and chemical composition for several aluminoborosilicate glasses using a combined approach with Raman and  $^{11}B$  NMR spectroscopy.

For the investigated aluminoborosilicate glass compositions, we have shown that the intensity of the Raman signature for the borate network (symmetric stretch located in the range  $1200\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ ) is directly correlated to the total  $B_2O_3$  as determined using ICP OES, SEM EDS and  $^{11}B$  NMR methods. Hence, we propose an equation that allows calculating the mol.%  $B_2O_3$  using the  $AB-O^-/AHF$  determined from Raman spectra and corresponding to the ratio between the high frequency area for silicate network ( $800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ ) and borate network ( $1200\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ ). The reproduction of the total  $B_2O_3$  is better than 15% in relative to the value. Although this error is rather large, the method is non-destructive and rapid as compared to other methods (ICP OES).

We also showed that the Raman signal intensity for the symmetric stretch between 1200 and  $1600\text{ cm}^{-1}$  is also correlated to the boron speciation determined by  $^{11}B$  NMR spectroscopy; providing the glass composition is known (mol.%  $Al_2O_3$ ). We propose an equation relating



the boron speciation (i.e.  $N_4$  value) to the Raman intensity of the 1200–1600  $\text{cm}^{-1}$  vibrational region and the mol.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . This represents only an estimate of the  $N_4$  value, valid for the range of investigated glass compositions, and further work has to be conducted to better constrain the boron speciation using Raman spectroscopy.

#### Author declaration

None.

#### Acknowledgement

The authors are grateful to the Région Pays de Loire which financed the current work through the Pari Scientifique “CIPress” project. We thank Abdelouas Abdesselam from Subatech for providing the ISG glass. The authors would like to thank Nicolas Stéphant for assistance with the use of the SEM EDS at the IMN Jean Rouxel. The authors thank the University of Nantes and the CNRS for their access to analytical facilities.

#### Appendix A. Supplementary data

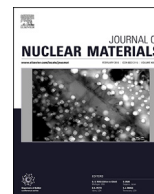
Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.12.038>.

#### References

- 1] F. Angeli, T. Charpentier, D. De Ligny, C. Cailleteau, Boron speciation in sodalime borosilicate glasses containing zirconium, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 2693–2704.
- 2] L. Cormier, D. De Sousa Meneses, D.R. Neuville, P. Echegut, In situ evolution of the structure of alkali borate glasses and melts by infrared reflectance and Raman spectroscopies, *Phys. Chem. Glasses* 47 (2006) 430–434.
- 3] D. Manara, A. Grandjean, D.R. Neuville, In situ evolution of the structure of alkali borate glasses and melts by infrared reflectance and Raman spectroscopies, *Am. Mineral.* 94 (2009) 777–784.
- 4] J.F. Stebbins, P. Zhao, S. Kroeker, Non-bridging oxygens in borate glasses: characterization by  $^{11}\text{B}$  and  $^{17}\text{O}$  MAS and 3QMAS NMR, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 16 (2000) 9–19.
- 5] D.S. Wang, C.G. Pantano, Structural characterization of  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  xerogels and glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 142 (1992) 225.
- 6] A.K. Yadav, P. Singh, A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy, *RSC Adv.* 5 (2015) 67583–67610.
- 7] F. Angeli, O. Villain, S. Schuller, T. Charpentier, D. de Ligny, L. Bressel, L. Wondraczek, Effect of temperature and thermal history on borosilicate glass structure, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 054110.
- 8] W.J. Dell, P.J. Bray, S.Z. Xiao,  $^{11}\text{B}$  NMR studies and structural modeling of  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glasses of high soda content, *J. Non-Cryst. Solids* 58 (1983) 1–16.
- 9] L.S. Du, J.F. Stebbins, Solid-state NMR study of metastable immiscibility in alkali borosilicate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 315 (2003) 239–255.
- 10] L.S. Du, J.F. Stebbins, Network connectivity in aluminoborosilicate glasses: a high-resolution  $^{11}\text{B}$ ,  $^{27}\text{Al}$  and  $^{17}\text{O}$  NMR study, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 3508–3520.
- 11] R. Martens, W. Müller-Warmuth, Structural groups and their mixing in borosilicate glasses of various compositions—an NMR study, *J. Non-Cryst. Solids* 265 (2000) 167–175.
- 12] J. Zhong, P.J. Bray, Change in boron coordination in alkali borate glasses and mixed alkali effects, as elucidated by NMR, *J. Non-Cryst. Solids* 111 (1989) 67–76.
- 13] B.C. Bunker, D.R. Tallant, R.J. Kirkpatrick, G.L. Turner, Multinuclear nuclear magnetic resonance and Raman investigation of sodium borosilicate glass structures, *Phys. Chem. Glasses* 31 (1990) 30–41.
- 14] J. de Bonfils, S. Peugot, D. de Ligny, S. Henry, P.-Y. Noël, A. Chenet, B. Champagnon, Effect of chemical composition on borosilicate glass behavior under irradiation, *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 388–393.
- 15] Konijnendijk, W.L., Stevels, J.M., 1976The structure of borosilicate glasses studied by Raman scattering, *J. Non-Cryst. Solids* 20, 193–210.
- 16] D.A. McKeown, I.S. Muller, A.C. Buechele, L.L. Pegg, C.A. Kendziora, Structural characterization of high-zirconia borosilicate glasses using Raman spectroscopy, *J. Non-Cryst. Solids* 262 (2000) 126–134.
- 17] A. Quintas, D. Caurant, O. Majérus, P. Loiseau, T. Charpentier, J.-L. Dussossoy,  $\text{ZrO}_2$  addition in soda-lime aluminoborosilicate glasses containing rare earths: impact on the network structure, *J. Alloys Compd.* 714 (2017) 47–62.
- 18] Z. Wang, L. Cheng, Structural evolution of  $\text{CeO}_2$ -doped alkali boroaluminosilicate glass and the correlation with physical properties based on a revised structural parameter analysis, *RSC Adv.* 6 (2016) 5456–5466.
- 19] S. Rossano, B.O. Mysen, Raman spectroscopy of silicate glasses and melts in geological system, in: J. Dubessy, M.C. Caumon, F. Rull (Eds.), *Raman Spectroscopy Applied to Earth Sciences and Cultural Heritage*, 12 EMU Notes in Mineralogy, Eötvös University Press, Budapest, 2013, pp. 321–366.
- 20] E.M. Levin, C.R. Robbins, H.F. McMurdie, Phase Diagrams for Ceramists, American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1964, p. 601.
- 21] T.J. Rockett, W.R. Forster, R.G.Jr Ferguson, Metastable liquid immiscibility in the system silica-sodium tetraborate, *J. Am. Ceram. Soc.* 48 (1965), <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1965.tb14752.x>.
- 22] H. Scholze, Glass-water interactions, *J. Non-Cryst. Solids* 102 (1988) 1–10.
- 23] I.V. Veksler, R. Thomas, C. Schmidt, Experimental evidence of three coexisting immiscible fluids in synthetic granitic pegmatite, *Am. Mineral.* 87 (2002) 775–779.
- 24] D. Caurant, O. Majérus, E. Fadel, M. Lenoir, C. Gervais, O. Pinet, Effect of molybdenum on the structure and on the crystallization of  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3$  glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 774–783.
- 25] T. Charpentier, L. Martel, A.H. Mir, J. Somers, C. Jégou, S. Peugot, Self-healing capacity of nuclear glass observed by NMR spectroscopy, *Sci. Rep.* 6 (2016) 25499–25505.
- 26] T. Nanba, M. Nishimura, T. Miura, A theoretical interpretation of the chemical shift of  $^{29}\text{Si}$  NMR peaks in alkali borosilicate glasses, *Geochim. Cosmochim. Acta* 68 (2004) 5103–5111.
- 27] S. Wang, J.F. Stebbins, Multiple-quantum magic-angle spinning  $^{17}\text{O}$  NMR studies of borate, borosilicate, and boroaluminate glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 1519–1528.
- 28] L.S. Du, J.F. Stebbins, Nature of silicon-boron mixing in sodium borosilicate glasses: a high-resolution B-11 and O-17 NMR study, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 10063–10076.
- 29] C. Mendoza, S. Peugot, T. Charpentier, M. Moskura, R. Caraballo, O. Bouty, A.H. Mir, I. Monnet, C. Grygiel, C. Jégou, Oxide glass structure evolution under swift heavy ion irradiation, *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B* 325 (2014) 54–65.
- 30] T.J. Kiczanski, L.S. Du, J.F. Stebbins, The effect of fictive temperature on the structure of E-glass: a high resolution, multinuclear NMR study, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 3571–3578.
- 31] S. Sen, Z. Xu, J.F. Stebbins, Temperature dependent structural changes in borate, borosilicate and boroaluminate liquids: high-resolution  $^{11}\text{B}$ ,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR studies, *J. Non-Cryst. Solids* 226 (1998) 29–40.
- 32] W.L. Konijnendijk, J.M. Stevels, The structure of borate glasses studied by Raman scattering, *J. Non-Cryst. Solids* 18 (1975) 307–331.
- 33] B.N. Meera, A.K. Sood, N. Chandrabhas, J. Ramakrishna, Raman study of lead borate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 126 (1990) 224–230.
- 34] T. Yano, N. Kunimine, S. Shibata, M. Yamane, Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy. III. Relation between the arrangement of super-structures and the properties of glass, *J. Non-Cryst. Solids* 321 (2003) 157–168.
- 35] B.N. Meera, J. Ramakrishna, Raman spectral studies of borate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 159 (1993) 1–21.
- 36] Y. Lai, Y. Zeng, X. Tang, H. Zhang, J. Han, H. Su, Structural investigation of calcium borosilicate glasses with varying Si/Ca ratios by infrared and Raman spectroscopy, *RSC Adv.* 6 (2016) 93722–93728.
- 37] B.O. Mysen, D. Virgo, C.M. Scarfe, Relations between the anionic structure and viscosity of silicate melts—a Raman spectroscopic study, *Am. Mineral.* 65 (1980) 690–710.
- 38] B.O. Mysen, D. Virgo, F.-A. Seifert, The structure of silicate melts: implications for chemical and physical properties of natural magma, *Rev. Geophys. Space Phys.* 20 (1982) 353–383.
- 39] D.W. Matson, S.K. Sharma, J.A. Philpotts, The structure of high-silica alkali-silicate glasses. A Raman spectroscopic investigation, *J. Non-Cryst. Solids* 58 (1983) 323–352.
- 40] C.I. Merzbacher, W.B. White, The structure of alkaline earth aluminosilicate glasses as determined by vibrational spectroscopy, *J. Non-Cryst. Solids* 130 (1991) 18–34.
- 41] D.R. Neuville, L. Cormier, D. Massiot, Al environment in tectosilicate and per-aluminous glasses: a Al-27 MQ-MAS NMR, Raman, and XANES investigation, *Geochim. Cosmochim. Acta* 68 (2004) 5071–5079.
- 42] W.-J. Malfait, V.-P. Zakaznova-Herzog, W.-E. Halter, Quantitative Raman spectroscopy: high-temperature speciation of potassium silicates melts, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 4029–4042, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.06.031>.
- 43] Y. Morizet, M. Paris, F. Gaillard, B. Scaillet, Carbon dioxide in silica-undersaturated melt. Part II: effect of  $\text{CO}_2$  on quenched glass structure, *Geochim. Cosmochim. Acta* 144 (2014) 202–216.
- 44] Y. Morizet, R. Vuilleumier, M. Paris, A NMR and molecular dynamics study of  $\text{CO}_2$ -bearing basaltic melts and glasses, *Chem. Geol.* 418 (2015) 89–103.
- 45] J.D. Frantz, B.O. Mysen, Raman spectra and structure of  $\text{BaO-SiO}_2$ ,  $\text{SrO-SiO}_2$  and  $\text{CaO-SiO}_2$  melts to 1600°C, *Chem. Geol.* 121 (1995) 155–176.
- 46] D.R. Neuville, L. Cormier, D. Massiot, Al coordination and speciation in calcium aluminosilicate glasses: effects of composition determined by Al-27 MQ-MAS NMR and Raman spectroscopy, *Chem. Geol.* 229 (2006) 1–3.
- 47] Z. Zajacz, W. Halter, W.J. Malfait, O. Muntener, R.J. Bodnar, O. Bahcmann, J.D. Webster, P. Ulmer, C.W. Mandeville, M.M. Hirschmann, Y. Morizet, A composition independent quantitative determination of the water content in silicate glasses and silicate melt inclusions by confocal Raman spectroscopy, *Contrib. Mineral. Petrol.* 150 (2005) 631–642.
- 48] H. Behrens, J. Roux, D.R. Neuville, M. Stemann, Quantification of dissolved  $\text{H}_2\text{O}$  in silicate glasses using confocal microRaman spectroscopy, *Chem. Geol.* 229 (2006) 96–112, <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.01.014>.
- 49] M. Mercier, A. Di Muro, D. Giordano, N. Métrich, P. Lesne, M. Pichavant, B. Scaillet, R. Clocchiatti, Influence of glass polymerisation and oxidation on micro-Raman water analysis in aluminosilicate glasses, *Geochim. Cosmochim. Acta* 73 (2009) 197–217.

- [50] C. Le Losq, D. Neuville, R. Moretti, J. Roux, Determination of water content in silicate glasses using Raman spectrometry: implications for the study of explosive volcanism, *Am. Mineral.* 97 (2012) 779–790.
- [51] F. Schiavi, N. Bolfan-Casanova, A. Withers, E. Médard, M. Laumonier, D. Laporte, T. Flaherty, A. Gomez-Ulla, Water quantification in silicate glasses by Raman spectroscopy: correcting for the effects of confocality, density and ferric iron, *Chem. Geol.* 483 (2018) 312–331.
- [52] Y. Morizet, R.-A. Brooker, G. Iacono-Marziano, B.-A. Kjarsgaard, Quantification of dissolved CO<sub>2</sub> in silicate glasses using micro-Raman spectroscopy, *Am. Mineral.* 98 (2013) 1788–1802.
- [53] Y. Morizet, E. Gennaro, S. Jégo, Z. Zajacz, G. Iacono-Marziano, M. Pichavant, I. di Carlo, C. Ferraina, P. Lesne, A Raman calibration for the quantification of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> groups dissolved in silicate glasses: application to natural melt inclusions, *Am. Mineral.* 102 (2017) 2065–2076.
- [54] S. Gin, X. Beaudoux, F. Angeli, C. Jegou, N. Godon, Effect of composition on the short-term and long-term dissolution rates of ten glasses of increasing complexity from 3 to 30 oxides, *J. Non-Cryst. Solids* 358 (2012) 2559–2570.
- [55] K. Shimoda, Y. Tobu, K. Kanehashi, T. Nemoto, K. Saito, Total understanding of the local structures of an amorphous slag: perspective from multi-nuclear (<sup>29</sup>Si, <sup>27</sup>Al, <sup>17</sup>O, <sup>25</sup>Mg, and <sup>43</sup>Ca) solid-state NMR, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 1036–1043.
- [56] S. Gin, A. Abdelouas, L.J. Criscenti, W.L. Ebert, K. Ferrand, T. Geisler, M.T. Harrison, Y. Inagaki, S. Mitsui, K.T. Mueller, J.C. Marra, C.G. Pantano, E.M. Pierce, J.V. Ryan, J.M. Schofield, C.I. Steefel, J.D. Vienna, An international initiative on long-term behaviour of high-level nuclear waste glass, *Mater. Today* 16 (2013) 243–249.
- [57] Y.H. Yun, P.J. Bray, Nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the system Na<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>, *J. Non-Cryst. Solids* 27 (1978) 363–380.
- [58] M. Collin, M. Fournier, P. Frugier, T. Charpentier, M. Moskura, L. Deng, M. Ren, J. Du, S. Gin, Structure of international simple glass and properties of passivating layer formed in circumneutral pH conditions, *Nat. Mater. Degrad.* 2 (2018) 4–16.
- [59] D.A. Long, *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*, Wiley, New York, 2002, p. 598.
- [60] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, Modelling one and two-dimensional solid-state NMR spectra, *Magn. Reson. Chem.* 40 (2002) 70–76.
- [61] B. Cochain, D.R. Neuville, G.S. Henderson, C.A. McCammon, O. Pinet, P. Richet, Effects of the iron content and redox state on the structure of sodium borosilicate glasses: a Raman, Mössbauer and boron K-Edge XANES spectroscopy study, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 962–971.
- [62] S. Furrhmann, T. Deschamps, B. Champagnon, L. Wondraczek, A reconstructive polymorphous transition in borosilicate glass induced by irreversible compaction, *J. Chem. Phys.* 140 (2014) 054501.
- [63] C. Le Losq, R. Moretti, D.R. Neuville, Speciation and amphoteric behaviour of water in aluminosilicate melts and glasses: high-temperature Raman spectroscopy and reaction equilibria, *Eur. J. Mineral.* 25 (2013) 777–790.
- [64] S. Peugot, E.A. Maugeri, T. Charpentier, C. Mendoza, M. Moskura, T. Fares, O. Bouty, C. Jégou, Comparison of radiation and quenching rate effects on the structure of a sodium borosilicate glass, *J. Non-Cryst. Solids* 378 (2013) 201–212.
- [65] J. Wu, J.F. Stebbins, Effects of cation field strength on the structure of aluminoborosilicate glasses: high-resolution <sup>11</sup>B, <sup>27</sup>Al and <sup>23</sup>Na MAS NMR, *J. Non-Cryst. Solids* 355 (2009) 556–562.
- [66] D. Holland, B.G. Parkinson, M.M. Islam, A. Duddridge, J.M. Roderick, A.P. Howes, C.R. Scales, NMR insights into wasteforms for the vitrification of high-level nuclear waste, *Appl. Magn. Reson.* 32 (2007) 483–497.
- [67] K.L. Goetschius, M.A. Beuerlein, C.M. Bischoff, R.K. Brow, Dissolution behavior of ternary alkali-alkaline earth-borate glasses in water, *J. Non-Cryst. Solids* 487 (2018) 12–18.
- [68] A. Grandjean, M. Malki, C. Simmonet, D. Manara, B. Penelon, Correlation between electrical conductivity, viscosity, and structure in borosilicate glass-forming melts, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 541121–541127.

**Annexe 5 - High pressure experimental study on iodine solution mechanisms in nuclear waste glasses, publication dans Journal of nuclear material**



# High pressure experimental study on iodine solution mechanisms in nuclear waste glasses

Valentin Jolivet <sup>a, b, c, \*</sup>, Yann Morizet <sup>a, b</sup>, Michael Paris <sup>b</sup>, Tomo Suzuki-Muresan <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Planétologie et Géodynamique de Nantes (LPG) UMR 6112 CNRS, Université de Nantes, Nantes Atlantique Universités, 2 rue de la Houssinière, 44322, Nantes, France

<sup>b</sup> Université de Nantes, CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel, IMN, F-44000, Nantes, France

<sup>c</sup> SUBATECH – IMT Atlantique-CNRS/IN2P3-Université de Nantes, 4, rue Alfred Kastler, B.P. 207222, Nantes, France

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 17 October 2019

Received in revised form

11 March 2020

Accepted 11 March 2020

Available online 19 March 2020

### Keywords:

High pressure

Iodine

Nuclear waste glasses

## ABSTRACT

The  $^{129}\text{I}$  is a long-lived isotope, radiotoxic and highly mobile by-product of fission reactors. Its disposal in geological repositories requires matrix at least as durable as current nuclear waste glasses. The volatility of iodine at high temperature is a concern for nuclear waste glass processing, because its evaporation prior to vitrification, results in a low retention rate in the final glass. The present study investigates the use of pressure for immobilizing iodine during vitrification. For three different glass compositions: International Simple Glass (ISG), NH (a depolymerized glass similar to Low Activity Waste glasses, LAW) and boron-free trachytic glass; we conducted the experiments between 0.5 and 2.0 GPa for pressure and 1300–1500 °C for temperature. We determined the iodine solubility in glass compositions representative of the simplified nuclear waste glass simulants, and the influence of iodine on the structure of these glasses.

In comparison to ambient atmosphere experiments, increasing pressure (up to 1.5 GPa) induces an increase in the iodine concentration in ISG and NH glass compositions at ~1 and ~2 mol.%, respectively; whereas the iodine concentration remains almost constant for boron-free trachytic glass composition suggesting the influence of boron in the iodine solution mechanism. The glass structure investigated via  $^{23}\text{Na}$  NMR showed that sodium environment is modified by the presence of iodine in its surroundings.  $^{11}\text{B}$  NMR highlighted the structural changes induced by iodine: polymerized glasses (ISG) tend to depolymerize with iodine dissolution, depolymerized glasses (NH) tend to polymerize with iodine dissolution. Our high-pressure data suggest that both  $\text{I}^-$  and  $\text{IO}_3^-$  are the solubilized forms of iodine with a preferential affinity to sodium atoms within the glass structure; and comparable to previous studies conducted at ambient pressure.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The radioisotope  $^{129}\text{I}$  is a by-product of nuclear power plants. Unlike other iodine isotopes, which typically have a half-life of less than 60 days,  $^{129}\text{I}$  has a half-life of 15.7 million years, and decays by emitting a beta particle. Its long life and its beta radiation represent an internal hazard to living organisms, including humans [1,2]. Anthropogenic  $^{129}\text{I}$  nuclear is released by reprocessing facilities in environment after treatment of liquid effluent [3,4], usually in

marine water (e.g. La Hague), or rivers (e.g. Hanford). Highly mobile in the environment,  $^{129}\text{I}$  is thought to be one of the main contributors to the radioactive dose released by geological disposal site [3].

For these reasons, the management of iodine relies primarily on the chemical durability of the conditioning matrix. Matrix with durability as good as the current nuclear waste glasses are targeted [5]. However, iodine is generally considered as a troublesome component for glass processing because of its volatility at high temperature. In traditional melters, iodine creates gaseous  $\text{I}_2$  bubbles that escape from high temperature melt before vitrification, resulting in low retention of iodine during the waste glass vitrification process [6,7]. This behavior led to the development of specific conditioning matrices, such as iodine-bearing apatites [8–10], silver phosphate glasses [11–13], and ceramics [14].

\* Corresponding author. Laboratoire de Planétologie et Géodynamique de Nantes (LPG Nantes), UMR-CNRS 6112, Université de Nantes, 2 rue de la Houssinière, 44322, Nantes Cedex, France.

E-mail address: [valentin.jolivet@univ-nantes.fr](mailto:valentin.jolivet@univ-nantes.fr) (V. Jolivet).

However, these materials do not constitute an ideal solution for immobilizing iodine for multiple reasons (e.g. lack of stability, cost for specific industrial processes).

Several works attempted to investigate the iodine retention in nuclear waste glasses [6], compiles several industrial reports and summarized that a typical iodine retention ratio in the industry is 23%, using a standard melter, with elemental iodine content reaching ~0.7 mol.% [15], obtained a retention level of 84%, at an iodine content of 0.04 mol.% in stirred glass in a melter with a mix of air and iodine. As explained by Ref. [15,16], the final concentration of iodine in a glass in outgassing melters is primarily limited by the iodine volatility rather than the iodine solubility [16]. Investigated iodine solubility in glasses, by sealing glass powder and iodine salts in a vacuum sealed tube prior to fusion, in order to prevent iodine volatilization. This process allowed iodine content in the glass up to ~1 mol.%, but the recovered glasses contained bubbles and crystalline salt phases [16]; concludes that iodine solubility near 1 atm should be ~0.5 mol.%, owing to the homogeneity of the samples containing less than 0.5 mol.% of iodine. The influence of the initial redox state of iodine was not investigated by Ref. [16], and it was always added in sealed ampoules as potassium iodide. This experimental protocol is limited by the use of sealed ampoules; nonetheless, it is relevant to investigate iodine solubility at 1000 °C and 1 atm. It should be emphasized that experimental redox conditions for iodine solubility has never been investigated up to now.

Pressure is an intensive parameter commonly employed in Earth Sciences to investigate the solubility of volatile species in magmatic systems, for instance Ref. [17]. The use of pressuring devices to increase iodine solubility in glasses has been attempted in recent works with applications to Earth Sciences magmatic processes. For example [18–20], investigated iodine solubility in haplo-granitic and basaltic glasses and reached a maximum iodine content of 1.4 mol.% I at 3.5 GPa in H<sub>2</sub>O-bearing Mg-rich arc basalt. These experiments were performed using NaI, NaI aqueous solution, or I<sub>2</sub> as initial iodine source, and the redox conditions on iodine solubility was not investigated nor constrained (see Ref. [19,20]). More recently, the iodine solubility in simple alkali-borosilicate glasses using pressure was investigated by Ref. [21,22]. These works focused on simple Na<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> systems and for pressure at 150 MPa. The iodine content reached by these studies range from 1.2 mol.% in high silica glasses, to 16.3 mol.% in high boron (68 mol.% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) glasses. In these experiments, different initial iodine redox states were investigated (I<sup>-</sup>, I<sup>0</sup> and I<sup>V+</sup>), but the influence of these different redox states on the final iodine content has not been demonstrated. If the aforementioned studies constitute a landmarked works; it should be stressed out that they have investigated iodine solubility in peculiar glass compositions (either relevant to Earth interior processes or with extremely high boron content); therefore, merely applicable to the potential disposal of iodine in nuclear waste glass that requires very specific glass matrix chemical composition.

Despite iodine shares many properties with other halogens, its large ionic radius renders it difficult dissolving in glasses in comparison to other volatile species (e.g. CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O). Furthermore, it appears that structural environment of iodine in waste glasses is contrasting with the one for other halogens. For instance, fluorine can substitute to oxygen in network former units, especially with Al [23], and is also found to be linked to network modifying cations, such as Na and Ca [24,25]. Chlorine is dissolved in borosilicate glasses in the vicinity of Ca, Na, O, and can form Cl<sub>2</sub> molecular clusters [26,27]. For iodine [15], highlighted the proximity between iodine and alkaline atoms (Li, Na and K). With this respect, they observed that iodine oxidation state is I<sup>-</sup>, in which case iodine is forming an alkali halide couple. Surprisingly, under fully oxidizing

condition (i.e. melting experiments conducted in air), iodine is mostly present as reduced iodide species. Finally, I<sup>V+</sup> oxidation state has been observed from X-ray absorption spectroscopy [16], and also inferred from Raman [22]; however, the exact local environment of I<sup>V+</sup> is not clearly defined and demonstrated.

Complex aluminoborosilicate glasses are a material of choice for nuclear waste disposal and are intensively investigated. As such, they are also considered for iodine management, as a specific or non-specific disposal matrix. However, structural changes induced by iodine in borosilicate glasses have not been investigated yet, because of the difficulty to synthesize I-bearing glasses. Previous works [15,16] showed that there is a relationship between iodine and alkalis in borosilicate glasses; also pointed out by Ref. [22] for more simple glass compositions. The proximity of iodine with sodium for instance, may induce a change in the glass structure, such as a rearrangement of the boron species (i.e. BO<sub>3</sub> and BO<sub>4</sub> units) or the silicate network species (i.e. Q<sup>n</sup> species) as the iodine content increases. Strongly polymerized compositions are targeted for nuclear waste glasses, as their durability is correlated to polymerization. The polymerization can be described for the silicate network as the NBO/T (Non-Bridging Oxygen per Tetrahedron, see Refs. [28–30]). In borosilicate glasses, the NBO/T is insufficient to describe the polymerization, because boron constitutes its own network with three- and four-coordinated species. The ratio between four-coordinated boron versus total boron content is the N4 value. The higher the N4, the more polymerized is the glass (see Ref. [31,32]). Up to now, the effect of iodine dissolution on the aluminoborosilicate network structure is poorly known and has not been fully investigated.

In the present work, we conducted an experimental study under high pressure high temperature conditions in order to investigate the iodine concentration in glasses of various compositions relevant to nuclear wastes immobilization. We used <sup>11</sup>B, <sup>23</sup>Na and <sup>27</sup>Al MAS NMR to get an insight into the local environment and the structural modification induced by both iodine and pressure conditions. The compositional effect of the glass matrix is discussed for the iodine concentration. Finally, we discuss the iodine dissolution mechanisms in borosilicate glasses based on the NMR spectroscopic results we obtained.

## 2. Experimental methods

### 2.1. Starting material

We investigated iodine solubility in two aluminoborosilicate glass compositions in the system SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaO–Na<sub>2</sub>O (–ZrO<sub>2</sub>) and one aluminosilicate glass composition in the system SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaO–Na<sub>2</sub>O. The first aluminoborosilicate composition is the International Simple Glass (ISG), which is a common benchmark for nuclear waste glass research [33–36]. ISG has been intensively studied in various works (e.g. Ref. [35–43]). The ISG has a well-constrained composition (see Table 1).

The second investigated borosilicate glass composition is the NH glass, from Ref. [44] (Table 1) and is comparable to the Low Activity Waste glass composition (LAW, [15,16]). It was synthesized from a mixture of oxides (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO) and carbonate (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>); then melted in a box furnace at 1 atm and 1100 °C for 1 h, and quenched in water. The recovered clear glass (~10g) has been crushed and remelted twice. The NH glass is a low silica glass as compared to ISG (43.1 vs 60.2 mol.% SiO<sub>2</sub>), and contains more sodium (24.2 vs 12.6 mol.% Na<sub>2</sub>O). NH is also Al-rich as compared to ISG (9.5 vs 3.8 mol.%), and does not contain ZrO<sub>2</sub>.

We also investigated iodine solubility in boron-free glass (TY, Table 1) to assess the influence of boron on iodine solubility. The TY glass composition is a simplified analog to natural trachytic glasses

**Table 1**  
Experimental conditions, major element concentrations and iodine solubility in synthesized glasses.

Sample	T °C	P GPa	Run Duration h	SiO <sub>2</sub> mol.%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>c</sup>	CaO	Na <sub>2</sub> O	ZrO <sub>2</sub>	Total	I meas.	I input	Incorporation %
ISG <sup>a</sup>	—	—	—	60.2	3.8	16	5.7	12.6	1.7	100	—	—	—
ISG 11	1300	0.5	2	59.5 (1.1)	4.1 (0.2)	15.3 (1.6)	5.7 (0.1)	13.3 (0.3)	1.8 (0.2)	99.7 (1.6)	0.4 (0.1)	0.5	80
ISG 12	1300	1	2	59.3 (1.4)	4.0 (0.2)	15.7 (2.3)	5.6 (0.1)	12.6 (0.3)	1.8 (0.2)	99.0 (2.3)	1.0 (0.3)	2.1	48
ISG 13	1300	1.5	2	59.0 (1.6)	4.1 (0.2)	15.8 (2.4)	5.5 (0.2)	12.9 (0.3)	1.8 (0.2)	99.1 (2.4)	0.9 (0.2)	2.8	32
ISG 21-1	1400	0.5	3	59.8 (1.1)	4.1 (0.2)	14.7 (1.9)	5.8 (0.1)	12.8 (0.3)	1.8 (0.2)	99.0 (1.9)	0.9 (0.1)	2.2	41
ISG 21-2	1400	0.5	3	60.7 (0.7)	3.8 (0.1)	14.8 (1.1)	5.9 (0.1)	12.3 (0.1)	1.7 (0.1)	99.2 (1.1)	0.7 (0.2)	1.2	58
ISG 21-3	1400	0.5	3	63.6 (0.9)	3.5 (0.5)	15.3 (2.6)	4.7 (0.3)	10.6 (0.7)	1.5 (0.2)	99.2 (2.6)	0.8 (0.1)	1.7	47
ISG 21-4	1400	0.5	4.5	60.2 (0.2)	3.8 (0.1)	15.7 (0.7)	5.7 (0.1)	11.8 (0.1)	1.7 (0.1)	98.9 (0.7)	1.1 (0.3)	5.9	19
ISG 22-1	1400	1	1	59.2 (0.8)	3.9 (0.1)	16.1 (1.3)	5.1 (0.1)	12.9 (0.3)	1.8 (0.1)	99.0 (1.3)	1.0 (0.2)	2.6	46
ISG 22-2	1400	1	4	60.8 (0.9)	3.8 (0.2)	16.1 (1.3)	5.1 (0.1)	11.3 (0.2)	1.7 (0.1)	98.8 (2.1)	1.2 (0.2)	5.3	23
ISG 23	1400	1.5	1	59.9 (0.4)	3.7 (0.9)	16.0 (0.5)	5.5 (0.1)	11.9 (0.1)	1.7 (0.1)	98.5 (0.5)	1.3 (0.3)	4.2	31
ISG 31	1500	0.5	4	63.7 (0.3)	4.0 (0.1)	16.2 (2.3)	6.0 (0.1)	7.4 (0.2)	1.8 (0.2)	99.1 (2.5)	0.8 (0.1)	17.9	4
ISG 32-1	1500	1	3	61.3 (0.4)	4.2 (0.1)	12.7 (0.7)	5.7 (0.1)	13.0 (0.2)	1.8 (0.1)	98.7 (0.7)	1.2 (0.2)	2.4	50
ISG 32-2	1500	1	4	63.0 (1.0)	4.0 (0.2)	15.4 (2.1)	6.0 (0.2)	8.9 (0.2)	1.8 (0.2)	99.1 (3.3)	0.9 (0.2)	15.6	6
ISG 33-1	1500	1.5	2	58.9 (1.7)	4.0 (0.2)	16.9 (2.3)	5.5 (0.1)	12.0 (1.3)	1.8 (0.3)	99.1 (2.3)	0.9 (0.2)	2.0	45
ISG 33-2	1500	1.5	4	61.3 (1.2)	3.9 (0.1)	16.5 (1.2)	5.8 (0.1)	9.8 (0.2)	1.8 (0.1)	99.1 (2.2)	0.9 (0.1)	15.6	6
ISG 34-1	1500	2	4	61.8 (0.7)	3.9 (0.1)	15.3 (0.9)	5.8 (0.1)	9.6 (0.1)	1.8 (0.1)	98.2 (0.9)	1.8 (0.1)	4.7	38
ISG 34-2	1500	2	4	60.0 (0.5)	3.8 (0.1)	14.6 (0.7)	5.8 (0.1)	12.2 (0.2)	1.7 (0.1)	98.1 (0.7)	1.9 (0.2)	14.7	13
NH <sup>b</sup>	—	—	—	43.1 (0.1)	9.5 (0.9)	15.1 (0.1)	8.0 (0.1)	24.2 (0.2)	—	100.0 (1.4)	—	—	—
NH 21-2	1400	0.5	3	43.0 (0.9)	9.2 (0.3)	15.1 (1.8)	8.2 (0.1)	22.8 (0.5)	—	98.3 (1.8)	1.7 (0.1)	3.2	53
NH 22-1	1400	1	3	43.7 (0.4)	8.9 (0.1)	15.0 (0.8)	8.2 (0.1)	23.1 (1.0)	—	98.9 (0.8)	1.0 (0.1)	2.0	50
NH 22-2	1400	1	3	43.9 (0.5)	9.0 (0.1)	14.8 (1.2)	8.3 (0.1)	21.9 (1.2)	—	97.9 (1.2)	2.0 (0.3)	4.1	49
NH 23-1	1400	1.5	3	42.8 (1.2)	8.7 (0.2)	15.3 (2.3)	8.1 (0.2)	23.1 (1.6)	—	98.0 (2.3)	1.9 (0.3)	3.1	61
NH 23-2	1400	1.5	3	42.2 (1.0)	8.4 (0.2)	15.6 (2.2)	7.9 (0.2)	23.5 (0.7)	—	97.6 (2.2)	2.5 (0.2)	5.9	42
NH 34-1	1500	2	4	43.0 (0.5)	10.2 (0.4)	14.8 (1.0)	8.2 (0.2)	21.6 (0.2)	—	97.8 (1.0)	2.2 (0.2)	4.4	50
NH 34-2	1500	2	3	42.5 (0.8)	9.7 (0.3)	13.4 (1.6)	7.7 (0.2)	24.4 (0.5)	—	97.7 (1.6)	2.4 (0.1)	11.4	21
NH 34-3	1500	2	3	43.0 (0.4)	10.2 (0.4)	14.7 (0.9)	7.7 (0.2)	22.4 (0.2)	—	98.1 (1.7)	1.9 (0.2)	7.3	26
TY	1450	—	9	68.9 (1.5)	13.0 (0.6)	—	5.2 (0.3)	12.9 (0.3)	—	100 (2.3)	—	—	—
TY 31	1500	0.5	4.5	69.7 (1.3)	12.9 (0.6)	—	5.2 (1.0)	11.9 (0.7)	—	99.7 (2.7)	0.3 (0.2)	5.4	6
TY 32	1500	1	4.5	70.6 (4.3)	12.5 (1.7)	—	5.2 (0.5)	11.3 (1.0)	—	99.6 (3.8)	0.5 (0.2)	6.0	8
TY 33	1500	1.5	4.5	69.3 (1.8)	12.7 (0.5)	—	5.4 (0.1)	12.1 (0.3)	—	99.5 (2.8)	0.5 (0.2)	6.0	8
TY 34	1500	2	4.5	69.6 (2.9)	12.6 (1.3)	—	5.6 (0.2)	11.9 (0.9)	—	99.7 (5.0)	0.4 (0.1)	16.0	3

<sup>a</sup> The ISG glass as reported in Gin et al. 2013, is used as a standard for SEM-EDS calibration and determination of the major element concentrations in I-bearing glasses.

<sup>b</sup> NH glass, from Jolivet et al. 2019, has been determined using both SEM-EDS and ICP-OES.

<sup>c</sup> B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content has been calculated from the SEM-EDS total, and using corrections based on the ISG glass results.

[45]. This glass is a SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaO–Na<sub>2</sub>O system, melted at atmospheric pressure and 1500 °C, for 20 h in a platinum crucible, and then quenched in water. The chemical composition of each starting glass was determined to verify the consistency with theoretical composition (Table 1).

The simplified composition of ISG and NH were chosen as a surrogate of high level nuclear glass in order to understand the mechanism of incorporation of I in such glass. The N4 value differs in between the investigated composition owing to the different Na<sub>2</sub>O vs B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content (The Na<sub>2</sub>O vs B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio is described by the R#, see Ref. [46]). It has been emphasized by Refs. [15] that iodine is likely to be in the vicinity of Na atoms. As a result, the highest the R# is, the more iodine can be dissolved in the glass.

## 2.2. Experimental apparatus

The high pressure experiments were carried out using an end-load piston-cylinder apparatus and following the protocol as described in Ref. [47]. The sample is pressurized to 0.5 GPa and temperature is increased to ~500 °C, then pressure is increased to the final pressure and the temperature is increased to the final temperature. The experimental conditions are provided in Table 1. We investigated pressure range from 0.5 to 2.0 GPa, and a temperature range from 1300 °C to 1500 °C. Talc-Pyrex ¾ inch assembly were used for the experiments conducted between 0.5 and 1.5 GPa. Experiments at 2.0 GPa were performed with a talc-Pyrex ½ inch assembly. The accuracy of pressure is ±10%; a correction of 10% due to friction is added to the final pressure. The experimental charge

(~300 mg for ¾ inch experiments and ~60 mg for ½ inch experiments) consisted in glass powder mixed with solid I<sub>2</sub>. The initial loaded iodine is reported in Table 1. In all cases, the loaded iodine is supposedly above saturation and can be as high as 17.9 mol.%. We did not constrain the oxygen activity during our experiments and the intrinsic oxygen fugacity of the talc-Pyrex assemblies is used. Previous work [48] suggests that talc-Pyrex assembly imposes highly oxidizing conditions; although less oxidizing than the experimental studies conducted at ambient pressure in air.

The mixed powder was then loaded into platinum capsules (for ¾ inches: 13 mm length, 5.4 mm diameter; for ½ inches: 10 mm length, 2.9 mm) welded shut at both ends. The capsule is isolated from the graphite heating furnace by MgO sleeve. Temperature during the experiment was monitored using a B-type thermocouple (PtRh<sub>6</sub>–PtRh<sub>30</sub>) and measured at the top of the capsule with the precision of ±5 °C. Run duration was typically 3h (Table 1). We performed isobaric quench, using an automated pumping device. The temperature quench rate for the piston-cylinder apparatus was timed at approximately 90 °C/s in the first 500 °C.

## 2.3. SEM-EDS

For chemical and major element characterization, we used a JEOL JSM 5800LV Scanning Electron Microscope, equipped with a SDD SAMx dispersive spectrometer (SEM EDS). We followed the sample preparation method provided in Ref. [49] for a rigorous elemental quantification protocol using SEM EDS. The glass chips were mounted in epoxy resin tablets, with an ISG reference glass on

each tablet used as a standard verification for chemical compositions. The analytical conditions were 15 kV for voltage and 0.5 nA for current. The current beam was regularly controlled during all analytical campaigns to ensure a reproducible electron flow. The acquisitions were conducted on a 20  $\mu\text{m}$  spot size in order to avoid alkali (Na) loss under the electron beam. We performed 10 scans of 1 min for each sample to reduce the minimum acceptable concentration for identification (i.e. peak threshold criterion). We also considered the importance of minor X-ray family members to avoid a misinterpretation of noise as low level peaks. We started and finished with the reference glass ISG to check for possible instrumental drift. All the quantifications are determined using internal standards for the different elements: LaB<sub>6</sub> for B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, corundum for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wollastonite for SiO<sub>2</sub> and CaO, NaCl for Na<sub>2</sub>O, and RbI for I. The EDS results were then slightly corrected in accordance to the ISG standard glass composition (see Table 1). The uncertainty of the measurements depends on the element and is typically  $\pm 0.2$  mol.% for most of the major oxides, and for elemental iodine.

#### 2.4. MAS NMR spectroscopy

<sup>11</sup>B, <sup>23</sup>Na and <sup>27</sup>Al Solid State Nuclear Magnetic Resonance (NMR) was performed on a Bruker Avance III 500 MHz spectrometer using a 2.5 mm Magic Angle Spinning (MAS) probe at the Larmor frequency of 160.46, 132.29 and 130.32 MHz, respectively. The <sup>11</sup>B, <sup>23</sup>Na and <sup>27</sup>Al spectra are referenced against H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> solution at 19.6 ppm; NaCl solution at 0 ppm and Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> solution at 0 ppm, respectively. The glass powder was loaded into ZrO<sub>2</sub> rotor with Teflon caps. The MAS frequency was set to 30 kHz. The recycle delay is set to 10s for <sup>11</sup>B and 1s for <sup>23</sup>Na and <sup>27</sup>Al. The MAS <sup>23</sup>Na spectra were acquired for the ISG and NH samples, with a single pulse excitation of  $\pi/9$  with a radio frequency field strength of 11 kHz. The <sup>27</sup>Al spectra were acquired with a single pulse excitation of  $\pi/14$  and a radio frequency field strength of 11 kHz. The MAS <sup>11</sup>B spectra were acquired for the ISG and NH samples, with a single pulse excitation of  $\pi/10$  with a radio frequency field strength of 11 kHz. For <sup>11</sup>B, <sup>23</sup>Na and <sup>27</sup>Al up to 512, 2048 and 6480 scans were collected, respectively.

All <sup>11</sup>B spectra were processed prior to deconvolution for determining the N4 parameter as successfully applied in our recent work [44]. First, the probe <sup>11</sup>B background signal was removed, by subtracting an experimental spectrum of an empty rotor acquired at identical experimental conditions. The contribution of satellite transitions was removed from the central band, in accordance with the procedure described by Ref. [50].

We attempted to acquire <sup>127</sup>I spectra to get information on the direct <sup>127</sup>I local environment in the synthesized glasses. Despite the 100% natural abundance of <sup>127</sup>I and the possibly low quadrupolar coupling constant in the highly ionic conditions, the I content in the investigated samples is not high enough to observe an exploitable <sup>127</sup>I NMR signal.

### 3. Results

#### 3.1. I concentration in high pressure borosilicate glasses

Recovered high pressure glasses were optically examined for homogeneity and presence of crystals (Fig. 1). The recovered samples and the inside walls of the capsules showed slightly brownish to greyish residue. The residue sublimates slowly at ambient temperature, and produces purple fumes when heated. This is characteristic of I<sub>2</sub>, assessing that I<sub>2</sub> is in excess during the experiments as a fluid phase (redox state I<sup>0</sup>). Consequently, we assume that, during the experimental conditions, there has been a thermodynamic equilibrium between a fluid phase and a melt phase.

Therefore, the measured iodine content is likely to represent the actual iodine solubility. Unfortunately, because of the isobaric quench we have no evidence of the existing fluid phase during the experiments (i.e. bubbles in borosilicate glasses ISG et NH). Most of the samples are transparent, or slightly gray. Samples with high initial iodine inputs show yellowish/brownish coloration (Fig. 1). In some samples, we suspected the presence crystalline material (i.e. NaI); however, X-Ray Diffraction measurements revealed that the samples are pure glass (see Supplementary Material, Fig. S3); in addition, results from <sup>23</sup>Na MAS NMR did not reveal the presence nano-crystalline NaI (see Supplementary Material, Fig. S4).

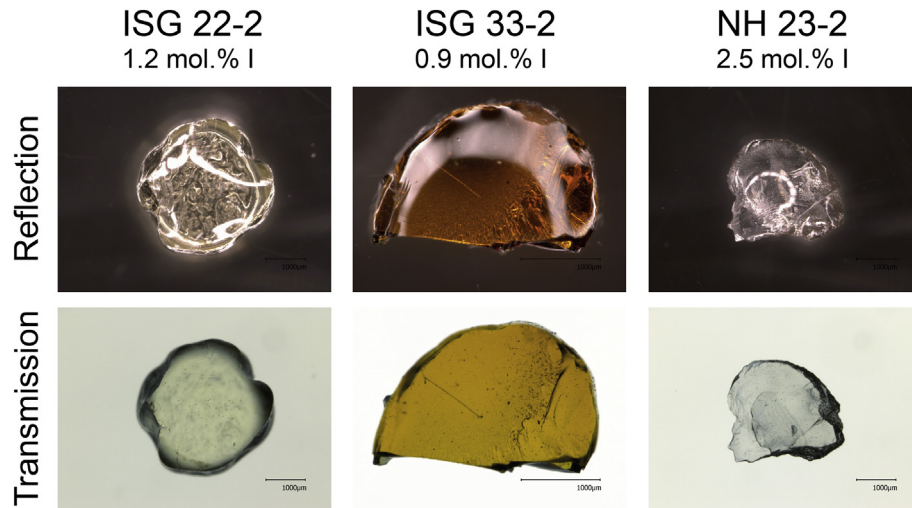
The iodine solubility results as a function of pressure are shown in Fig. 2, together with data points from previous studies on comparable borosilicate glass compositions [16,22] and natural silicate glasses [19,20]. At a given initial iodine content, Fig. 2 shows an increase of I concentration with increasing pressure for all the samples, except the TY series (Table 1). This increase seems to be monotonous with pressure, in the investigated range (0.5–2.0 GPa). For instance, the iodine content reach 1.1 mol.% at 0.5 GPa (ISG 21–4, Table 1), and is up to 1.9 mol.% at 2 GPa (ISG 34–2). This is observed for the NH composition as well, with an iodine content of 1.7 mol.% at 0.5 GPa, and 2.4 mol.% at 2 GPa (NH 21–2 and NH 34–2, Table 1). The observed behavior in Fig. 2 for iodine is similar to the behavior of other volatile species such as H<sub>2</sub>O [51,52], CO<sub>2</sub> [17,53–55] or halogens such as chlorine [56] and noble gases like xenon [20]. At a given composition, the increase of iodine solubility with increasing pressure can be ascribed to an increase in the thermodynamic activity of iodine in the fluid phase; hence, iodine solubility should increase with increasing pressure in order to satisfy the thermodynamic equilibrium. However, this pressure effect does not appear to be identical depending on the chemical composition. In particular, for TY glass, the effect of pressure on the iodine concentration is almost inexistent (see Fig. 2). This contrasts with the recent work of [20] that identified a clear increase in iodine solubility with increasing pressure for natural boron-free H<sub>2</sub>O-bearing silicate glasses. Yet, the effect H<sub>2</sub>O induced on iodine solubility has not been widely investigated; however, as water depolymerizes the silicate network [57], the rupture of the silicate network could be favorable for dissolving iodine within the melt structure, it remains to be investigated.

We did not find any correlation between iodine solubility and temperature in the investigated temperature range (1300–1500 °C). For instance, ISG 12 was performed at 1300 °C and 1 GPa, the I content was measured at 1 mol.%. At 1 GPa, for temperatures of 1400 °C and 1500 °C, the ISG 22–1, and ISG 32–1 have both an I content of 1.2 mol.% (Table 1). Therefore, we assume that the effect of temperature is negligible, and most of the experiments were performed at 1400 °C. Due to the high silica content of TY glass (Table 1), TY experiments were performed at 1500 °C to ensure the complete melting of the sample.

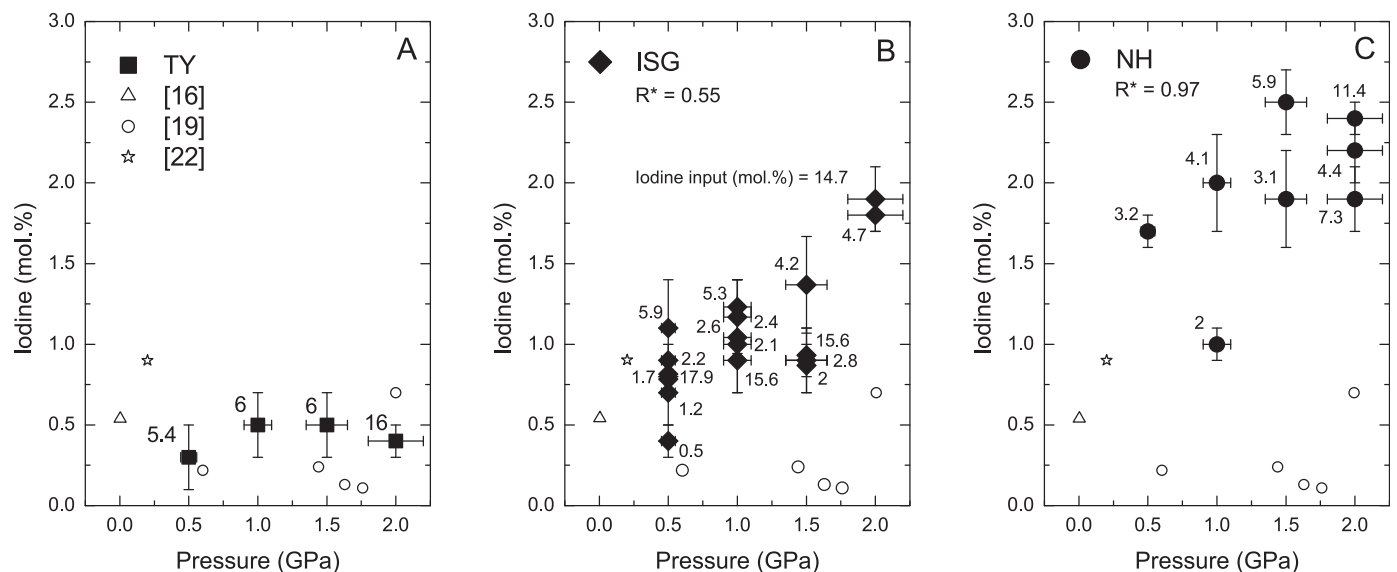
The impact of the iodine input on iodine solubility is not linear (Fig. 2). Dissolved iodine content tends to increase with the increasing initial load, but it decreases if the input becomes too high (e.g. ISG 31, ISG 32–2, ISG 33–2, Table 1, Fig. 1). The high iodine input induces a sodium loss from the melt phase to the fluid phase, to form a salt (presumably NaI), this is observed by a lower Na<sub>2</sub>O content than expected on these specific sample (for instant ISG 32–2, Table 1). That phenomenon is also reported by Ref. [16]. This crystallization induces a change in the bulk composition of the melt and therefore it affects iodine dissolution. As Na is withdrawn from the bulk composition, the iodine solubility will decrease.

The impact of the glass chemical composition is also visible from Fig. 2. The TY glass is a high silica (68.9 mol.%) and boron-free glass (Table 1). The iodine concentration is lower than in borosilicate glasses (Fig. 2A), and the I content does not exceed 0.5 mol.%,





**Fig. 1.** Microphotography of I-bearing glasses. Most of the samples are uncolored and homogeneous, alike ISG 22–2 and NH 23–2. Some samples show yellowish to brownish coloration like ISG 33–2. Samples with high iodine inputs (>14.7mol.%) contains micro black and opaque bubbles, which are composed of I<sub>2</sub> (ISG 33–2).

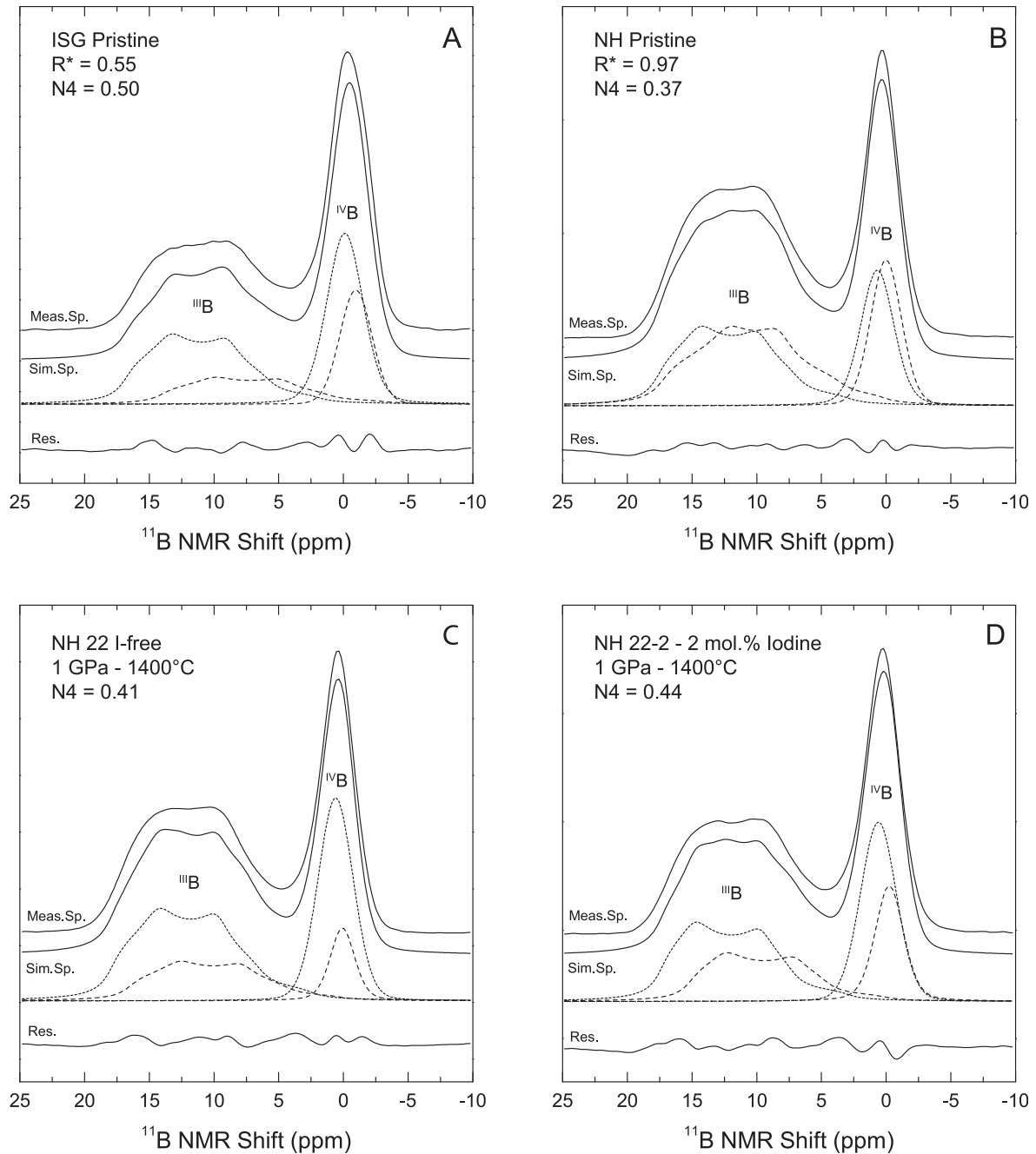


**Fig. 2.** Iodine solubility data for ISG, NH and TY glasses as a function of pressure. The error bars are determined from the SEM EDS measurements and replicated analyses. A, TY is a high silica and boron free glass. B, ISG is a polymerized borosilicate glass. C, NH a depolymerized borosilicate glass. Iodine content has been determined using SEM-EDS, values are reported in Table 1. Iodine initial input is reported next to each point. Data from Refs. [16,19,22] are shown for comparison (White triangle, circles, and star respectively).  $R^*$  (defined by  $([Na_2O]-[Al_2O_3])/[B_2O_3]$ , [64]).

regardless of the pressure conditions. The measured I content in TY is close to the maximum reached in haplogranitic and basaltic glasses (~0.25 mol.%, [19]). In the case of borosilicate glasses (ISG and NH, Fig. 2B and C), there is an increase in I content with the increasing  $R^*$ . This is highlighted by the higher I content reached for experiments conducted on the NH glass composition ( $R^* = 0.97$ , Fig. 2C) as compared to ISG glass composition ( $R^* = 0.55$ , Fig. 2B). For instance, at 1.5 GPa, with 3.9 and 2.9 mol.% initial I in ISG and NH, respectively, I can dissolve at 1.4 and 1.9 mol.% concentration for ISG 23 and NH 23–1, respectively. Consequently, higher I solubility is expected with higher  $R^*$  value. Similar behavior has also been observed in recent work by Refs. [22]; implying a strong control of the boron and alkali concentrations on the iodine dissolved content.

### 3.2. NMR spectroscopy

We performed <sup>11</sup>B, <sup>23</sup>Na and <sup>27</sup>Al MAS NMR, to investigate the structural changes of the glass matrix induced by the iodine dissolution in the ISG and NH glasses. The <sup>11</sup>B NMR spectra for I-bearing and I-free borosilicate glasses NH are shown in Fig. 3. The spectra consist in two regions: one broad and asymmetric one located at +15 ppm assigned to BO<sub>3</sub> units; one intense symmetric peak located at 0 ppm assigned to BO<sub>4</sub> units [58]. Overall, from one sample to another, the line shape of all spectra is similar, except that the <sup>IV</sup>B region is more intense for ISG samples than for NH samples (Fig. 3), compared to the <sup>III</sup>B region. The <sup>11</sup>B NMR spectra were simulated to determine the N4 value (proportion of BO<sub>4</sub> units). The decomposition of <sup>11</sup>B MAS NMR spectra were performed using two components for BO<sub>3</sub> groups and two components for BO<sub>4</sub> groups



**Fig. 3.** Deconvolution of  $^{11}\text{B}$  MAS NMR spectra. The four-coordinated boron region has been deconvoluted by two Gaussian/Lorentzian lines; the three-coordinated boron region is deconvoluted by two lines integrating the quadrupolar interaction under MAS condition. Simulated spectra and residual are shown under the measured spectra. The  $N_4$  is calculated and displayed from the deconvolution results.

[50,58–61]. The  $\text{BO}_3$  components are simulated with two lines integrating the quadrupolar interaction under MAS condition. These two lines correspond to the boroxol ring sites and non-ring sites mixed with silicate units [44,50,58,62,63]. The  $\text{BO}_4$  peaks are related to  $(\text{OB},4\text{Si})$  and  $\text{BO}_4$  (1B,3Si). The quadrupolar interaction of the  $\text{BO}_4$  tetrahedrons is small, so we choose to simulate  $\text{BO}_4$  peaks with Gaussian-Lorentzian line shape. The  $\delta_{\text{iso}}$  is relatively close between each simulation (Table 2). However, the  $\delta_{\text{iso}}$  vary between the ISG and NH composition, because the  $\text{BO}_3$  and  $\text{BO}_4$  units are not involved in the same groups in the same proportion between the two compositions [44]. For instance, the  $\delta_{\text{iso}}$  are +15 and +17.6 ppm for  $^{\text{III}}\text{B}$  non-ring and ring in the ISG composition,

and +17.1 and +18.8 ppm respectively for the NH composition (Table 2). The  $^{11}\text{B}$  spectrum decompositions were performed using the DMFit2015 freeware [65]. The same starting parameters were used prior to the simulation for all the  $^{11}\text{B}$  decompositions of the I-bearing glasses in order to ensure self-consistency. The starting parameters are similar to Refs. [50], and for most decompositions, all the parameters were fixed, except the amplitudes and the quadrupolar coupling constant (i.e.  $C_q$ ). The derived  $C_q$  from the simulation are relatively close from one simulation to another, for both NH and ISG, usually from 2.5 to 2.6 MHz for the  $\text{BO}_3$  ring peak, and 2.6–2.7 MHz for the  $\text{BO}_3$  non-ring peak (Table 2). These values are in agreement with [50]. Typical  $^{11}\text{B}$  NMR spectra

**Table 2**  
<sup>11</sup>B MAS NMR results.

Sample Name	P GPa	I meas. mol.%	<sup>11</sup> B non-ring		<sup>11</sup> B ring		<sup>11</sup> B (1B, 3Si; Gaussian-Lorentzian)			<sup>11</sup> B (0B, 4Si; Gaussian-Lorentzian)			N4 <sup>a</sup>
			$\delta_{iso}$ (ppm) <sup>b</sup>	C <sub>q</sub> (MHz) <sup>c</sup>	$\delta_{iso}$ (ppm) <sup>b</sup>	C <sub>q</sub> (MHz) <sup>c</sup>	$\delta_{iso}$ (ppm) <sup>b</sup>	FWHM (ppm)	xG (1-x)L	$\delta_{iso}$ (ppm) <sup>b</sup>	FWHM (ppm)	xG (1-x)L	
ISG Pristine	—	0	15.0	2.7	17.6	2.5	−0.1	3.3	0.8	−1.0	2.9	0.9	0.50
ISG 12	1	1.0 (0.3)	15.0	2.8	17.6	2.6	−0.1	3.3	0.8	−1.0	2.9	0.9	0.48
ISG 21-1	0.5	0.9 (0.1)	15.0	2.7	17.6	2.6	−0.1	3.3	0.8	−1.0	2.9	0.9	0.47
ISG 22 I-free	1	0	15.0	2.7	17.6	2.6	−0.1	3.3	0.8	−1.0	2.9	0.9	0.51
NH Pristine	—	0	17.1	2.6	18.8	2.6	0.5	3.2	0.9	0.5	2.4	0.7	0.37
NH 22 I-free	1	0	17.4	2.6	18.7	2.6	0.6	3.2	0.9	0.1	2.2	0.7	0.41
NH 22-1	1	1.0 (0.1)	17.4	2.6	18.7	2.6	0.6	3.2	0.9	0.1	2.2	0.7	0.42
NH 22-2	1	2.0 (0.3)	17.0	2.6	18.3	2.5	0.6	3.3	0.9	−0.2	2.6	0.7	0.44
NH 23 I-free	1.5	0	16.1	2.6	18.6	2.5	0.6	3.3	0.9	−0.2	2.6	0.7	0.41
NH 23-1	1.5	1.9 (0.3)	16.1	2.5	18.6	2.6	0.6	3.3	0.9	−0.1	2.6	0.7	0.45
NH 23-2	2	2.2 (0.2)	16.1	2.5	18.6	2.6	0.6	3.3	0.9	−0.1	2.6	0.7	0.45

<sup>a</sup> The N4 value correspond to the proportion of four-coordinated boron determined from the deconvolution of <sup>11</sup>B spectra and is defined by  $[BO_4]/([BO_3] + [BO_4])$ .

<sup>b</sup> The  $\delta_{iso}$  is slightly different between the ISG and the NH composition. This is due to the difference of compositions, see Refs. [44].

<sup>c</sup> Quadrupolar coupling were only determined for the <sup>11</sup>B. The C<sub>q</sub> for the tetrahedral <sup>11</sup>B units are very small, therefore we used Gaussian-Lorentzian peak to simulate the line shape.

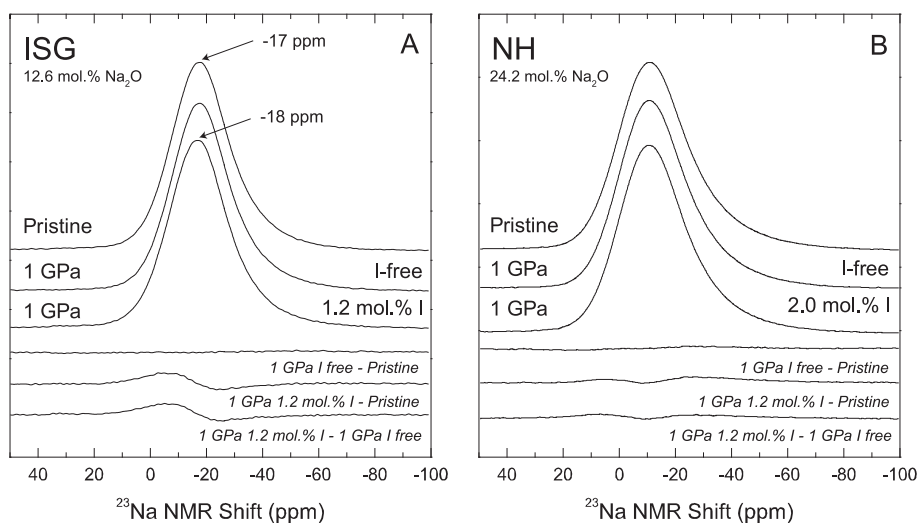
deconvolutions of some investigated samples are shown in Fig. 3, the deconvolution results and derived N4 are reported in Table 2.

<sup>23</sup>Na MAS NMR spectra of ISG and NH glass are shown on Fig. 4. The <sup>23</sup>Na MAS NMR spectra in the investigated glasses consist in an asymmetric resonance located at −17 ppm for ISG, and −10 ppm for NH. Fig. 4 shows pristine spectra of both glasses, along with the 1 GPa I-free spectra (ISG 22 I-free and NH 22 I-free), and the 1 GPa I-bearing spectra (ISG 22-2 and NH 22-2). For both compositions, the pressure has no effect on the <sup>23</sup>Na spectrum line shape (Fig. 4). We also report the spectrum differences in Fig. 4. Such difference is only qualitative and aims at showing that sodium local environment is or is not affected by intensive conditions or iodine content. The result of the subtraction between the 1 GPa and I-free spectra by the pristine glass spectra is a flat line for ISG (Fig. 4A), assessing that the Na environment is not significantly affected by pressure for this composition. The same subtraction for NH samples shows a nearly flat line (Fig. 4B), so the pressure may have slightly modified the Na environment (i.e. Na–O distance, [50]) in this composition. The comparison between I-free glass spectra and I-bearing glass spectra highlight a modification of the Na environment for both ISG and NH glass (Fig. 4). The peak maximum shift from −17 ppm in the pristine ISG and HP ISG (I-free) to −18 ppm for the HP I-bearing ISG.

The peak maximum is shifted to less than one ppm between the NH I-free and the NH I-bearing samples (Fig. 4).

The Na environment in NH glass is modified by both pressure and iodine content. It should be emphasized that only the structural environment of Na could be investigated; however, iodine is also suspected of influencing the Ca environment considering that Ca is charge balancing cation or network modifying cation [50,66,67]. Yet, it is not clear if such modification is related to the formation of NaI and NaIO<sub>3</sub> species or to another indirect mechanism such as rearrangement of oxygen species. <sup>23</sup>Na NMR spectra obtained on NaI and NaIO<sub>3</sub> crystalline compounds (Supplementary Material, Fig. S4) show signals located at −3 ppm and +5 ppm, respectively, sharp for NaI and a little bit broader for NaIO<sub>3</sub>. It appears difficult to relate unequivocally the <sup>23</sup>Na signal for crystalline compounds (Fig. S4) to the signal deformation observed in the present glasses. Based on Raman spectroscopy [22], suggests the presence of both iodine species. From the experimental point of view, the presence of NaIO<sub>3</sub> is possible owing to the oxidizing conditions prevailing during the high-pressure experiments.

<sup>27</sup>Al NMR spectra obtained for ISG and NH glasses are shown in Supplementary Material (Fig. S5). We observe an asymmetric region with a peak maximum located at +55 ppm and corresponds to



**Fig. 4.** <sup>23</sup>Na MAS spectra comparison for ISG and NH. We also show the difference in between the spectra (underneath the spectra) to investigate the possible effect of iodine on the Na environments. The influence of pressure on the sodium environment is negligible on both compositions. The addition of iodine induces modifications of the Na environments for both compositions.

Al in four-fold coordination [68–70]. There is no evidence for higher Al coordination (5- and 6-coordinated; [68–70]). The Al environment is only slightly affected by the pressure for both compositions (ISG and NH glass). The change in the Al environment as a function of pressure is likely to correspond to a slight modification in the distribution of the electric field gradient. The difference in between I-bearing and I-free  $^{27}\text{Al}$  NMR spectra seems to be a function of iodine content for both compositions (Supplementary Material, Fig. S5). This subtle aspect will be further discussed in section 4.2, along with the modification of the Na environment (Fig. 4).

## 4. Discussion

### 4.1. Rational for I solubility

The obtained range of I solubility is between 0.4 and 2.5 mol.% (ISG 11 and NH 23–2, respectively). This range is above the solubility reported in previous studies for similar aluminoborosilicate glasses, performed at ambient pressure. For instance Ref. [16], has conducted experiments with a LAW borosilicate glass, sealed in vials at  $\sim 10^{-4}$  Pa, heated up to 1000 °C, and obtained a I solubility of  $\sim 0.5$  mol.% (Fig. 2) [15]. has synthesized a set of LAW borosilicate glasses in a stirred pool melter, and reached iodine contents below 0.1 mol.%. These former works have both investigated a composition range that is similar to the one covered by our samples ISG and NH.

It has been shown by previous work that boron content plays a role on iodine solubility, because it allows the network more flexibility to rearrange [22]. [22] has investigated several compositions, and only a few of them can be compared to our glasses. The maximum iodine content attained is 1.9 mol.% for compositions similar to ours, but the compositional range they investigated spreads from less than 1 mol.% in high silica glasses, to 5.1 mol.% with high-boron and low-silica glasses ( $\sim 68$  mol.%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) [19]. studied boron-free silicate glasses and reached 0.25 mol.% of I at  $\sim 0.6$  GPa, which is close to our boron-free composition (TY 31, 0.3 mol.% at 0.5 GPa, Table 1, Fig. 2).

[22] also investigated the influence of the alkali content on the iodine solubility (from  $\sim 8$  to 15 mol.%  $\text{Na}_2\text{O}$  and from  $\sim 7$  to 25 mol.%  $\text{K}_2\text{O}$ ) along with the variation of the  $\text{SiO}_2/(\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3)$ , and concluded that the alkali content is a key parameter to solubilize iodine, along with boron content. Our results show that the  $^{23}\text{Na}$  environment is modified by the presence of iodine (Fig. 4). The local Na environment modification is different between ISG and NH, owing to the different initial environment of  $\text{Na}^+$  cations: on the contrary to ISG, NH is depolymerized, so  $\text{Na}^+$  are used to balance the excess negative charges on non-bridging oxygen.

The  $\text{B}_2\text{O}_3$  content is close between ISG and NH (16 and 15.1 mol.%), but the alkali content ranges from 12.6 to 24.2 mol.% (ISG and NH, Table 1). The alkali richer samples (NH, 24.2 mol.%  $\text{Na}_2\text{O}$ , Table 1) have a higher iodine content (2.5 mol.% I at 1.5 GPa, NH23-2) than the ISG samples (12.6 mol.%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 1.3 mol.% I at 1.5 GPa). The glasses we have investigated are complex and also contains Ca (5.2–8 mol.% Table 1), and Al (3.8 mol.% for ISG and 9.5 mol.% for NH). As suggested by Refs. [15], it is unlikely for iodine to bond with the  $\text{Ca}^{2+}$  as iodide ( $\text{CaI}_2$ ), because the  $\text{Na}^+$  acts as a stronger reducer than  $\text{Ca}^{2+}$ ; however, the  $\text{Ca}^{2+}$  may bond to iodates ( $\text{IO}_3^-$ ) if these species are present, and it can balance charges for  $\text{BO}_4$  units [66,67] if less Na are available.

Fig. 5 shows the iodine contents of various glasses as function of the  $\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O}$  content in mol.%. Taking into account that for a given composition and a given pressure, we obtain iodine solubility data points that are very close together as a function of the iodine input (see Table 1); we chose to consider an average (and standard

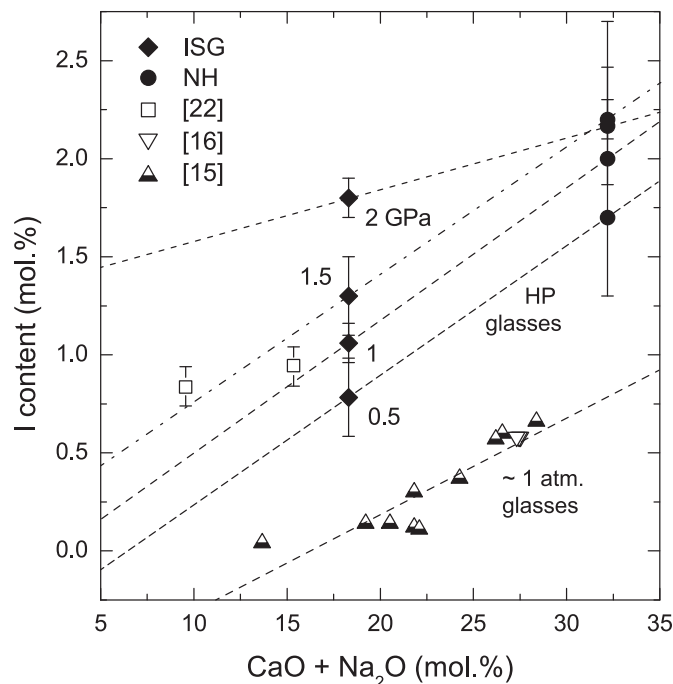


Fig. 5. Iodine content as function of  $\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}$  content. Our data points are mean values at the different investigated pressures for a given composition. The data at 1 atm. are from Ref. [15,16]. Data shown from Ref. [22] are the ones with boron content similar to ours only. The increase of iodine content is nearly linear with network modifier content (i.e. Na and Ca). Pressure effect is also visible, as it also increases iodine content.

deviation) iodine solubility value for each pressure and at a given composition. We propose to compare our results to previous results focusing on boron-bearing compositions. The 1 atm. nuclear glasses from Ref. [15,16] show a quasi-linear increase of the I content with the  $\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O}$  content. Similarly, our data show that the iodine content increases with  $\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O}$  content for a constant pressure. The data from Refs. [22] are not primarily investigating the alkali content upon iodine content, so only compositions like ours are shown. The increase of I content with  $\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O}$  content can be related to an affinity between iodine species ( $\text{I}^-$  and  $\text{IO}_3^-$ , [15,16]) and those network modifier cations. Consequently, increasing alkaline or alkaline-earth will induce an increase in the bonding capability for iodine reduced species.

The effect of pressure on iodine solubility is also strongly emphasized by Fig. 5. The 1 atm glasses from Ref. [15,16] cover  $\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O}$  content range similar to the ISG and NH composition. The addition of pressure (0.5 GPa) increases the iodine solubility from  $\sim 0.2$  to  $\sim 0.7$  mol.% for ISG like compositions, and from  $\sim 0.5$  to  $\sim 1.6$  mol.% for NH like compositions. The increase of pressure is rising the iodine content for both ISG and NH, of  $\sim 0.25$  mol.% each 0.5 GPa.

### 4.2. Impact of iodine on the borosilicate network

Fig. 4 shows that the incorporation of iodine is influencing the local environment of  $\text{Na}^+$  in glasses, and Fig. 5 highlights the role of  $\text{Na}_2\text{O}$  and possibly  $\text{CaO}$  in iodine solution. This agrees with previous works, which have shown the proximity of iodine with alkaline ions like sodium (Fig. 5, [15,16]). It means that iodine solution is dependent on the availability of network modifier cations such as  $\text{Na}^+$  in the glass.

In aluminoborosilicate glasses,  $\text{Na}^+$  are promptly assigned to balance  $\text{AlO}_4^-$  charges [44,64].  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR results (Supplementary Materials, Fig. S5) show that  $^{27}\text{Al}$  coordination does not

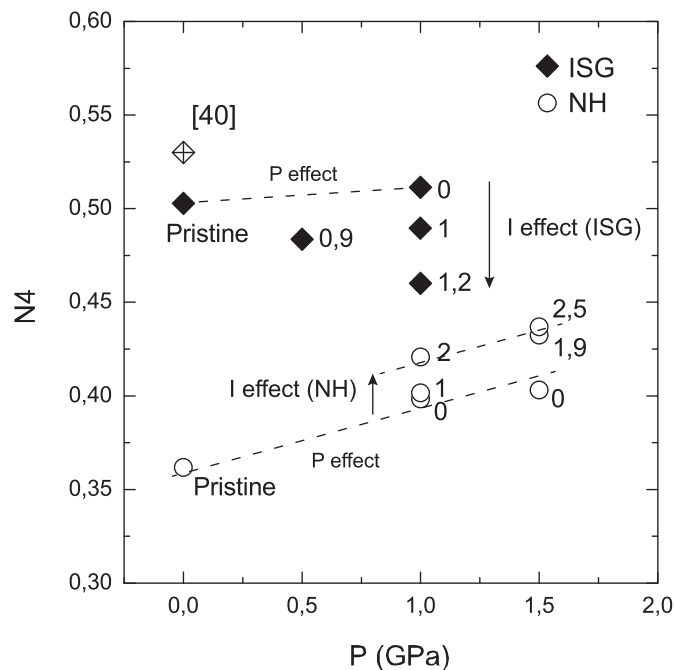
increase with iodine nor pressure, within the investigated pressure range. The I-bearing  $^{27}\text{Al}$  NMR spectra are slightly different from I-free spectra for both compositions, but these changes may not be a direct influence of iodine upon Al, but rather a consequence of the  $\text{Na}^+$  environment modification (Fig. 4), as  $\text{AlO}_4^-$  units are balanced with  $\text{Na}^+$ .

The rest of  $\text{Na}^+$  are used to polymerize the boron network, by converting  $\text{BO}_3$  units into  $\text{BO}_4$  units [44,46,64]. In some cases, the Ca can also act as a charge compensating cation and is able to balance the charges of  $\text{BO}_4$  units [50,66,67]. The addition of  $\text{Na}^+$  in a glass (the  $R^*$  increases) induces the N4 to rise. Past a certain  $R^*$  value, the N4 will then decrease, because the  $\text{Na}^+$  is in excess, and begins to depolymerize the glass [46].

It should be emphasized that the N4 is a proxy to estimate the polymerization state of the network, however, the conversion of  $\text{BO}_3$  units into  $\text{BO}_4$  is not the only process occurring while modifying the structure. A wide variety of boron species exist in a glass [71,72] and the polymerization involves most of these species simultaneously. The polymerization is marked by the increase of the N4, but also involves poorly connected  $\text{BO}_3$  units to become more connected  $\text{BO}_3$  units (for instance, a pyroborate unit can become a metaborate unit, [46,71,72]).

The effect of pressure on borosilicate structure has not been extensively investigated. Consequently, the structural behavior of borosilicate glasses at 1 atm described by the [45] model, may not be fully accurate for high pressure glasses. So far, it is known that pressure increases the N4 (i.e. polymerization, see Refs. [73–76]). Pressure induced polymerization is also observed for B-free aluminosilicate glasses, in which the silicate network becomes more connected [28–30]. Such an increase of polymerization induces the  $\text{Na}^+$  availability to increase too, and this may be a favorable factor for iodine solution.

Fig. 6 shows the N4 behavior as function of pressure, and for various iodine content for ISG and NH glasses. We did not indicate



**Fig. 6.** Evolution of the N4 parameter as function of the pressure. The iodine content (measured by SEM EDS, see Table 1) is reported next to each data point. The N4 is calculated from the  $^{11}\text{B}$  deconvolutions (Fig. 3, Table 2). The effect of pressure on the N4 is positive for NH. The effect of iodine on the N4 is negative for ISG, and positive for NH.

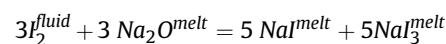
error bars on the pressure. The typical error bar on pressure for piston-cylinder experiments is  $\sim 10\%$  in relative to the value. Furthermore, recent works [77,78] showed that the pressure recorded in the quenched glasses could be lower than the actual run pressure owing to the contraction of the melt to glass during the cooling. This effect investigated on volatile-free silicate melts can induce about 30% pressure decrease. The result in Fig. 6 would be a steeper slope for the evolution the N4 value; however, in relative the comparison of one sample to another is still possible. Regardless of the recorded pressure by the quenched glass, it is clear that pressure induces the N4 to rise, at least for the NH glass, which is a strongly depolymerized glass. This observation is in agreement with the recent work of [77]. The change in N4 as a function of pressure is not significant for ISG, because this glass is already strongly polymerized, and the N4 is already at maximum. These results are compatible with previous works [73].

The iodine content affects the N4 negatively for the ISG sample (Fig. 6). In other words, the iodine has a depolymerizing effect on the ISG, because the availability of  $\text{Na}^+$  for charge compensation decreases. At the opposite of the ISG, NH pristine is  $\text{Na}^+$  rich (Table 1), so the excess of  $\text{Na}^+$  is employed to depolymerize the glass [46]. Along with  $^{23}\text{Na}$  NMR (Fig. 4) and composition features (Fig. 5) it is consistent with former work models involving a proximity between iodine and sodium (15,16,22). If the addition of iodine in the glass requires  $\text{Na}^+$  to form alkali halide units, then the quantity of  $\text{Na}^+$  employed to depolymerize the glass decreases, and the structural units are converted to more connected ones, including the conversion of  $\text{BO}_3$  units into  $\text{BO}_4$  units. This effect explains why the N4 of the NH glass is positively correlated to iodine content (Fig. 6). In both cases, the rearrangement of the network provides oxygen, either from the conversion of  $\text{BO}_4$  units into  $\text{BO}_3$  units (typical for ISG), or from the conversion of non-bridging oxygen into bridging oxygen (common for NH).

The Raman spectroscopy failed to provide clear structural information on the silicate part of the network (Supplementary Materials, Figs. S1 and S2). Nevertheless, it seems that the silicate network is not significantly affected by iodine nor pressure. A future  $^{29}\text{Si}$  and  $^{17}\text{O}$  MAS NMR spectroscopy investigation will clarify this point.

#### 4.3. Iodine solution mechanism

The dependence of the iodine solution to the  $\text{Na}^+$  content, and the structural behavior of the glasses with the addition of iodine, is consistent with the association of iodine with network modifier cations such as  $\text{Na}^+$ , forming  $\text{Na}-\text{I}$  units, as shown in former works conducted at 1 atm [15,16]. The oxidizing conditions, and the supply of oxygen induced by the network rearrangement, may as well be favorable for the  $\text{IO}_3^-$  species to be formed, also observed in 1 atm glasses [16]. The simplest equation to describe iodine solution in borosilicate glasses under extreme conditions might be similar to the one proposed by Ref. [16]:



Nonetheless, we do not have direct evidence of the presence of these species, and this will be the scope of a future work. Furthermore, we did not investigate a possible role of pressure on iodine speciation [16], observed both  $\text{I}^-$  and  $\text{I}^{\text{V}}$  at nearly 1 atm, and [22] suspected the presence of both these species; here we assume that pressure has no effect on iodine speciation in borosilicate glasses, but it remains to be investigated.

Those iodine solution mechanisms should also be true for TY, even if it only dissolves small quantities of iodine (0.5 mol.% I maximum). The poor incorporation of iodine in boron-free silicate

glass is ascribed to the strongly polymerized nature of the TY glass composition, and the absence of boron. There is no Na available in this composition after the balance of  $\text{AlO}_4^-$  charges ( $\text{Na}/\text{Al} = 1$ ), and the absence of boron offers less network adaptability to incorporate iodine. Hence, high  $\text{H}_2\text{O}$  content in silicate glasses; acting as depolymerizing agent [57] could promote the iodine dissolution and explain the high iodine solubility observed in Ref. [20].

Although iodine is loaded as  $\text{I}_2$ , we have no evidence for dissolved  $\text{I}_2$  in the glass. However, slight glass coloration (Fig. 1) suggests that  $\text{I}_2$  could be present under very low concentrations, especially in the TY samples (Table 1).

## 5. Conclusion

The results of high-pressure experiments demonstrate that applying pressure is an efficient way to store iodine (from 0.4 to 2.5 mol.%) in simplified nuclear glasses such as the ISG. The structural modifications induced by both pressure and iodine content were investigated using  $^{11}\text{B}$ ,  $^{23}\text{Na}$ , and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectroscopy.

The  $^{23}\text{Na}$  environment is modified by the presence of iodine, which is consistent with the model of Na–I association demonstrated by former works. Iodine solubility seems to be a function of calcium content as well, but there is no evidence of proximity between iodine and calcium. Along with sodium, boron is critical for iodine dissolution, as it allows the network to be easily reconfigured, depending on the availability of charges balancing cations (Na).

Our results are compatible with a multiple dissolution mechanisms model, involving  $-I$ ,  $0$  and  $+V$  oxidation state for iodine species:  $\text{I}^-$  and  $\text{IO}_3^-$ , forming supposedly  $\text{NaI}$  and  $\text{NaIO}_3$  units, and probably  $\text{I}_2$ . Nonetheless, the exact iodine solution mechanism as well as its interactions with the borate network is still not fully understood because of the lack of direct evidence (i.e. spatial relationship between iodine and boron or network modifying cations). The silicate network remains to be investigated with  $^{29}\text{Si}$  NMR, as Raman spectroscopy failed to provide clear information.

The studied ISG glass composition proved to be efficient incorporating significant amounts of iodine when held under extreme conditions (i.e. high pressure). This supports the use of pressure during the vitrification process to incorporate volatile elements like iodine in nuclear waste glasses. The durability and the physical properties of I-bearing ISG is under investigation.

## Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## CRediT authorship contribution statement

**Valentin Jolivet:** Conceptualization, Methodology, Validation, Investigation, Formal analysis, Writing - original draft, Visualization. **Yann Morizet:** Conceptualization, Methodology, Supervision, Project administration, Funding acquisition, Writing - review & editing. **Michael Paris:** Conceptualization, Methodology, Validation, Investigation, Writing - review & editing. **Tomo Suzuki-Muresan:** Writing - review & editing.

## Acknowledgement

The authors are grateful to the Région Pays de la Loire, which financed the current work through the Pari Scientifique "CIPress". The authors thank the Laboratoire de Planétologie et Géodynamique, the Institut des Matériaux Jean Rouxel, the

University of Nantes and the CNRS for providing access to the analytical facilities. The authors thank Nicolas Stephant for its support on the SEM/EDS analytical platform. We would like to thank Prof. Nicolas Dacheux for handling the manuscript and the two anonymous reviewers for their fruitful comments to improve the manuscript.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152112>.

## References

- [1] M.T. Hays, Estimation of total body iodine content in normal young men, *Thyroid* 11 (2001) 671–675.
- [2] B. Sinnott, E. Ron, A.B. Schneider, Exposing the thyroid to radiation: a review of its current extent, risks, and implications, *Endocr. Rev.* 31 (2010) 756–773.
- [3] A. Aldahan, V. Alfimov, G. Possnert,  $^{129}\text{I}$  anthropogenic budget: major sources and sinks, *Appl. Geochem.* 22 (2007) 606–618.
- [4] X. Chen, M. Gong, P. Yi, A. Aldahan, Z. Yu, G. Possnert, L. Chen, Distribution of  $^{129}\text{I}$  in terrestrial surface water environments, *Nuc. Inst. Meth. Phys. Res. B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 361 (2015) 604–608.
- [5] L. Campayo, F. Audubert, J.E. Lartigue, E. Courtois-Manara, S.L. Gallet, F. Bernard, T. Lemesle, F.O. Mear, L. Montagne, A. Coulon, et al., French studies on the development of potential conditioning matrices for iodine 129, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1744 (2015) 15–20.
- [6] P. Hmra, Retention of Halogens in Waste Glass. U.S. department of energy.
- [7] I.S. Muller, D.A. McKeown, I.L. Pegg, Structural behavior of Tc and I ions in nuclear waste glass, *Proc. Mat. Science* 7 (2014) 53–59.
- [8] J. Carpena, J.L. Lacout, From natural to synthetic apatites: the use of apatites as conditioning material for separated nuclear wastes, *Act. Chim.* 2 (1997) 3–9.
- [9] F. Audubert, J. Carpena, J.L. Lacout, F. Tetard, Elaboration of an iodine-bearing apatite Iodine diffusion into a  $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$  matrix, *Solid State Ionics* 95 (1997) 113–119.
- [10] E. Maddrell, P. Abraitis, A comparison of wasteforms and processes for the immobilisation of iodine-129, *MRS Proc* 807 (2003) 261.
- [11] H. Fujihara, T. Murase, T. Nishi, K. Noshita, T. Yoshida, M. Matsuda, Low temperature vitrification of radioiodine using  $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  glass system, *MRS Proc* 556 (1999) 375–382.
- [12] T. Sakuragi, T. Nishimura, Y. Nasu, H. Asano, K. Hoshino, K. Iino, Immobilization of radioactive iodine using AgI vitrification technique for the TRU wastes disposal: evaluation of leaching and surface properties, *MRS Proc* 1107 (2008) 279–286.
- [13] T. Lemesle, F.O. Mear, L. Campayo, O. Pinet, B. Revel, L. Montagne, Immobilization of radioactive iodine in silver aluminophosphate glasses, *J. Hazard Mater.* 264 (2014) 117–126.
- [14] M.I. Ojovan, W.E. Lee, Glassy wasteforms for nuclear waste immobilization, *Metall. Mater. Trans.: Phys. Metall. Mat. Science* 42 (2011) 837–851.
- [15] D.A. McKeown, I.S. Muller, I.L. Pegg, Iodine valence and local environments in borosilicate waste glasses using X-ray absorption spectroscopy, *J. Nucl. Mater.* 456 (2015) 182–191.
- [16] B.J. Riley, M.J. Schweiger, D.S. Kim, W.W. Lukens, B.D. Williams, C. Iovin, C.P. Rodriguez, N.R. Overman, M.E. Bowden, D.R. Dixon, et al., Iodine solubility in a low-activity waste borosilicate glass at 1000°C, *J. Nucl. Mater.* 452 (2014) 178–188.
- [17] G. Brey,  $\text{CO}_2$  solubility and solubility mechanisms in silicate melts at high pressures, *Contrib. Mineral. Petrol.* 57 (1976) 215–221.
- [18] D.S. Musselwhite, M.J. Drake, Early outgassing of mars: implications from experimentally determined solubility of iodine in silicate magmas, *Icarus* 148 (2000) 160–175.
- [19] H. Bureau, A.L. Auzende, M. Marocchi, C. Raepsaet, P. Munsch, D. Testemale, M. Mézouar, S. Kubsky, M. Carrière, A. Ricolleau, et al., Modern and past volcanic degassing of iodine, *Geochem. Cosmochim. Acta* 173 (2016) 114–125.
- [20] C. Leroy, H. Bureau, C. Sanloup, C. Raepsaet, K. Glazirin, P. Munsch, M. Harmand, G. Prouteau, H. Khodja, Xenon and iodine behaviour in magmas, *Earth Planet Sci. Lett.* 522 (2019) 144–154.
- [21] M.R. Cicconi, E. Pili, L. Grousset, D.R. Neuville, The influence of glass composition on iodine solubility, *MRS Adv* 4 (2019a) 971–979.
- [22] M.R. Cicconi, E. Pili, L. Grousset, P. Florian, J.C. Bouillard, D. Vantelon, D.R. Neuville, Iodine solubility and speciation in glasses, *Sci. Rep.* 9 (2019b) 7758.
- [23] A. Aiuppa, D.R. Baker, J.D. Webster, Halogens in volcanic systems, *Chem. Geol.* 263 (2009) 1–18.
- [24] A. Baasner, B.C. Schmidt, R. Dupree, S.L. Webb, Fluorine speciation as a function of composition in peralkaline and peraluminous  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glasses: a multinuclear NMR study, *Geochem. Cosmochim. Acta* 132 (2014) 151–169.
- [25] D.B. Dingwell, C.M. Scarfe, D.J. Cronin, The effect of fluorine on viscosities in

- the system: Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>: implications for phonolites, trachytes and rhyolites, *Am. Mineral.* 70 (1985) 80–87.
- [26] T.O. Sandland, L.S. Du, J.F. Stebbins, J.D. Webster, Structure of Cl-containing silicate and aluminosilicate glasses: a <sup>35</sup>Cl MAS-NMR study, *Geochem. Cosmochim. Acta* 68 (2004) 5059–5069.
- [27] D.A. McKeown, H. Gan, I.L. Pegg, W.C. Stolte, I.N. Demchenko, X-ray absorption studies of chlorine valence and local environments in borosilicate waste glasses, *J. Nucl. Mater.* 408 (2011) 236–245.
- [28] P. McMillan, Structural studies of silicate glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy, *Am. Mineral.* 69 (1984) 622–644.
- [29] S.K. Lee, J.F. Stebbins, Effects of the degree of polymerization on the structure of sodium silicate and aluminosilicate glasses and melts: an <sup>17</sup>O NMR study, *Geochem. Cosmochim. Acta* 73 (2009) 1109–1119.
- [30] Y. Morizet, P. Florian, M. Paris, F. Gaillard, <sup>17</sup>O NMR evidence of free ionic clusters M<sup>n+</sup>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> in silicate glasses: precursors for carbonate-silicate liquids immiscibility, *Am. Mineral.* 102 (2017) 1561–1564.
- [31] M.M. Smedskjaer, J.C. Mauro, R.E. Youngman, C.L. Hogue, M. Potuzak, Y. Yue, Topological principles of borosilicate glass chemistry, *J. Phys. Chem. B* 115 (2011) 12930–12946.
- [32] J.F. Stebbins, Glass structure, melt structure, and dynamics: some concepts for petrology, *Am. Mineral.* 101 (2016) 753–768.
- [33] S. Gin, P. Frugier, P. Jolivet, F. Bruguier, E. Curti, New insight into the residual rate of borosilicate glasses: effect of S/V and glass composition, *J. App. Glass Science* 4 (2013a) 371–382.
- [34] S. Gin, A. Abdelouas, L.J. Criscenti, W.L. Ebert, K. Ferrand, T. Geisler, M.T. Harrison, Y. Inagaki, S. Mitsui, K.T. Mueller, et al., An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass, *Mater. Today* 16 (2013b) 243–248.
- [35] Y. Inagaki, T. Kikunaga, K. Idemitsu, T. Arima, Initial dissolution rate of the International Simple Glass as a function of pH and temperature measured using microchannel flow-through test method, *J. App. Glass Science* 4 (2013) 317–327.
- [36] M. Collin, M. Fournier, P. Frugier, T. Charpentier, M. Moskura, L. Deng, M. Ren, J. Du, S. Gin, Structure of International Simple Glass and properties of passivating layer formed in circumneutral pH conditions, *Nature Mat. Degrad.* 2 (2018) 4–16.
- [37] Y. Inagaki, Micro-channel as a new tool to investigate glass dissolution kinetics, *Proc. Mat. Science* 7 (2014) 172–178.
- [38] A. Elia, K. Ferrand, K. Lemmens, Determination of the forward dissolution rate for international simple glass in alkaline solutions, *MRS Adv* 12 (2017) 661–667.
- [39] A. Abdelouas, Y. El Mendili, A. Ait Chaou, G. Karakurt, C. Hartnack, J.-F. Bardeau, T. Saito, H. Matsuzaki, A preliminary investigation of the ISG glass vapor hydration, *J. App. Glass Science* 4 (2013) 307–316.
- [40] T. Charpentier, L. Martel, A.H. Mir, J. Somers, C. Jégou, S. Peugot, Self-healing capacity of nuclear glass observed by NMR spectroscopy, *Sci. Rep.* 6 (2016) 25499.
- [41] C. Mendoza, S. Peugot, O. Bouty, R. Caraballo, C. Jégou, Simplified nuclear glasses structure behaviour under various irradiation conditions: a Raman spectroscopy study, *Proc. Chem.* 7 (2012) 581–586.
- [42] S. Mohd Fadzil, P. Hrma, M.J. Schweiger, B.J. Riley, Liquidus temperature and chemical durability of selected glasses to immobilize rare earth oxides waste, *J. Nucl. Mater.* 465 (2015) 657–663.
- [43] M. Guerette, L. Huang, In-situ Raman and Brillouin light scattering study of the international simple glass in response to temperature and pressure, *J. Non-Cryst. Solids* 411 (2015) 101–105.
- [44] V. Jolivet, L. Jossé, M. Rivoal, M. Paris, Y. Morizet, L. Carole, T. Suzuki-Muresan, Quantification of boron in aluminoborosilicate glasses using Raman and <sup>11</sup>B NMR, *J. Non-Cryst. Solids* 511 (2019) 50–61.
- [45] C. Martel, R. Champallier, G. Prouteau, M. Pichavant, L. Arbaret, H. Balcone-Boissard, G. Boudon, P. Boivin, J.-L. Bourdier, B. Scaillet, Trachyte Phase Relations and Implication for Magma Storage Conditions in the Chaîne des Puys (French Massif Central), *J. Petrol.* 54 (2013) 1071–1107.
- [46] W.J. Dell, P.J. Bray, S.Z. Xiao, <sup>11</sup>B NMR studies and structural modeling of Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> glasses of high soda content, *J. Non-Cryst. Solids* 58 (1983) 1–16.
- [47] Y. Morizet, R.A. Brooker, S.C. Kohn, CO<sub>2</sub> in haplo-phonolite melt: solubility, speciation and carbonate complexation, *Geochem. Cosmochim. Acta* 66 (2002) 1809–1820.
- [48] Y. Morizet, R. Vuilleumier, M. Paris, A NMR and molecular dynamics study of CO<sub>2</sub>-bearing basaltic melts and glasses, *Chem. Geol.* 418 (2015b) 89–103.
- [49] D.E. Newbury, N.W.M. Ritchie, Is scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDS) quantitative? *Scanning* 35 (2013) 141–168.
- [50] F. Angeli, T. Charpentier, D. De Ligny, C. Cailleteau, Boron speciation in soda-lime borosilicate glasses containing zirconium, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 2693–2704.
- [51] M.R. Carroll, J.G. Blank, The solubility of H<sub>2</sub>O in phonolitic melts, *Am. Mineral.* 82 (1997) 549–556.
- [52] B.O. Mysen, G. Cody, Solubility and solution mechanism of H<sub>2</sub>O in alkali silicate melts and glasses at high pressure and temperature, *Geochem. Cosmochim. Acta* 68 (2004) 5113–5126.
- [53] V. Pan, J.R. Holloway, R.L. Hervig, The pressure and temperature dependence of carbon dioxide solubility in tholeiitic basalt melts, *Geochem. Cosmochim. Acta* 55 (1991) 1587–1595.
- [54] Y. Morizet, M. Paris, F. Gaillard, B. Scaillet, Carbon dioxide in silica-undersaturated melt. Part I: the effect of mixed alkalis (K and Na) on CO<sub>2</sub> solubility and speciation, *Geochem. Cosmochim. Acta* 141 (2014) 45–61.
- [55] Y. Moussallam, Y. Morizet, M. Massuyeau, M. Laumonier, F. Gaillard, CO<sub>2</sub> solubility in kimberlite melts, *Chem. Geol.* 418 (2015) 198–205.
- [56] J.D. Webster, F. Vetere, R.E. Botcharnikov, B. Goldoff, A. McBirney, A.L. Doherty, Experimental and modeled chlorine solubilities in aluminosilicate melts at 1 to 7000 bars and 700 to 1250°C: applications to magmas of Augustine Volcano, Alaska, *Am. Mineral.* 100 (2015) 522–535.
- [57] E. Robert, A. Whittington, F. Fayon, M. Pichavant, D. Massiot, Structural characterization of water-bearing silicate and aluminosilicate glasses by high-resolution solid-state NMR, *Chem. Geol.* 174 (2001) 291–305.
- [58] L.S. Du, J.F. Stebbins, Nature of silicon-boron mixing in sodium borosilicate glasses: a high-resolution <sup>11</sup>B and <sup>17</sup>O NMR study, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 10063–10076.
- [59] F. Angeli, O. Villain, S. Schuller, T. Charpentier, D. De Ligny, L. Bressel, L. Wondraczek, Effect of temperature and thermal history on borosilicate glass structure, *Phys. Rev. B Condens. Matter* 85 (2012).
- [60] C. Mendoza, S. Peugot, T. Charpentier, M. Moskura, R. Caraballo, O. Bouty, A.H. Mir, I. Monnet, C. Grygiel, C. Jegou, Oxide glass structure evolution under swift heavy ion irradiation, *Nuc. Inst. Meth. Phys. Res. B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 325 (2014) 54–65.
- [61] S. Sen, Z. Xu, J.F. Stebbins, Temperature dependent structural changes in borate, borosilicate and boroaluminate liquids: high-resolution <sup>11</sup>B, <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al NMR studies, *J. Non-Cryst. Solids* 226 (1998) 29–40.
- [62] R.E. Youngman, J.W. Zwanziger, Multiple boron sites in borate glass detected with dynamic angle spinning nuclear magnetic resonance, *J. Non-Cryst. Solids* 168 (1994) 293–297.
- [63] S. Kroeker, J.F. Stebbins, Three-Coordinated Boron-11 chemical shifts in borates, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 6239–6246.
- [64] L.S. Du, J.F. Stebbins, Network connectivity in aluminoborosilicate glasses: a high-resolution <sup>11</sup>B, <sup>27</sup>Al and <sup>17</sup>O NMR study, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 3508–3520.
- [65] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, Modelling one and two-dimensional solid-state NMR spectra, *Magn. Reson. Chem.* 40 (2002) 70–76.
- [66] J.G. Wood, S. Prabakar, K.T. Mueller, C.G. Pantano, The effects of antimony oxide on the structure of alkaline-earth aluminoborosilicate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 349 (2004) 276–284.
- [67] A. Quintas, D. Caurant, O. Majérus, T. Charpentier, J.-L. Dussossoy, Effect of the nature of alkali and alkaline-earth oxides on the structure and crystallization of an aluminoborosilicate glass developed to immobilize highly concentrated nuclear waste solutions, *Int. Conf. Atalante* (2008) (Nuclear Fuel Cycles for a Sustainable Future, Montpellier, France).
- [68] K. Shimoda, Y. Tobu, K. Kanehashi, T. Nemoto, K. Saito, Total understanding of the local structures of an amorphous slag: perspective from multi-nuclear (<sup>29</sup>Si, <sup>27</sup>Al, <sup>17</sup>O, <sup>25</sup>Mg, and <sup>43</sup>Ca) solid-state NMR, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 1036–1043.
- [69] L.M. Thompson, J.F. Stebbins, Non-stoichiometric non-bridging oxygens and five-coordinated aluminum in alkaline earth aluminosilicate glasses: effect of modifier cation size, *J. Non-Cryst. Solids* 358 (2012) 1783–1789.
- [70] J.R. Allwardt, J.F. Stebbins, B.C. Schmidt, D.J. Frost, A.C. Withers, M.M. Hirschi, Aluminum coordination and the densification of high-pressure aluminosilicate glasses, *Am. Mineral.* 90 (2005) 1218–1222.
- [71] B.N. Meera, A.K. Sood, N. Chandrabhas, J. Ramakrishna, Raman study of lead borate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 126 (1990) 224–230.
- [72] B.N. Meera, J. Ramakrishna, Raman spectral studies of borate glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 159 (1993) 1–21.
- [73] L.S. Du, J.R. Allwardt, B.C. Schmidt, J.F. Stebbins, Pressure-induced structural changes in a borosilicate glass-forming liquid: boron coordination, non-bridging oxygens, and network ordering, *J. Non-Cryst. Solids* 337 (2004) 196–200.
- [74] S.K. Lee, K. Mibe, Y. Fei, G.D. Cody, B.O. Mysen, Structure of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass at high pressure: a <sup>11</sup>B solid-state NMR study, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 165507.
- [75] L. Wondraczek, S. Sen, H. Behrens, R.E. Youngman, Structure-energy map of alkali borosilicate glasses: effects of pressure and temperature, *Phys. Rev.* 76 (2007), 014202.
- [76] M.M. Smedskjaer, R.E. Youngman, S. Striepe, M. Potuzak, U. Bauer, J. Deubener, H. Behrens, J.C. Mauro, Y. Yue, Irreversibility of pressure induced Boron Speciation change in glass, *Sci. Reports* 4 3770 (2014) 1–6.
- [77] S. Bista, J.F. Stebbins, W.B. Hankins, T.W. Sisson, Aluminosilicate melts and glasses at 1 to 3 GPa: temperature and pressure effects on recovered structural and density changes, *Am. Mineral.* 100 (2015) 2298–2307.
- [78] S.J. Gaudio, C.E. Leshner, H. Maekawa, S. Sen, Linking high-pressure structure and density of albite liquid near the glass transition, *Geochem. Cosmochim. Acta* 157 (2015) 28–38.

**Annexe 6 - The influence of iodide on glass transition temperature of high-pressure nuclear waste glasses, publication dans Journal of the American Ceramics Society**



# The influence of iodide on glass transition temperature of high-pressure nuclear waste glasses

Valentin Jolivet<sup>1,2,3</sup> | Yann Morizet<sup>1,2</sup>  | Jonathan Hamon<sup>2</sup> | Michael Paris<sup>2</sup> | Tomo Suzuki-Muresan<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Planétologie et Géodynamique de Nantes (LPGN), CNRS, Université de Nantes, Nantes Atlantique Universités, Nantes, France

<sup>2</sup>Université de Nantes, CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes, France

<sup>3</sup>SUBATECH, Université de Nantes, Nantes, France

## Correspondence

Yann Morizet, Laboratoire de Planétologie et Géodynamique de Nantes (LPG), UMR-CNRS 6112, Université de Nantes, 2 rue de la Houssinière, 44322 Nantes Cedex, France.

Email: yann.morizet@univ-nantes.fr

## Funding information

Conseil Régional des Pays de la Loire, Grant/Award Number: CIPress

## Abstract

The glass transition temperature ( $T_g$ ) is a key parameter to investigate for application in nuclear waste immobilization in borosilicate glasses.  $T_g$  for several glasses containing iodine (I) has been measured in order to determine the I effect on  $T_g$ . Two series of glass composition (ISG and NH) containing up to 2.5 mol% I and synthesized under high pressure (0.5 to 1.5 GPa) have been investigated using differential scanning calorimetry (DSC). The I local environment in glasses has been determined using X-ray photoelectron spectroscopy and revealed that I is dissolved under its iodide form ( $I^-$ ). Results show that  $T_g$  is decreased with the I addition in the glass in agreement with previous results. We also observed that this  $T_g$  decrease is a strong function of glass composition. For NH, 2.5 mol% I induces a decrease of 24°C in  $T_g$ , whereas for ISG, 1.2 mol% decreases the  $T_g$  by 64°C. We interpret this difference as the result of the I dissolution mechanism and its effect on the polymerization of the boron network. The I dissolution in ISG is accompanied by a depolymerization of the boron network, whereas it is the opposite in NH. Although ISG corresponds to a standardized glass, for the particular case of I immobilization it appears less adequate than NH considering that the decrease in  $T_g$  for NH is small in comparison to ISG.

## KEYWORDS

borosilicate glass, glass transition, nuclear waste

## 1 | INTRODUCTION

There has been a growing interest in the incorporation of iodine (I) in glasses in the past few years, especially in the field of Earth sciences<sup>1,2</sup> and in the nuclear waste glasses community.<sup>3-8</sup> I has an active radioisotope ( $^{129}\text{I}$ ) that is produced from the nuclear fission of actinides.<sup>9,10</sup>  $^{129}\text{I}$  represents a major troublesome element due to its high mobility in the environment, low affinity for claystone, and its long half-life (15.7 My).<sup>11-13</sup> Despite its low activity,  $^{129}\text{I}$  is considered to be the main dose contributor in geological disposal.<sup>10</sup> Therefore, many research efforts have focused on searching

for a specific matrix capable to accommodate and to immobilize I radioisotope permanently (see Riley et al<sup>5</sup> and references therein). From the numerous possible matrices to immobilize  $^{129}\text{I}$ , borosilicate glasses represent a highly considered solution. However, recent experimental studies<sup>4,14,15</sup> showed that I is strongly volatile and under ambient pressure conditions (or just above ambient pressure), the I retained in glass does not exceed 0.5 mol%. Recently, a protocol using high-pressure synthesis greatly improved the amount of I dissolved in borosilicate glasses. For instance, Jolivet et al<sup>8</sup> produced glasses with composition relevant to nuclear waste immobilization with dissolved I content up to 2.5 mol%;

therefore, representing a potential solution for the permanent immobilization of I radioisotopes.

Understanding the change in nuclear waste glass physical properties (ie, viscosity and density) is of prime interest for determining the stability and durability through time of the radioactive matrices.  $T_g$  represents the transformation of a liquid upon cooling into a glass.<sup>16</sup> This transformation is kinetically activated as crystallization is avoided upon fast cooling.<sup>16</sup> Dingwell and Webb<sup>17</sup> also inferred the fact that  $T_g$  represents a proxy to melt viscosity and corresponds to the temperature at which  $\log \eta = 12$  Pa.s. Therefore, it has a kinetic and thermodynamic definition and is strongly the function of the sample thermal history.<sup>16-18</sup> At a given cooling rate,  $T_g$  is dependent on the glass composition. For the particular case of borosilicate glasses, there has been extensive work in determining the change in  $T_g$  as a function of several key composition parameters. It has been shown that borosilicate glass  $T_g$  is affected by many compositional parameters such as: (a) the R and K values defined as the ratio  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ , respectively<sup>19,20</sup>; (b) the presence of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>21,22</sup>; and (c) the nature of the network-modifying cation.<sup>23-25</sup>

Regardless of the major element chemical composition (ie, silicate or borosilicate glasses), it has been demonstrated that the presence of volatile species influences  $T_g$ . For instance,  $\text{H}_2\text{O}$  provokes a dramatic decrease in  $T_g$ ,<sup>26-29</sup> whereas  $\text{CO}_2$  only weakly decreases  $T_g$ .<sup>30,31</sup> Currently, the effect of halogens on borosilicate glasses  $T_g$  is poorly understood. For a wide range of glass compositions, it has been shown that chlorine decreases  $T_g$ .<sup>32-35</sup> The effect of iodine on  $T_g$  is less constrained. Recent work on B-rich glasses showed that I decreases  $T_g$ .<sup>7</sup> It appears consistent with the fact that I is considered as a melting accelerator and fining agent.<sup>3,36</sup> However, up to now, investigation of the I effect on  $T_g$  for borosilicate glass composition relevant to nuclear waste immobilization is not available.

The change in  $T_g$  finds its origin in structural changes at microscopic scale. For silicate glasses, it has been demonstrated that increasing the degree of polymerization of the structure induces an increase in  $T_g$ .<sup>28,37</sup> Often expressed as the NBO/T corresponding to the ratio between the non-bridging oxygen and tetrahedron concentrations,<sup>38</sup> the degree of polymerization represents a major control on many physical properties such as viscosity, density, diffusion, or electrical conductivity.<sup>38,39-41</sup> For borosilicate glasses, the relationship between macroscopic physical properties and microscopic structural changes is a little more complex considering that there are coexistence and interplay between two forming networks: silicate and borate networks.<sup>42-48</sup>

Specifically, two coexisting structural units form the borate network: trigonal  $\text{BO}_3$  and tetragonal  $\text{BO}_4$ .<sup>49</sup> The  $N_4$  parameter is defined as  $[\text{BO}_4]/[\text{BO}_4 + \text{BO}_3]$  and represents the distribution of boron structural units. Early models used the

$N_4$  for describing the structure of borosilicate glasses<sup>42</sup> and evolution of the  $N_4$  correlates with the stoichiometry of the glass composition (ie, R and K value). The  $\text{BO}_4$  units being more polymerized than  $\text{BO}_3$  units,<sup>50</sup> the  $N_4$  value represents a key parameter for the definition of a nuclear waste glass composition (ie, a high  $N_4$  value is sought for better glass stability). Previous investigation showed that  $T_g$  is a complex function of the  $N_4$ .<sup>51</sup> Considering that Jolivet et al<sup>8</sup> demonstrated that I is influencing the structure of the borosilicate glasses (ie,  $N_4$ ), therefore, we expect I to influence the  $T_g$  value.

In the present work, we investigated several I-bearing glasses of different compositions reported in Jolivet et al<sup>8</sup> for determining  $T_g$ . The relationship between I content and  $T_g$  is established. We discussed the change in  $T_g$  from the structural viewpoint and the change in  $N_4$  value associated with the I dissolution. An outlook is also proposed for defining a glass matrix specific for the I accommodation based on the change in  $T_g$ .

## 2 | EXPERIMENTAL METHODS

### 2.1 | Samples

We investigated I-bearing glass samples reported in Jolivet et al<sup>8</sup>. The samples were synthesized under high-pressure conditions in piston cylinder apparatus in equilibrium with  $\text{I}_2$  as a fluid phase. Several experimental charges were also prepared without  $\text{I}_2$  in order to constrain the possible effect of pressure on  $T_g$ . Synthesis procedure and intensive conditions are fully described in Jolivet et al<sup>8</sup> Experimental pressure ranges from 0.5 to 1.5 GPa and temperature from 1300°C to 1400°C. The samples were quenched from high-temperature run condition at a rate of  $\sim 100^\circ\text{C}/\text{s}$  in the first 500°. The quench rate is considered to be the same for all samples.

In the present work, we studied two glass compositions with the following nomenclature: ISG and NH. The ISG (International Simple Glass) is a standard simulant for nuclear waste glass studies.<sup>52-56</sup> Its composition is similar to strongly polymerized high-level waste glasses<sup>57</sup>: 60.2 mol%  $\text{SiO}_2$ , 3.8  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 16.0  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 5.7  $\text{CaO}$ , 12.6  $\text{Na}_2\text{O}$ , and 1.7  $\text{ZrO}_2$ . The NH glass is similar to depolymerized low-activity waste (LAW) glasses.<sup>4,5</sup> Its composition is presented in Jolivet et al,<sup>48</sup> and I-doped high-pressure samples are described in Jolivet et al<sup>8</sup>: 43.1 mol%  $\text{SiO}_2$ , 9.5  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 15.1  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 8.0  $\text{CaO}$ , and 24.2  $\text{Na}_2\text{O}$ . In the present work, we used the same sample nomenclature as in Jolivet et al.<sup>8</sup>

The chemical composition of the I-bearing samples was determined with a JEOL JSM 5800LV Scanning Electron Microscope, equipped with a SDD SAMx Energy Dispersive Spectrometer (SEM EDS). The ISG composition served as a reference for chemical analyses to correct instrumental drift.

The NH initial composition has also been characterized using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP OES). The measured I content is up to 1.2 and 2.5 mol% for ISG and NH glasses, respectively.

## 2.2 | Differential Scanning Calorimetry (DSC)

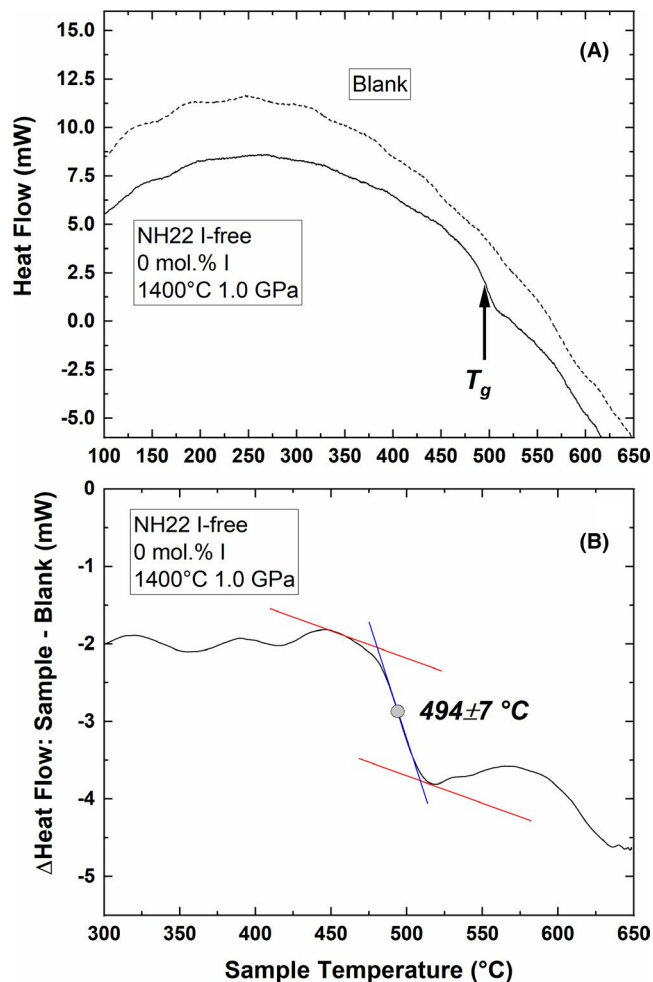
Differential scanning calorimetry (DSC) analyses were performed using a SETARAM Setsys Evolution 16/18 TGA-DSC (DSC Thermo-Gravimetric Analysis) at the Institut Mines Telecom Atlantique (IMT Atlantique). The DSC was calibrated against the melting enthalpy of lead. We used an empty crucible in every run, blank or experiment as a reference. We performed a blank run for two sample runs, with the sample crucible filled with ~3 mg of alumina powder to determine the baseline of the DSC device. All samples were gently crushed and ~16–17 mg of glass sample was analyzed each time. We used the same Pt crucible for all experiments, and poured with alumina powder prior to glass powder. The heating profile was a heating ramp from ambient temperature to 300°C at 20°C/min, then the heating rate was lowered at 10°C/min, from 300°C to 640°C. The furnace was purged with inert gas (N<sub>2</sub>) with a flow of 20 mL/min during the heating cycle. Due to the presence of volatiles in these glasses, we did not repeat each sample profile, as iodine might escape during the repeated experiments.

The  $T_g$  was determined using the variation of the measured heat flow (mW) and the two tangents method using the Calisto<sup>®</sup> software implemented procedure.<sup>31</sup> The method for determining  $T_g$  is shown in Figure 1. A blank spectrum is subtracted from the sample spectrum (Figure 1A) prior to determining the value of  $T_g$  (Figure 1B). The corrected DSC curves were treated mathematically with a smoothing function.

## 2.3 | X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was conducted on several glass samples at the Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN Jean Rouxel). We carried out the XPS measurements for obtaining the I speciation in the investigated glasses. Several crystalline compounds (NaI, NaIO<sub>3</sub>, and CaI<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) were also analyzed, serving as a standard for I speciation in I-bearing borosilicate glasses. We could not acquire solid crystalline I<sub>2</sub> XPS spectrum due to the strong sublimation of I<sub>2</sub> under high vacuum conditions.

The XPS analyses were carried out on a Kratos Nova spectrometer and a Kratos Axis Ultra spectrometer using a monochromatic Al K $\alpha$  radiation operating at 1486.6 eV



**FIGURE 1** A, Heat flow curve obtained on NH22 I-free and corresponding blank curve at 10K/min as heating rate. The location of  $T_g$  is indicated and shown by the heat flow curve inflexion. B,  $T_g$  determination on the heat flow curve after blank subtraction. The double tangent method has been used; the error on the determination of  $T_g$  is  $\pm 7^\circ\text{C}$  as given by the software [Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com)]

(15 kV, 20 mA). Due to the low electrical conductivity of our samples, we employed a charge neutralizer for each analysis. The glass chips ( $\sim 3 \times 3 \text{ mm}^2$ ) showing an unprepared surface from the bulk of the experimental charge were loaded into the sample chamber and at high vacuum ( $< 10^{-6} \text{ Pa}$ ). The spot size on the sample is  $300 \times 700 \mu\text{m}$  area of analyses. Survey spectra were recorded at a pass energy of 160 eV corresponding to an overall instrument resolution measured on silver Fermi edge of 1.95 eV and a step of 0.5 eV from  $-5$  to 1200 eV. High-resolution spectra of the I 3d core levels were recorded with an instrument resolution measured on silver Fermi of 0.49 eV and a step of 0.1 eV at a pass energy of 20 eV. Several I 3d acquisitions were performed and the spectra were averaged. We did not find any modification of each individual acquisition suggesting that the glass was stable under the X-ray beam. The energy shift calibration was performed on the adventitious C 1s in the binding energy at

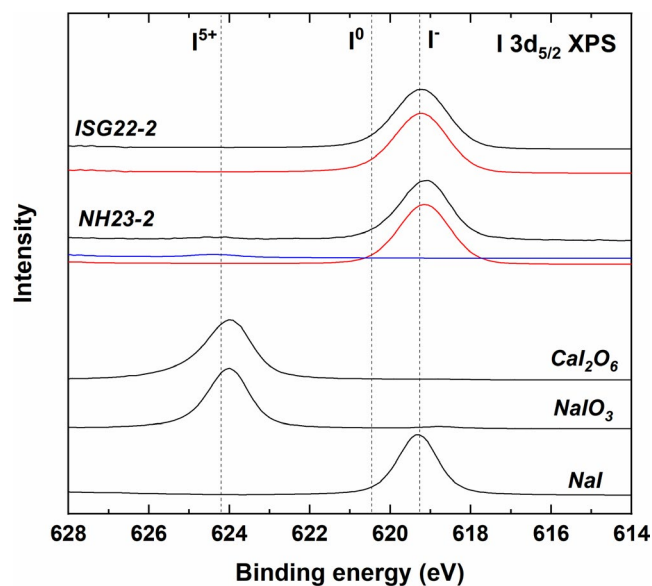
284.8 eV. All spectra were treated with CasaXPS© software. All spectra were fitted with a U2 Tougaard function<sup>58</sup> for the background and with a pseudo-Voigt function for the various peaks. Only the I 3d<sub>5/2</sub> peak on the I 3d region was fitted, owing to its higher intensity as compared to the one for the I 3d<sub>3/2</sub>.<sup>59,60</sup>

### 3 | RESULTS

#### 3.1 | Iodine speciation in glasses from XPS

Figure 2 shows typical I 3d<sub>5/2</sub> XPS spectra obtained on several glasses (ISG and NH) and several crystalline compounds (iodide and iodate). Investigated iodates (NaIO<sub>3</sub> and CaI<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), in which I is present under its cationic form I<sup>5+</sup>, exhibit a single highly symmetric peak located at ~624 eV, whereas iodide (NaI) in which I is present under its anionic form I<sup>-</sup> has a highly symmetric peak at ~619 eV. This observation is consistent with previous investigations on similar compounds.<sup>61</sup> According to the Handbook of XPS,<sup>61</sup> crystalline I<sub>2</sub> (I under I<sup>0</sup> form) exhibits a peak located at ~620 eV, hence slightly overlapping with I<sup>-</sup> peak.

For glasses, regardless of the glass composition, I is dissolved mostly as I<sup>-</sup> species. We observed a slight asymmetry on the glass XPS spectra suggesting that there is a small amount of I dissolved as I<sup>0</sup>. From subsequent simulation of the XPS spectra (Figure 2), we determined that I<sup>-</sup> is present at a proportion >90%. The NH23-2 spectrum shows a very



**FIGURE 2** I 3d<sub>5/2</sub> XPS spectra collected on several I-bearing glasses (ISG22-2 and NH23-2) and crystalline compounds (NaI, NaIO<sub>3</sub>, and CaI<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) serving as fingerprint for determining the I local environment: I<sup>-</sup> at ~619 eV or I<sup>5+</sup> at ~624 eV. The subsequent simulation of the glass XPS spectra is also shown [Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com)]

weak peak at ~624 eV (see Figure 2) indicating the presence of I<sup>5+</sup> under low concentration (3.5%). Speciation results are provided in Table 1. Overall, I is dissolved as iodide in the investigated glasses. We conducted the high-pressure syntheses without controlling the oxygen fugacity (*f*O<sub>2</sub>) conditions and the *f*O<sub>2</sub> has been estimated around 1 log unit above the Quartz-Fayalite-Magnetite solid buffer.<sup>62</sup> Previous studies<sup>4,15</sup> showed that I<sup>-</sup> is also the main dissolved I species in glasses synthesized under atmospheric conditions (more severe oxidizing conditions). Therefore, our results are consistent and the observed change in T<sub>g</sub> as a function of I content is caused by the presence of I<sup>-</sup> or the structural associated

changes.

#### 3.2 | DSC curves as a function of iodine content and glass composition

Figure 3 shows several DSC curves obtained on the investigated glasses. The T<sub>g</sub> is represented on each curve and I content is also given. The obtained T<sub>g</sub> values are reported in Table 1. The error associated with the T<sub>g</sub> determination after smoothing of the DSC curve and given by the software is ±7°C.

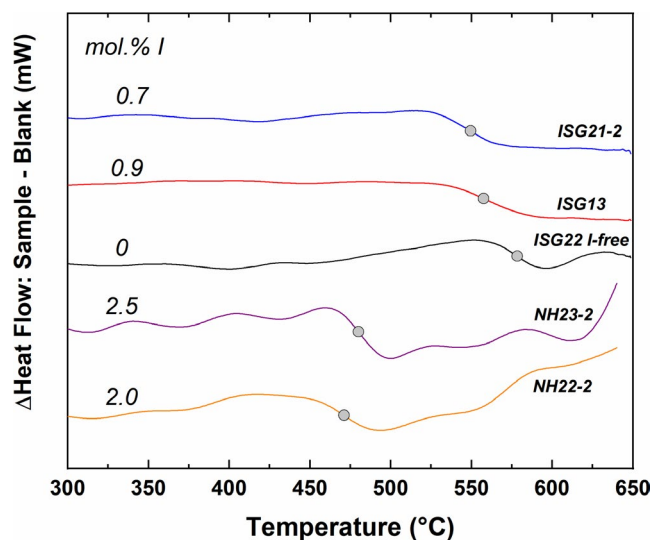
The first striking observation is that there is a clear difference in T<sub>g</sub> values in between the compositions. The ISG glasses with and without I have a higher T<sub>g</sub> values (>550°C) than the equivalent NH (<500°C). As a standardized glass composition, ISG has been widely studied. Previous works determined T<sub>g</sub> value for ISG in the range 570°C–577°C.<sup>63–65</sup> In the present work, we have determined two T<sub>g</sub> values for ISG from replicate measurements at 577°C and 587°C that are in very good agreement with previously reported values, therefore suggesting that our approach is adequate for determining T<sub>g</sub>.

In Figure 3, it appears that adding I to the ISG glasses induces a decrease in the T<sub>g</sub>. For instance, ISG22 I-free has a T<sub>g</sub> = 578°C and ISG22-2 with 1.2 mol% I has a T<sub>g</sub> = 518°C (see Table 1). Considering that both glasses were synthesized at 1.0 GPa, the change of 60°C in T<sub>g</sub> is ascribed to the presence of I in the glass structure and its effect on the ISG glass structure. For NH glasses, the same behavior is observed with a decrease in T<sub>g</sub> with increasing I content. However, the T<sub>g</sub> decrease for NH appears less important than for ISG composition. For instance, for 1.0 GPa pressure, NH22 I-free has a T<sub>g</sub> = 494°C and NH22-2 with 2.0 mol% I has a T<sub>g</sub> = 471°C. For almost twice the I amount, T<sub>g</sub> decreases by a third in NH as compared to ISG glass.

The change in T<sub>g</sub> values as a function of I content is shown in Figure 4. There is a clear decrease in T<sub>g</sub> value as a function of I content for both compositions. As mentioned, the slope in the T<sub>g</sub> decrease is more important for ISG glass

Sample	Temperature (°C)	Pressure (GPa)	I content (mol%)	I speciation	N <sub>4</sub> <sup>*</sup>	T <sub>g</sub> (°C)
ISG	1400	0.0001	0		0.5	577 ± 7 587
ISG 21-1	1400	0.5	0.9 (0.1)	n.d.	0.47	540
ISG 21-2	1400	0.5	0.7 (0.2)	n.d.	0.48	550
ISG 22 I-free	1400	1	0		0.51	578
ISG 12	1300	1	1.0 (0.3)	n.d.	0.48	548
ISG 22-1	1400	1	1.0 (0.2)	n.d.	0.47	557
ISG 22-2	1400	1	1.2 (0.2)	1.00	0.46	518
ISG 13	1300	1.5	0.9 (0.2)	n.d.	0.47	558
NH	1400	0.0001	0		0.37	504
NH 22 I-free	1400	1	0		0.41	494
NH 22-1	1400	1	1.0 (0.1)	0.91	0.42	493
NH 22-2	1400	1	2.0 (0.3)	n.d.	0.44	471
NH 23 I-free	1400	1.5	0		0.41	491
NH 21-2	1400	0.5	1.7 (0.1)	n.d.	0.44	470
NH 23-1	1400	1.5	1.9 (0.3)	0.96	0.45	493
NH 23-2	1400	1.5	2.5 (0.2)	0.97	0.45	480

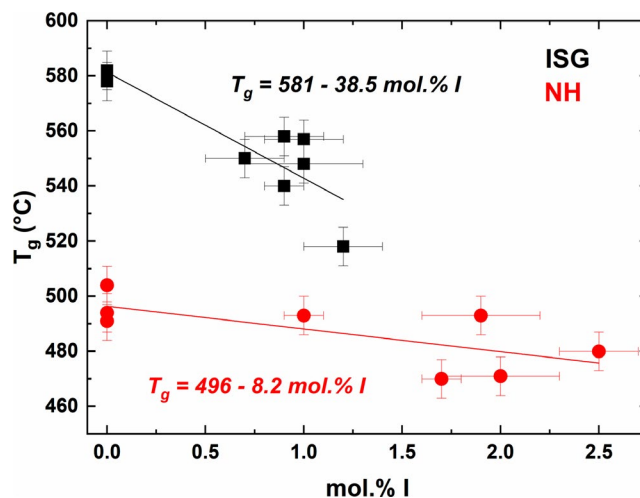
\*The N<sub>4</sub> values have been taken from Jolivet et al.<sup>8</sup> The *italic* values are estimated N<sub>4</sub> values from linear regression.



**FIGURE 3** Heat flow DSC curves acquired on I-bearing glasses after blank subtraction. We applied a slight smoothing function to the obtained curve. Curves for ISG are shown at the top and NH at the bottom. The I content is also indicated. The determined T<sub>g</sub> is shown on each curve and shows that T<sub>g</sub> is a function of both glass composition and I content [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

composition as compared to NH glass composition. We linearly fitted the data to obtain the change in T<sub>g</sub> as a function of I content. The obtained equations reported in Figure 4 suggest that 1 mol% I decreases T<sub>g</sub> by 38.5°C and 8.2°C for ISG and NH glasses, respectively. Considering that I has the same

**TABLE 1** Experimental conditions, iodine content, boron speciation, and glass transition temperature results



**FIGURE 4** Change in T<sub>g</sub> value as a function of I content in mol% in both ISG and NH glasses. Increasing I content decreases T<sub>g</sub> and the slope for T<sub>g</sub> decrease is much more important in the case of ISG than NH as shown by the fitted linear trends [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

dissolution behavior in both compositions (ie, I<sup>-</sup>), it implies that the impact of I dissolution on the glass structure is not identical between the compositions.

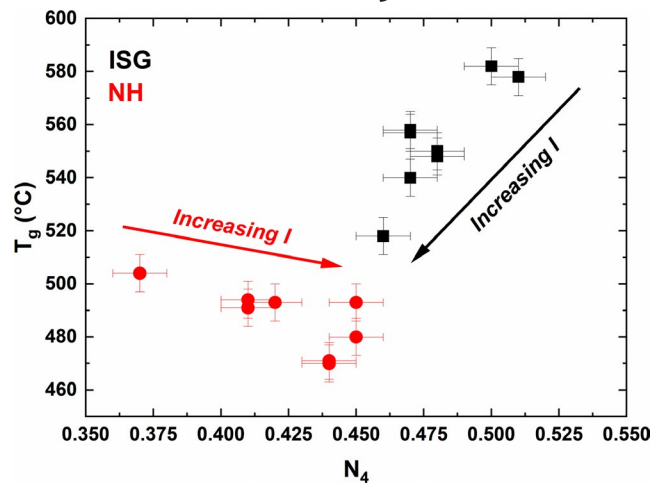
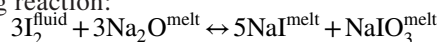
The studied glasses were synthesized under high-pressure conditions. Hence, the effect of pressure conditions on T<sub>g</sub> needs to be addressed. From the structural point of

view, pressure effect on  $T_g$  is often associated with changes in the distribution of structural units within the glass structure;<sup>40,50,66</sup> however, Smedskjaer et al<sup>67</sup> invoked medium order change and packing of the structure to explain the change in macroscopic physical properties for borosilicate glasses. The effect of pressure on  $T_g$  for borosilicate glasses is only poorly investigated. Ding et al<sup>68</sup> showed that viscosity (hence  $T_g$ ) is slightly increasing with increasing pressure in industrial borosilicate glass. In the present work for ISG glasses, we observe a slight effect of pressure on  $T_g$ . For instance, for I-free ISG glasses,  $T_g$  values are 577°C and 578°C at ambient and 1.0 GPa, respectively. The same applies for I-bearing ISG glasses. At 0.9 mol% I, the change in  $T_g$  is from 540°C to 558°C between 0.5 and 1.5 GPa. These results point toward a slight increase in  $T_g$  as a function of pressure for ISG samples that is consistent with the slight increase in viscosity reported by Ding et al<sup>68</sup> on a comparable glass composition (ie, 70% SiO<sub>2</sub> and 11.5% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). This slight increase in  $T_g$  does not counterbalance the strong I effect as observed in Figure 4 for ISG glasses. For NH, it is less clear. For I-free NH glasses, we observe a decrease in  $T_g$  with increasing pressure:  $T_g$  is changing from 504°C to 491°C between ambient and 1.5 GPa. However, at ~2 mol% I, we observe an increase in  $T_g$  from 471°C to 480°C and to 493°C between 1.0 and 1.5 GPa, respectively. In the light of the results obtained on both glass compositions, the pressure effect is probably dependent on bulk composition; hence, further work is needed to determine the systematic evolution of  $T_g$  as a function of borosilicate glass composition. Nonetheless, the pressure effect appears limited in the range of pressure investigated and compared to the I effect shown in Figure 4.

## 4 | DISCUSSION

### 4.1 | The impact of iodine on the local environment of the borosilicate glass and the relationship to $T_g$

We have shown from Figure 4 that  $T_g$  is influenced by the presence of I and that increasing I decreases the  $T_g$ . Comparable behavior has been observed in previous work for B-rich borosilicate glass compositions.<sup>7</sup> We also show that the influence of I on  $T_g$  is not the same in between the compositions with a decreasing slope that is more important for ISG than for NH. Jolivet et al<sup>8</sup> demonstrated that the local environments of Na<sup>+</sup> (or Ca<sup>2+</sup>) are involved in the I dissolution. The XPS results shown in Figure 2 indicate that the I dissolution mechanism is the same regardless of the glass composition. Riley et al<sup>15</sup> suggested that I dissolution in borosilicate glasses could be explained by the following reaction:



**FIGURE 5** Change in  $T_g$  as a function of  $N_4$  as provided by Jolivet et al<sup>8</sup> and determined from <sup>11</sup>B NMR. The contrasting behavior between ISG and NH can be explained by the effect of I on the boron network: polymerizing for NH and depolymerizing for ISG [Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com)]

In this reaction, I is dissolved in the glass structure as NaI (a similar reaction could be written with Ca<sup>2+</sup>), but also as NaIO<sub>3</sub>. Except for NH23-2, we did not identify the presence of iodate molecular groups and certainly not with a ratio of 1:5 with iodide. Although it is out of the scope of this work, it implies that another mechanism has to be invoked to explain the I dissolution as I<sup>-</sup> species. One hypothesis is that in the dissolution process, I atoms interact with the charges available on the borate and/or silicate networks. Actually, Jolivet et al<sup>8</sup> also showed that the borate network is affected by the I dissolution and variably as a function of composition. For instance, they showed that  $N_4$  value increases with increasing I content for NH, whereas  $N_4$  decreases with increasing I content for ISG. Meanwhile, based on Raman spectroscopic results, they mentioned that silicate network does not seem to be affected by the I dissolution. This latter aspect requires further investigations to be confirmed.

We have plotted in Figure 5 the change in  $T_g$  as a function of  $N_4$  value as reported in Jolivet et al<sup>8</sup>. For several samples (ie, ISG21-2, 22-1, 13, and NH21-2), we have calculated an approximate value for  $N_4$  with a linear regression using the data from Jolivet et al<sup>8</sup>. We observe two trends, one for each composition. To our opinion, there are competing effects, I content and change in the  $N_4$ , that explain the difference on the slope for  $T_g$  as a function of glass composition. Smedskjaer et al<sup>51</sup> showed that  $T_g$  is a complex function of the glass composition and the structural arrangement in borosilicate glasses; however, globally, an increasing  $N_4$  value is correlated with an increase in  $T_g$  value (see figure 17 in Smedskjaer et al<sup>51</sup>). It appears consistent with the fact that BO<sub>4</sub> units represent the most polymerized unit in the boron network, namely tetrahedral boron is mostly surrounded by bridging oxygens.<sup>44</sup> With analogy to the pure silicate glasses,

there is a positive correlation between  $T_g$  and the degree of polymerization. Consequently, for ISG glass, I dissolution is accompanied by a decrease in  $N_4$ , hence the slope of  $T_g$  decrease will be steeper than for NH glass showing an increase in  $N_4$ . The increase in the degree of polymerization for I-bearing NH glasses opposes to the I effect on  $T_g$ .

By analogy, the I dissolution is comparable to the dissolution of  $\text{CO}_3^{2-}$  molecular groups in silicate melts. It has been shown<sup>69</sup> that  $\text{CO}_3^{2-}$  forms free ionic carbonates such as  $\text{M}^{n+}\text{CO}_3^{2-}$  where  $\text{M}^{n+}$  is a charge compensating cation (eg,  $\text{Na}^+$  or  $\text{Ca}^{2+}$ ). The proposed mechanism for I dissolution is similar in the sense that an alkaline (or alkaline-earth) cation is scavenged to compensate the negative charge of  $\text{I}^-$ .<sup>14,15</sup> For  $\text{CO}_2$ , such dissolution mechanism induces an increase in the degree of polymerization of the silicate network; however, a slight decrease in  $T_g$  is observed.<sup>31</sup> It was interpreted as resulting from the competing effect of the lower viscosity of carbonate melt<sup>70</sup> and the higher viscosity of the silicate melt counterpart. For the I case, we suspect that similar reasoning can be adopted. In the case of NH, the presence of Na-I will provoke a strong decrease in  $T_g$  that is counterbalanced by the increase in the degree of polymerization of the borate network units (ie, increasing  $N_4$ ) resulting in the lower slope observed in Figure 4 and Figure 5. On the contrary, for ISG, the I dissolution as Na-I is accompanied by a decrease in the degree of polymerization of the borate network units (ie, decreasing  $N_4$ ) resulting in the steepest slope observed in Figure 4 and Figure 5. The nature of the chemical reactions involved in the polymerization changes for the borate network units is still debated; however, we suspect that the anionic species play a major role.

## 4.2 | Implication and perspectives for the immobilization of the $^{129}\text{I}$ radioisotope in nuclear waste glasses

Several waste forms have been considered for the immobilization of I radioisotopes with different levels of I concentrations; each having benefits and disadvantages. Riley et al<sup>5</sup> provided a review of the different waste forms that can be used to store a large quantity of I radioisotopes. Interesting candidates are hot isostatic pressing of Ag-I crystalline compounds (~5-10 mol% I), Ag-functionalized silica aerogel (~15 mol% I), and Ag-based phosphate glass (>10 mol% I). The current high-pressure borosilicate glasses do not represent the highest possible I concentrated waste form; however, the intrinsic high stability of the borosilicate glasses makes them a good candidate for the immobilization of iodine.

The choice of a specific glass matrix for the immobilization of  $^{129}\text{I}$  radioisotopes requires a high stability of the network through time, with regard to the thermal activity of radioisotopes and their decays, and high chemical and

physical stability under environmental repository conditions (ie, aqueous fluid circulation and composition, redox, pH, pressure, and temperature).

Although  $^{129}\text{I}$  is not a strong thermo-active radioisotope ( $\beta$ - $\gamma$  emitter), the recent advances in the development of specific incorporation matrix, such as Ag-based phosphate<sup>71</sup> and tellurite,<sup>72</sup> is not an entirely suitable solution considering the low  $T_g$  of these materials (<200°C).

At the observed level of I incorporation in the borosilicate glass matrix (up to 2.5 mol%), it is unlikely that the  $T_g$  will be low enough to reach a temperature at which the network structure is damaged. In first approximation, on a linear evolution of  $T_g$  as a function of I content as shown in Figure 4, ~8 mol% are required for decreasing  $T_g$  down to ~200°C for ISG glass. Considering that iodine has less important impact on  $T_g$  for NH than for ISG, we believe that NH glass that has a typical LAW glass composition is better suited for the specific immobilization of  $^{129}\text{I}$ . However, alteration experiments on such glass need to be assessed to evaluate the chemical durability.

Furthermore, Jolivet et al<sup>8</sup> showed that the proportion of  $\text{BO}_4$  units increases with increasing I content in NH glass, which could explain the lower slope for  $T_g$  in Figure 4. The  $\text{BO}_4$  structural unit in the boron network represents the most stable (because more polymerized) structural motif in comparison to  $\text{BO}_3$  (less polymerized). As a result, despite the decrease in  $T_g$ , the I-bearing NH glasses will tend to become more stable with the I dissolution considering the increase in  $N_4$  as shown in Figure 5. Finally, recent work<sup>73</sup> has shown that the glass dissolution is affected by the  $N_4$  of the glass and that minimum dissolution rate is observed when the  $N_4$  is high. Again, in the present work, I-bearing NH glass represents a potential adequate solution for the immobilization of  $^{129}\text{I}$  as the I dissolution increases the  $N_4$ .

Further work is currently requested to determine the I effect on  $T_g$  for nuclear waste glasses. I dissolved as  $\text{I}^-$  does not represent the most stable or immobile form for I. Iodate ( $\text{I}^{5+}$ ) present as  $\text{IO}_3^{2-}$  is the other I species, formed in oxidizing conditions due to the radiolysis effect.<sup>74</sup> In the context of a nuclear waste repository site in clay formation, it has been shown that the iodate form has a high affinity for clays.<sup>75</sup> Thus, it would be of interest to determine the change in  $T_g$  for  $\text{IO}_3^-$ -bearing borosilicate glasses.

## 5 | SUMMARY

In the present work, we have investigated the  $T_g$  for a series of borosilicate glasses with composition relevant to nuclear waste immobilization and doped with iodine (I). The objective of this work was to determine the I effect on  $T_g$  with the potential application of  $^{129}\text{I}$  radioisotope immobilization in borosilicate glasses. We studied glasses (ISG and NH) reported in Jolivet et al<sup>8</sup> and having I content ranging up to 2.5 mol%.

We have shown from XPS results that I is mostly dissolved as iodide species ( $I^-$ ) in consistency with previous investigations. DSC results show that increasing I content induces a decrease in  $T_g$ . However, this decrease is different as a function of glass composition. For instance, a more important decrease in  $T_g$  is seen for ISG than for NH. We ascribed this difference to the structural modifications of the boron network upon I dissolution as  $I^-$  species. For NH, I dissolution polymerizes the boron network, whereas it depolymerizes the boron network for ISG. Hence, in the latter case, there is combining effect on decreasing the  $T_g$  value: presence of Na-I and depolymerization.

Although ISG glass composition is considered as a standard simulant glass for nuclear waste radioisotopes, the strong decrease in  $T_g$  upon I dissolution questions the use of this glass composition for the particular case of  $^{129}I$ . A more specific glass matrix composition having (a) high  $T_g$  value, (b) lower  $T_g$  decrease, and (c) accompanied by a polymerization effect with I dissolution would be more suitable. The LAW NH composition represents a good compromise as it dissolves large I amount, it has a high  $T_g$  in comparison to the existing specific matrix for I conditioning (eg, Ag-bearing phosphate glass), and I only slightly decreases  $T_g$ .

## ACKNOWLEDGMENT

The authors are grateful to the Région Pays de la Loire, which financed the current work through the Pari Scientifique "CIPress". The authors thank the Laboratoire de Planétologie et Géodynamique, the Institut des Matériaux Jean Rouxel, Institut Mines-Telecom Atlantique, the University of Nantes, and the CNRS for providing access to the analytical facilities. We wish to thank Eric Chevrel from IMT Atlantique for his assistance with the DSC measurements. We wish to thank Prof. Du and two anonymous reviewers for their fruitful comments to improve the manuscript.

## ORCID

Yann Morizet  <https://orcid.org/0000-0001-9599-245X>

## REFERENCES

- Bureau H, Auzende A-L, Marocchi M, Raepsaet C, Munsch P, Testemale D, et al. Modern and past volcanic degassing of iodine. *Geochim Cosmochim Acta*. 2016;173:114–25.
- Leroy C, Bureau H, Sanloup C, Raepsaet C, Glazirin K, Munsch P, et al. Xenon and iodine behaviour in magmas. *Earth Planet Science Lett*. 2019;522:144–54.
- Hmra P. Retention of halogens in waste glass. U.S. Department of Energy, 2010.
- McKeown DA, Muller IS, Pegg IL. Iodine valence and local environments in borosilicate waste glasses using X-ray absorption spectroscopy. *J Nuc Mat*. 2015;456:182–91.
- Riley BJ, Vienna JD, Strachan DM, McCloy JS, Jerden JL Jr. Materials and processes for the effective capture and immobilization of radioiodine: a review. *J Nuc Mat*. 2016;470:307–26.
- Cicconi MR, Pili E, Grousset L, Neuville DR. The influence of glass composition on iodine solubility. *Mat Res Soc*. 2019;4:971–9.
- Cicconi MR, Pili E, Grousset L, Florian P, Bouillard JC, Vantelon D, et al. Iodine solubility and speciation in glasses. *Sci Rep*. 2019;9:7758.
- Jolivet V, Morizet Y, Paris M, Suzuki-Muresan T. High pressure experimental study on iodine solution mechanisms in nuclear waste glasses. *J Nuc Mat*. 2020;533:152112.
- Raisbeck MFX, Yiou GM. Measurements of carrier free  $^{129}I/^{127}I$  in environmental samples by accelerator mass spectrometry. *Min Mag*. 1999;62:953–4.
- Aldahan A, Alfimov V, Possnert G.  $^{129}I$  anthropogenic budget: major sources and sinks. *App Geochem*. 2007;22:606–18.
- Tournassat C, Gaucher EC, Fattahi M, Grambow B. On the mobility and potential retention of iodine in the Callovian-Oxfordian formation. *Phys Chem Earth*. 2007;32:539–51.
- Reithmeier H, Lazarev V, Rühm W, Nolte E. Anthropogenic  $^{129}I$  in the atmosphere: overview over major sources, transport processes and deposition pattern. *Sci Tot Env*. 2010;408:5052–64.
- Chen X, Gong M, Yi P, Aldahan A, Yu Z, Possnert G, et al. Distribution of  $^{129}I$  in terrestrial surface water environments. *Nuc Inst Meth Phys Res B*. 2015;361:604–8.
- Muller IS, McKeown DA, Pegg IL. Structural behavior of Tc and I Ions in nuclear waste glass. *Proc Mater Sci*. 2014;7:53–9.
- Riley BJ, Schweiger MJ, Kim D-S, Lukens WW, Williams BD, Iovin C, et al. Iodine solubility in a low-activity waste borosilicate glass at 1000°C. *J Nuc Mat*. 2014;452:178–88.
- Ojovan MI, Lee WE. Connectivity and glass transition in disordered oxide systems. *J Non-Cryst Solids*. 2010;356:2534–40.
- Dingwell DB, Webb SL. Relaxation in silicate melts. *Eur J Min*. 1990;2:427–49.
- Moynihan CT, Easteal AJ, DeBolt MA, Tucker J. Dependence of fictive temperature of glass on cooling rate. *J Am Cer Soc*. 1976;59:12–6.
- Boekenhauer R, Zhang H, Feller S, Bain D, Kambeyanda S, Budhwani K, et al. The glass transition temperature of lithium borosilicate glasses related to atomic arrangements. *J Non-Cryst Solids*. 1994;175:137–44.
- Avramov I, Ts V, Penkov I. The glass transition temperature of silicate and borate glasses. *J Non-Cryst Solids*. 2005;351:472–6.
- Maji BK, Jena H, Asuvathraman R. Electrical conductivity and glass transition temperature ( $T_g$ ) measurements on some selected glasses used for nuclear waste immobilization. *J Non-Cryst Solids*. 2016;434:102–7.
- Raut AP, Deshpande VK. Influence of alumina addition and gamma irradiation on the lithium borosilicate glasses. *Rad Phys Chem*. 2018;149:118–25.
- Mazurin OV, Streltsina MV, Shvaiko-Shvaikovskaya TP. Handbook of glass data: part A. Silica glass and binary silicate glasses. Physical Science Data. Amsterdam: Elsevier; 1983,15.
- Neyret M, Lenoir M, Grandjean A, Massoni N, Penelon B, Malki M. Ionic transport of alkali in borosilicate glass. Role of alkali nature on glass structure and on ionic conductivity at the glassy state. *J Non-Cryst Solids*. 2015;410:74–81.
- Shih Y-T, Jean JH. Mixed modifier effect in lithium-calcium borosilicate glasses. *J Am Cer Soc*. 2017;100:5482–9.
- Whittington A, Richet P, Linard Y, Holtz F. The viscosity of hydrous phonolites and trachytes. *Chem Geol*. 2001;174:209–23.
- Deubener J, Muller R, Behrens H, Heide G. Water and the glass transition temperature of silicate melts. *J Non-Cryst Solids*. 2003;330:268–73.
- Giordano D, Russell JK, Dingwell DB. Viscosity of magmatic liquids: a model. *Earth Planet Sci Lett*. 2008;271:123–34.



29. Behrens H, Bauer U, Reinsch S, Kiefer P, Müller R, Deubener J. Structural relaxation mechanisms in hydrous sodium borosilicate glasses. *J Non-Cryst Solids*. 2018;497:30–9.
30. Morizet Y, Nichols ARL, Kohn SC, Brooker RA, Dingwell DB. The influence of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> on the glass transition temperature: insights into the effects of volatiles on magma viscosity. *Eur J Mineral*. 2007;19:657–69.
31. Morizet Y, Paris M, Sifre D, Di Carlo I, Ory S, Gaillard F. Towards the reconciliation of viscosity change and CO<sub>2</sub>-induced polymerization in silicate melts. *Chem Geol*. 2017;458:38–47.
32. Sandland TO, Du L-S, Stebbins JF, Webster JD. Structure of Cl-containing silicate and aluminosilicate glasses: a <sup>35</sup>Cl MAS-NMR study. *Geochim Cosmochim Acta*. 2004;68:5059–69.
33. Zimova M, Webb SL. The combined effects of chlorine and fluorine on the viscosity of aluminosilicate melts. *Geochim Cosmochim Acta*. 2007;71:1553–62.
34. Evans KA, Mavrogenes JA, O'Neill HS, Keller NS, Jang L-Y. A preliminary investigation of chlorine XANES in silicate glasses. *Geochem Geophys Geosys*. 2008;9:Q10003.
35. Zhao W, Li K, Lin P, Xu K, Tan S. Dissolution of Cl in alkaline earth (Ca, Sr, Ba) aluminosilicate glasses. *J Non-Cryst Solids*. 2019;516:56–62.
36. Volf MB. *Glass Science and Technology, 7: Chemical Approach to Glass*. New York: Elsevier Scientific Publishers; 1984.
37. Giordano D, Russell JK. A rheological model for glassforming silicate melts in the systems CAS, MAS, MCAS. *J Phys Condens Matter*. 2007;19:255148–59.
38. Mysen BO. Effect of pressure, temperature and bulk composition on the structure and species distribution in depolymerised alkali aluminosilicate melts and quenched melts. *J Geophys Res B*. 1990;95:15733–44.
39. Doweidar H. Density-structure correlations in silicate glasses. *J Non-Cryst Solids*. 1999;249:194–200.
40. Allwardt JR, Stebbins JF, Terasaki H, Du L-S, Frost DJ, Withers AC, et al. Effect of structural transitions on properties of high-pressure silicate melts: <sup>27</sup>Al NMR, glass densities, and melt viscosities. *Am Mineral*. 2007;92:1093–104.
41. Guillot B, Sator N. A computer simulation study of natural silicate melts. Part II: high pressure properties. *Geochim Cosmochim Acta*. 2007;71:4538–56.
42. Dell WJ, Bray PJ, Xiao SZ. <sup>11</sup>B NMR studies and structural modeling of Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses of high soda content. *J Non-Cryst Solids*. 1983;58:1–16.
43. Wang S, Stebbins JF. Multiple-quantum magic-angle spinning <sup>17</sup>O NMR studies of borate, borosilicate, and boroaluminates glasses. *J Am Ceram Soc*. 1999;82:1519–28.
44. Du LS, Stebbins JF. Network connectivity in aluminoborosilicate glasses: a high-resolution <sup>11</sup>B, <sup>27</sup>Al and <sup>17</sup>O NMR study. *J Non-Cryst Solids*. 2005;351:3508–20.
45. Holland D, Parkinson BG, Islam MM, Duddridge A, Roderick JM, Howes AP, et al. NMR insights into wasteforms for the vitrification of high-level nuclear waste. *Appl Magn Reson*. 2007;32:483–97.
46. Angeli F, Charpentier T, Gaillard M, Jollivet P. Influence of zirconium on the structure of pristine and leached soda-lime borosilicate glasses: towards a quantitative approach by <sup>17</sup>O MQMAS NMR. *J Non-Cryst Solids*. 2008;354:3713–22.
47. Holbrook C, Chakraborty S, Ravindren S, Boolchand P, Goldstein JT, Stutz CE. Topology and glass structure evolution in (BaO)<sub>x</sub>((B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>32</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>68</sub>)<sub>100-x</sub> ternary— Evidence of rigid, intermediate, and flexible phases. *J Chem Phys*. 2014;140:144506.
48. Jolivet V, Jossé L, Rivoal M, Paris M, Morizet Y, Carole LA, et al. Quantification of boron in aluminoborosilicate glasses using Raman and <sup>11</sup>B NMR. *J Non-Cryst Solids*. 2019;511:50–61.
49. Du LS, Stebbins JF. Solid-state NMR study of metastable immiscibility in alkali borosilicate glasses. *J Non-Cryst Solids*. 2003;315:239–55.
50. Du LS, Allwardt JR, Schmidt BC, Stebbins JF. Pressure-induced structural changes in a borosilicate glass-forming liquid: boron coordination, non-bridging oxygens, and network ordering. *J Non-Cryst Solids*. 2004;337:196–200.
51. Smedskjaer MM, Mauro JC, Youngman RE, Hogue CL, Potuzak M, Yue Y. Topological principles of borosilicate glass chemistry. *J Phys Chem B*. 2011;115:12930–46.
52. Inagaki Y, Kikunaga T, Idemitsu K, Arima T. Initial dissolution rate of the International Simple Glass as a function of pH and temperature measured using microchannel flow-through test method. *Int J App Glass Sci*. 2003;4:317–27.
53. Gin S, Jollivet P, Fournier M, Angeli F, Frugier P, Charpentier T. Origin and consequences of silicate glass passivation by surface layers. *Nature Comm*. 2015;6:1–8.
54. Elia A, Ferrand K, Lemmens K. Determination of the forward dissolution rate for international simple glass in alkaline solutions. *MRS Adv*. 2017;12:661–7.
55. Abdelouas A, El Mendili Y, Ait Chaou A, Karakurt G, Hartnack C, Bardeau J-F, et al. A preliminary investigation of the ISG glass vapor hydration. *Int J Appl Glass Sci*. 2013;4:307–16.
56. Charpentier T, Martel L, Mir AH, Somers J, Jégou C, Peugeot S. Self-healing capacity of nuclear glass observed by NMR spectroscopy. *Sci Rep*. 2016;6:25499.
57. Gin S, Abdelouas A, Criscenti LJ, Ebert WL, Ferrand K, Geisler T, et al. An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass. *Mater Today*. 2013;16:243–8.
58. Tougaard S. Universality classes of inelastic electron scattering cross-sections. *Surf Inter Anal*. 1997;25:137–54.
59. Tojo T, Tachikawa T, Fujitsuka M, Majima T. Iodine-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts: correlation between band structure and mechanism. *J Phys Chem C*. 2008;112:14948–54.
60. Li K, Zhao Y, Zhang P, He C, Deng J, Ding S, et al. Combined DFT and XPS investigation of iodine anions adsorption on the sulfur terminated (001) chalcopyrite surface. *App Surf Science*. 2016;390:412–21.
61. Moulder JF, Stickle WF, Sobol PE, Bomben KD. *Handbook of W-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Spectra*. In: Chastain J, editor. Eden Prairie, Minnesota: Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division; 1992.
62. Kägi R, Müntener O, Ulmer P, Ottolini L. Piston-cylinder experiments on H<sub>2</sub>O undersaturated Fe-bearing systems: an experimental setup approaching fO<sub>2</sub> conditions of natural calc-alkaline magmas. *Am Mineral*. 90:708–17.
63. Gong YX, Wren AW, Mellott NP. Quantitative morphological and compositional evaluation of laboratory prepared aluminoborosilicate glass surfaces. *App Surf Sci*. 2015;324:594–604.
64. Guerette M, Huang L. In-situ Raman and Brillouin light scattering study of the international simple glass in response to temperature and pressure. *J Non-Cryst Solids*. 2015;411:101–5.
65. Kaspar TC, Ryan JV, Pantano CG, Rice J, Trivelpiece C, Hyatt NC, et al. Physical and optical properties of the International Simple Glass. *Nature Mat Degrad*. 2019;3:1–15.
66. Bista S, Stebbins JF, Wu J, Gross TM. Structural changes in calcium aluminoborosilicate glasses recovered from pressures of 1.5

- to 3 GPa: Interactions of two network species with coordination number increases. *J Non-Cryst Solids*. 2017;478:50–7.
67. Smedskjaer MM, Youngman RE, Striepe S, Potuzak M, Bauer U, Deubener J, et al. Irreversibility of pressure induced boron speciation change in glass. *Sci Rep*. 2014;4:3770.
68. Ding L, Thieme M, Demouchy S, Kunisch C, Kaus BJP. Effect of pressure and temperature on viscosity of a borosilicate glass. *J Am Ceram Soc*. 2018;101:3936–46.
69. Morizet Y, Florian P, Paris M, Gaillard F.  $^{17}\text{O}$  NMR evidence of free ionic clusters  $\text{M}^{n+} \text{CO}_3^{2-}$  in silicate glasses: precursors for carbonate-silicate liquids immiscibility. *Am Mineral*. 2017;102:1561–4.
70. Kono Y, Kenney-Benson C, Hummer D, Ohfuji H, Park C, Shen G, et al. Ultralow viscosity of carbonate melts at high pressures. *Nature Comm*. 2014;5:5091.
71. Chabauty A-L, Campayo L, Méar FO, Montagne L. Niobium- and bismuth-silver phosphate glasses for the conditioning of radioactive iodine. *J Non-Cryst Solids*. 2019;510:51–61.
72. Lee CW, Pyo J-Y, Park HS, Yang JH, Heo J. Immobilization and bonding scheme of radioactive iodine-129 in silver tellurite glass. *J Nuc Mat*. 2017;492:239–43.
73. Goetschius KL, Beuerlein MA, Bischoff CM, Brow RK. Dissolution behavior of ternary alkali-alkaline earth-borate glasses in water. *J Non-Cryst Solids*. 2018;487:12–8.
74. Lin CC. Chemical behavior of radioiodine in BWR systems-I. *Inorg Nuc Chem*. 1979;42:1093–9.
75. Kaplan DI, Serne RJ, Parker KE, Kutnyakov IV. Iodide sorption to subsurface sediments and illitic minerals. *Env Sci Tech*. 2000;34:399–405.

**How to cite this article:** Jolivet V, Morizet Y, Hamon J, Paris M, Suzuki-Muresan T. The influence of iodide on glass transition temperature of high-pressure nuclear waste glasses. *J Am Ceram Soc*. 2021;104:1360–1369. <https://doi.org/10.1111/jace.17571>

Dans les méandres de la rédaction, l'année 2020 est frappée par la pandémie de SRAS-Cov2. Confiné à la maison, la difficulté d'accès aux travaux scientifiques se fait ressentir. Le coût de l'accès à ces publications est tout simplement trop élevé s'il n'est pas assuré par les abonnements d'un laboratoire. Par ailleurs, ma thèse est liée à de nombreux domaines, dont certains ne font pas partie des abonnements couverts par mon laboratoire. Comble de l'absurde, ce fut le cas de l'une de mes propres études.

Il s'agit là d'un système vicié où le contribuable n'a pas accès gratuitement aux recherches qu'il a financées.

J'aimerais saluer ici toutes les personnes qui se battent pour rendre gratuit et libre l'accès aux savoirs scientifiques, parfois au prix de leur liberté.

*« Tout ce qui dégrade la culture raccourcit les chemins qui mènent à la servitude. » - A. Camus.*

*Quand même!*

- *S. Bernhardt*



**Titre :** Synthèse de matrices vitreuses en conditions extrêmes dopées en iode : Application au stockage sous pression des radioisotopes produits de l'industrie nucléaire.

**Mots clés :** Haute Pression, Verres nucléaires, Iode,  $^{129}\text{I}$ , Structure vitreuse.

**Résumé :**

L' $^{129}\text{I}$  est un produit de fission de l'uranium dans les centrales nucléaires. Il est radiotoxique, très mobile dans l'environnement, et a une demi-vie longue (15.6 Ma). Le conditionnement de  $^{129}\text{I}$  dans les verres nucléaires pour un stockage géologique est compliqué par sa forte volatilité à haute température.

La vitrification des verres nucléaires sous pression est une solution qui peut pallier ce problème, car la solubilité des éléments volatils dans les liquides augmente avec la pression.

Des analogues de verres nucléaires ont été vitrifiés sous haute pression (0.5-2 GPa) pour déterminer la solubilité de l'iode dans les verres, en fonction de paramètres thermodynamiques et compositionnels.

La solubilité de l'iode dans les verres dépend de la pression, de la teneur en bore, mais également de la teneur en cations non formateurs de réseau. Les verres borosilicatés polymérisés comme le simulatant de verre nucléaire ISG incorporent  $\sim 1$  mol.% d'iode, tandis que les verres dépolymérisés comme les "Low Activity Waste Glass" en incorporent  $\sim 2$  mol.%.

L'iode s'incorpore dans les verres au voisinage des cations non formateurs de réseau. Ce faisant, il modifie l'état de polymérisation du réseau. L'iode a un effet dépolymérisant sur les verres polymérisés, et inversement pour les verres dépolymérisés. La solubilité de l'iode est également fortement influencée par son état d'oxydation, l'espèce  $\text{I}^{5+}$  étant bien plus soluble dans les verres que l'espèce  $\text{I}^-$ .

**Title:** I-bearing glasses vitrified under extreme conditions: implications for the conditioning of  $^{129}\text{I}$  in nuclear waste glasses.

**Keywords:** High Pressure, Nuclear Waste Glasses, Iodine,  $^{129}\text{I}$ , Glass Structure

**Abstract:** The  $^{129}\text{I}$  isotope is a long-lived isotope, radiotoxic and highly mobile by-product of fission reactors. Its disposal in geological repositories requires matrix at least as durable as current nuclear waste glasses. The volatility of iodine at high temperature is a concern for nuclear waste glass processing, because its evaporation prior to vitrification, results in a low retention rate in the final glass.

The present study investigates the use of vitrification under high pressure for the conditioning of iodine in nuclear waste glasses. Simulants of nuclear waste glasses were held in extreme conditions (0.5-2 GPa) to assess the solubility of iodine in various compositions and thermodynamic conditions.

Pressure, boron content and non-network forming cations content are key parameters to dissolve iodine in borosilicate glasses. Polymerized glasses like the International Simple Glass incorporates  $\sim 1$  mol.% I while depolymerized glasses, such as Low Activity Waste glasses can incorporate  $\sim 2$  mol.% I.

Iodine is incorporated in the vicinity of the non-network forming cations, and induce changes in the polymerization state of the network. Polymerized glasses (like ISG) tends to depolymerize with the addition of iodine in the structure, while the opposite occurs for depolymerized glasses. Iodine solubility is also strongly dependent with its oxidation state, the  $\text{I}^{5+}$  is more soluble in glasses than the  $\text{I}^-$  specie.