

COLLOQUE

XIV^{es}

Journées
Nationales

de Radiochimie

et de

Chimie

Nucléaire

11 & 12 septembre 2014



Auditorium IPN Orsay



Contact et inscription

jnr-orsay-2014@ipno.in2p3.fr

<http://indico.in2p3.fr//event/jnr-orsay-2014>



Le comité d'organisation remercie ses partenaires pour leur soutien.



IN2P3
Institut de Physique Nucléaire
et de Physique des Particules



AMETEK ADVANCED MEASUREMENT TECHNOLOGY





TABLE DES MATIERES

PROGRAMME	1
RESUMES DES PRESENTATIONS ORALES DU JEUDI 11 SEPTEMBRE 2014	7
RESUMES DES PRESENTATIONS ORALES DU VENDREDI 12 SEPTEMBRE 2014 ...	37
RESUMES DES PRESENTATIONS PAR AFFICHE	63
LISTE DES PARTICIPANTS	101

PROGRAMME

JEUDI 11 SEPTEMBRE 2014

08:30 - 09:30 : **Accueil - Café**

09:30 - 09:50 : **Introduction**

09:50 - 10:35 : **Conférence plénière**

Robert GUILLAUMONT

10:35 - 11:55 : **Session 1 : Le combustible nucléaire**

10:35 - 10:55 : Elaboration des nanoparticules d'oxydes d'actinides de morphologie contrôlée
Galy Ingrid NKOU BOUALA

10:55 - 11:15 : Etude des diagrammes de phases Na-U-O et Na-Np-O pour la sûreté des réacteurs rapides refroidis au sodium (SFRs)
Anna SMITH

11:15 - 11:35 : Relations entre précurseurs et comportement au frittage : vers un contrôle de la microstructure des oxydes (U, Ce)O₂
Julien MARTINEZ

11:35 - 11:55 : Etude de la spéciation de l'uranium (IV) et du thorium (IV) par les ions fluorures en milieu sels fondus
Davide RODRIGUES

11:55 - 15:55 : **Session 2 : Le traitement du combustible**

11:55 - 12:15 : Electrodeposition de lanthane dans des liquides ioniques hydrophobes : mécanismes et croissance des dépôts
Servando LOPEZ-LEON

12:15 - 14:15 : **Repas**

14:15 - 14:35 : Analyse semi quantitative de cations métalliques en phase organique par le biais d'ultramicroélectrodes
Mohamed Ali BAHRI

14:35 - 14:55 : Réduction cathodique de solutions de plutonium (IV) en milieu acide nitrique sur un électrolyseur plaque à membrane
Sélim GEORGETTE

14:55 - 15:15 : Etude du paramagnétisme de complexes d'actinide avec les ligands dipicolinate
Matthieu AUTILLO

15:15 - 15:35 : Complexation d'actinides (III) et (IV) par le macrocycle azoté DOTA
Matthieu AUDRAS / Dominique GUILLAUMONT

15:35 - 15:55 : Comportement sous rayonnement α des oximes et influence sur les propriétés redox des actinides

Amaury COSTAGLIOLA

15:55 - 16:40 : **Pause-café - Session posters**

16:40 - 18:00 : **Session 3 : Les radionucléides et la géosphère**

16:40 - 17:00 : Étude de la réactivité des surfaces des phases argileuses par échange isotopique

Tomo SUZUKI-MURESAN

17:00 - 17:20 : Etude des interactions α -Al₂O₃ / acide fulvique / EuIII par spectrométrie de masse ultra-haute résolution

Guillaume FLEURY

17:20 - 17:40 : Determination of microscopic interactions between actinides and humic substances

Benoît BRUNEL

17:40 - 18:00 : Sélectivité du strontium par les nonatitanates

Arnaud VILLARD

18:00 - 19:30 : **Apéritif - Session posters**

21:00 - 23:30 : **Dîner à Paris**

VENDREDI 12 SEPTEMBRE 2014

09:00 - 9:20 : **Introduction** : Evolution de l'usage des outils de modélisation de la dispersion atmosphérique et de l'impact sanitaire et environnemental dans l'aide à la gestion des urgences radiologiques
Yasmine BENAMRANE

09:20 - 10:20 : **Session 4 : Radiochimie et santé**

09:20 - 09:40 : Bioaccumulation et spéciation de l'euporium dans l'éponge *A. cavernicola*
Mélody MALOUBIER

09:40 - 10:00 : Mécanismes d'interactions entre des actinides et une protéine : la calmoduline
Florian BRULFERT

10:00 - 10:20 : Spéciation des ions (poly)molybdate et (poly)tungstate sorbés dans une argile anionique en relation avec la production de radioisotopes pour l'imagerie médicale
Athénais DAVANTES

10:20 - 11:05 : **Pause-café - Session posters**

11:05 - 11:25 : Etude de la chimie de l'astate à l'aide de la modélisation moléculaire quantique
Rémi MAURICE

11:25 - 12:25 : **Session 5 : Sûreté du stockage**

11:25 - 11:45 : ^{14}C diffusion in used fuel claddings
Yu XU

11:45 - 12:05 : Migration du deuterium dans le graphite nucléaire : conséquences sur le comportement du tritium dans des réacteurs de type UNGG et sur la purification des graphites irradiés
Maël LE GUILLOU

12:05 - 12:25 : Quantification de la production de gaz de radiolyse dans les colis de déchets MAVL : présentation de l'outil STORAGE
Elisa LEONI

12:25 - 14:10 : **Repas**

14:10 - 15:10 : **Session 6 : Outils pour la radiochimie**

14:10 - 14:25 : Advances on MARS: the beamline dedicated to radioactive materials at synchrotron SOLEIL
Pier Lorenzo SOLARI

14:25 - 14:40 : De la radiolyse à la radiochimie : la spéciation des radioéléments sous rayonnement α, γ
Johan VANDENBORRE

14:40 – 14:55 : Présentation de $\gamma 3$, un spectromètre électron/photon à haute résolution et bas bruit de fond pour la détection d'ultra-traces de produits de fission et d'activation dans l'environnement

Antoine CAGNIANT

14:55 - 15:10 : Analyses de déchets issus de l'industrie nucléaire

Pascal FICHET

15:10 - 15:25 : **NEEDS**

Charles-Olivier BACRI

15:25 - 16:25 : **Table ronde**

Présidée par Robert Guillaumont

16:25 - 16:45 : **Conclusion**





RESUMES DES PRESENTATIONS ORALES

DU JEUDI 11 SEPTEMBRE 2014

ELABORATION DES NANOPARTICULES D'OXYDES D'ACTINIDES DE MORPHOLOGIE CONTROLÉE

G.I. Nkou Bouala¹, R. Lauwerier¹, R. Podor¹, N. Clavier¹, J. Maynadié¹, J. Lechelle², N. Dacheux¹

¹ ICSM, UMR 5257 CEA/CNRS/UM2/ENSCM, Site de Marcoule – Bât. 426, BP 17171, 30207

Bagnols/Cèze cedex, France

² CEA/DEN/DEC/SPUA/LMP, Site de Cadarache – Bât. 717, 13108 St-Paul lez Durance, France

GalyIngrid.nkoubouala@cea.fr

Les nanoparticules (métaux, céramiques, ...) sont des particules de taille comprise entre quelques nanomètres et quelques centaines de nanomètres. Cette taille nanométrique leur confère des propriétés physiques, chimiques ou biologiques particulières. Dans le domaine de l'industrie nucléaire, l'élaboration des nanoparticules d'oxydes d'actinides (uranium et thorium) pourra permettre de proposer de nouvelles voies d'élaboration du combustible nucléaire.

Par des voies de synthèses issues de la chimie douce, des nanosphères d'oxyde d'uranium ont été obtenues par précipitation des cations U^{4+} ou UO_2^{2+} par l'urée en présence de PEG. Une étude paramétrique a permis de déterminer l'influence du temps de murissement et de la température sur la morphologie des nanoparticules synthétisées à partir des deux cations. Lors de la synthèse réalisée à partir d' U^{4+} , la variation de ces paramètres permet de contrôler la taille finale des sphères entre 20 et 250 nm. Lors de la synthèse réalisée à partir d' UO_2^{2+} les sphères obtenues pour des temps de synthèse courts vont évoluer vers la précipitation de cristaux de méta-schoepite (**figure1**).

En utilisant la même voie de synthèse, des nanosphères d'oxyde de thorium de taille comprise entre 30 et 70 nm ont pu être synthétisées. Pour obtenir des sphères de taille supérieure, un second protocole basé sur la complexation du cation Th^{4+} par l'asparagine a été développé spécifiquement. Cette nouvelle voie de synthèse a permis d'obtenir dans un premier temps des nanosphères de 120 nm puis, par variation des conditions de synthèses, des prismes de 300 nm à 5 μm (**figure1**).

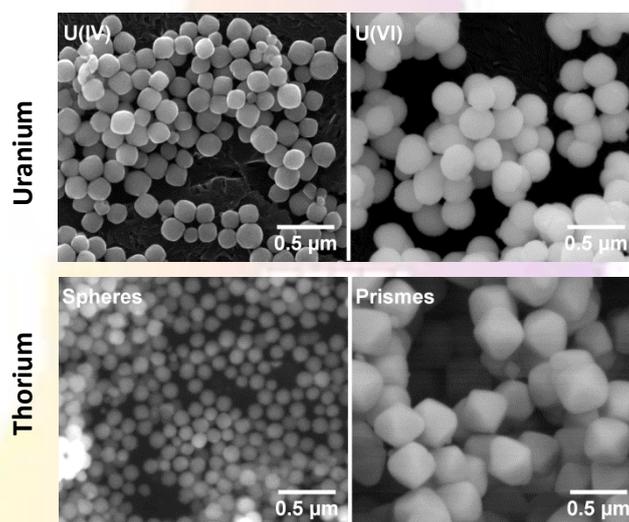
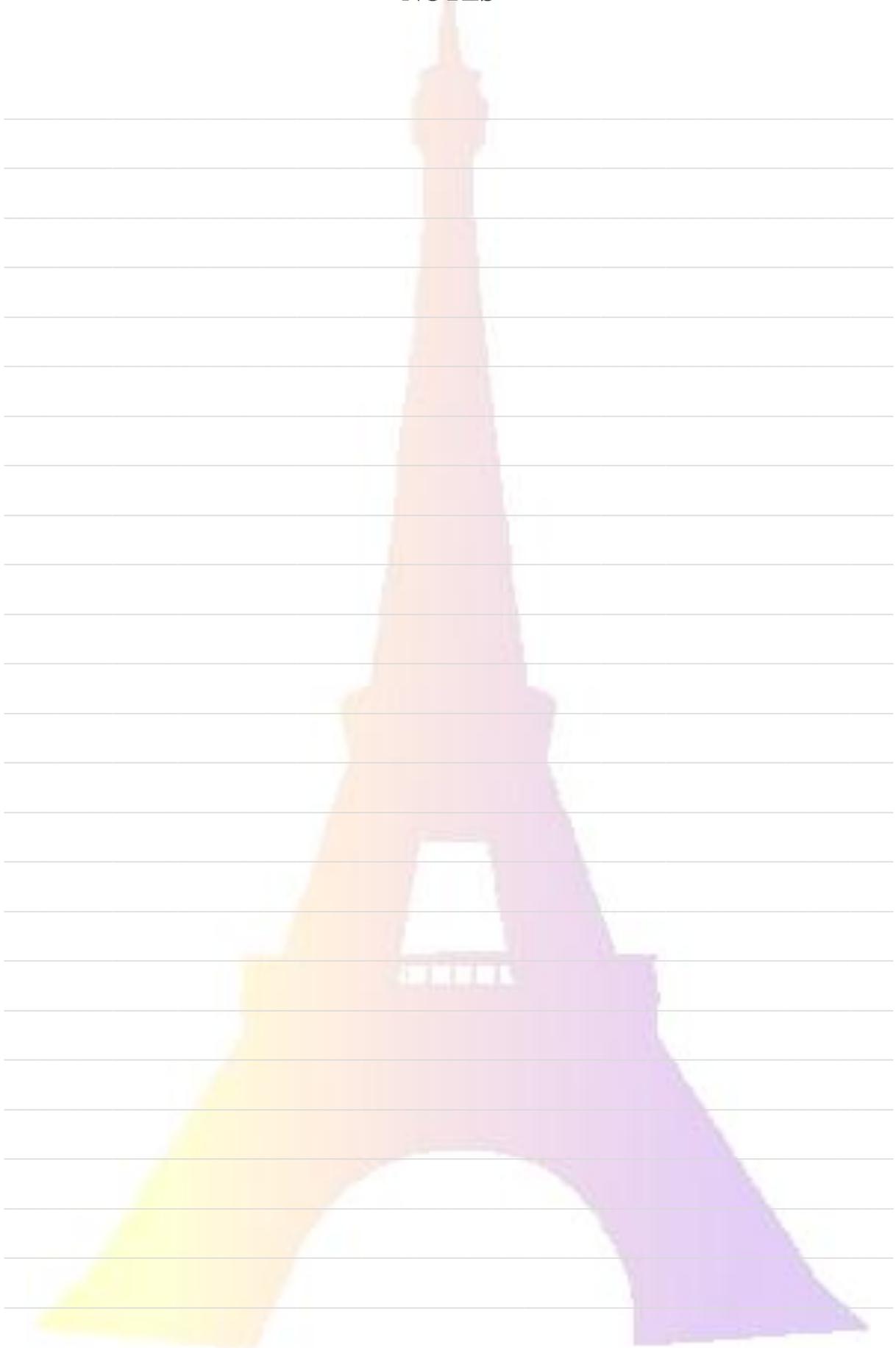


Figure 1 : Images MEBE des nanoparticules d'oxydes d'uranium et d'oxyde de thorium

La caractérisation de ces nanoparticules par combinaison des observations MEB et MET-Haute résolution, par DRX et par SAXS a permis d'identifier les mécanismes réactionnels d'élaboration de ces nanoparticules pour chaque cation. De plus, leur comportement en température lors de la conversion en oxyde des précurseurs synthétisés a été étudié entre 700 et 1000°C.

NOTES



ETUDE DES DIAGRAMMES DE PHASES Na-U-O et Na-Np-O POUR LA SURETE DES REACTEURS RAPIDES REFROIDIS AU SODIUM (SFRs).

A.L. Smith^{1,2}, P.E. Raison¹, L. Martel¹, D. Prieur¹, A. Hen¹, E. Colineau¹, J.-C. Griveau¹, J.-Y. Colle¹, O. Benes¹, E. Suard³, A.C. Scheinost⁴, C. Hennig⁴, G. Wallez⁵, A.K. Cheetham², and R.J.M. Konings²

¹ European Commission, Joint Research Centre, Institute for Transuranium Elements, Allemagne

² University of Cambridge, Department of Materials Science and Metallurgy, Royaume Uni

³ Institut Laue Langevin, France

⁴ Helmholtz Zentrum Dresden Rossendorf (HZDR), Institute of Resource Ecology

⁵ Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée – UPMC- ChimieParisTech, France

anna.smith@ec.europa.eu, als77@cam.ac.uk

Dans l'éventualité d'une rupture de gaine dans un réacteur refroidi au sodium (Sodium-cooled Fast reactor, SFR), le sodium, qui joue le rôle de caloporteur, pourrait entrer en contact avec le combustible nucléaire (U, Pu, Np, Am)O₂. La connaissance des propriétés structurales, thermomécaniques, et thermodynamiques des composés se formant dans les diagrammes de phases Na-M-O (M=U, Pu, Np, Am) est donc essentielle pour l'évaluation des risques de sûreté des réacteurs en conditions accidentelles.

Des études datant des années 1980s ont montré que l'urano-plutonate Na₃U_{1-x}Pu_xO₄ se formait à la suite de l'interaction sodium-combustible sous les conditions de potentiel d'oxygène du réacteur [1]. Ce composé présente par ailleurs une densité et conductivité thermique plus faible que le combustible, ce qui peut entraîner une aggravation de la brèche initiale de la gaine. La concentration en plutonium du combustible étant de l'ordre de 20%, les composés Na₃UO₄ et Na₃U_xPu_{1-x}O₄ sont isostructuraux et ont des propriétés thermodynamiques similaires. Mais la structure de Na₃UO₄ n'avait jusque qu'ici pas été déterminée dans la littérature [2]. Nous avons récemment résolu cette structure à l'aide de diffraction de rayons X, diffraction neutronique, spectroscopie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) et XANES (X-Ray Near Edge Structure), et résonance magnétique nucléaire du sodium ²³Na. Nous avons également montré que la structure pouvait accommoder un excès de sodium jusqu'à la composition Na_{3+y}U_{1-y}O₄ (0.18<y<0.2), ce qui n'avait jamais été considéré par le passé. Les coefficients d'expansion thermique du composé ont été déterminés par diffraction rayons X à haute température, et comparés à ceux du combustible. Finalement la concentration en oxygène dissous dans le sodium nécessaire à la formation du composé a été évaluée.

Concernant les systèmes Na-Np-O et Na-Pu-O, très peu d'études ont été menées depuis les années 1960s [3], et de nombreuses incertitudes existent sur les phases susceptibles de se former. Les données thermodynamiques sont aussi très rares. Nous présenterons nos études structurales du système Na-Np-O à l'aide de diffraction rayons X [4] et de spectroscopie Mossbauer, ainsi que les propriétés thermodynamiques du composé Na₂NpO₄: enthalpie de formation déterminée par spectrométrie de masse haute température et cellule d'effusion Knudsen [5], et capacité thermique à basses températures (2-300 K) étudiée grâce à un instrument PPMS (Physical Property Measurement System).

1 M.A. Mignanelli, P.E. Potter, *J. Nucl. Mat.*, **130**, (1985), 289-297

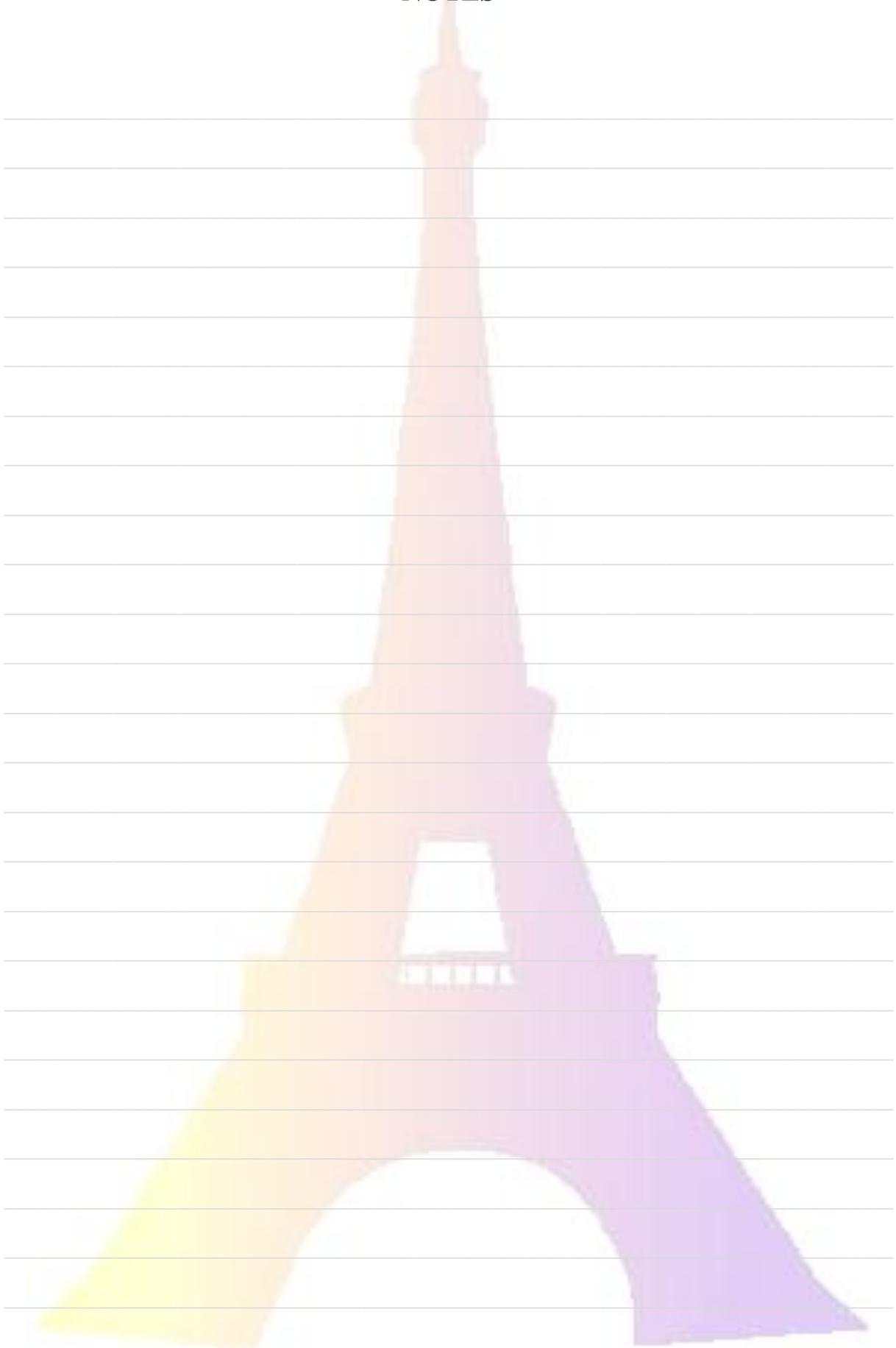
2 R. Lorenzelli, T. Athanassiadis, R. Pascard, *J. Nucl. Mat.*, **130**, (1985), 298-315

3 C. Keller *et al.*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27** (1965), 1205-1223

4 A.L. Smith *et al.*, *J. Nucl. Mater.*, **413**, (2011), 114-121

5 A.L. Smith *et al.*, *J. Chem. Thermodyn.*, **60**, (2013), 132-141

NOTES



RELATIONS ENTRE PRECURSEURS ET COMPORTEMENT AU FRITTAGE : VERS UN CONTRÔLE DE LA MICROSTRUCTURE DES OXYDES (U, Ce)O₂

J. Martinez^{1,2}, N. Clavier¹, N. Dacheux¹, F. Audubert², N. Vigier³

¹ ICSM, UMR 5257 CEA/CNRS/UM2/ENSCM, Site de Marcoule Bât. 426, BP 17171, 30207 Bagnols/Cèze cedex, France

² CEA, DEN, Cadarache, DEC/SPUA/LTEC, Bât 717, 13108 St Paul lez Durance, France

³ AREVA NC / BUR / DIRP / RDP, Boîte à lettre 406B, 1 Place Jean Millier, 92 084 Paris La Défense, France

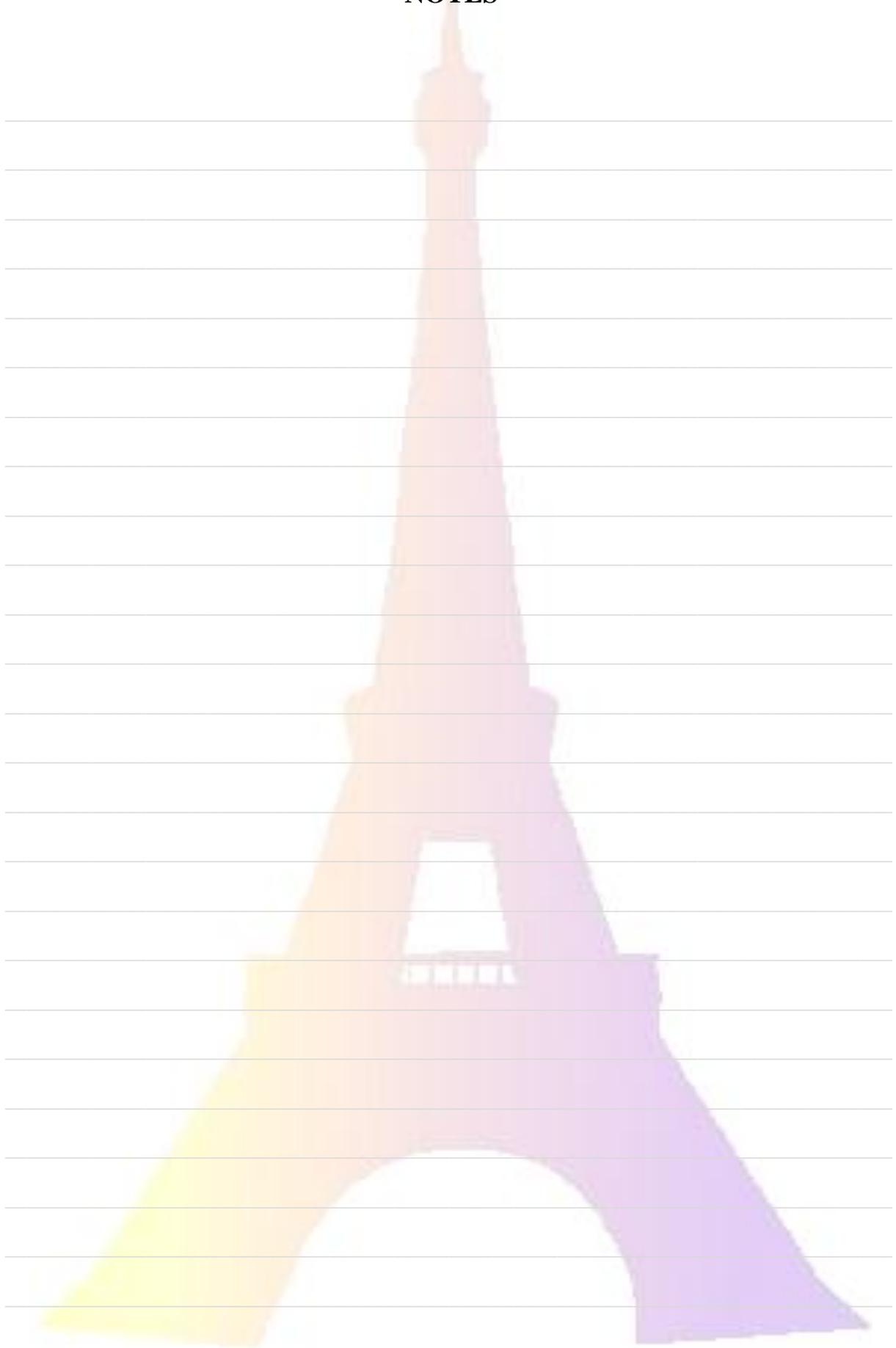
julien.martinez@cea.fr

Les oxydes mixtes d'actinides tels que le MOX (U,Pu)O₂ sont actuellement utilisés dans certains réacteurs de la filière REP et sont considérés comme combustibles de référence pour plusieurs concepts de réacteurs électronucléaires de troisième et quatrième générations. Leur élaboration, pour l'heure basée sur des procédés associés à la métallurgie des poudres, pourrait à l'avenir faire intervenir la précipitation initiale de précurseurs cristallisés tels que les oxalates, les carbonates, les hydroxydes,... [1]. Les solides finaux préparés devraient alors présenter une homogénéité accrue conduisant à une amélioration de plusieurs propriétés physico-chimiques du matériau (aptitude au frittage, résistance à l'irradiation, aptitude à la dissolution, ...).

Néanmoins, l'impact du précurseur utilisé sur les processus de densification menant du compact pulvérulent au solide cohésif, et donc sur la microstructure résultante, demeure largement méconnu. Ce travail vise donc à établir les relations existant entre la nature du précurseur et le comportement au frittage d'oxyde mixte (U, Ce)O₂, de manière à aboutir *in fine* à un contrôle de la microstructure des solides denses préparés, notamment concernant la taille de grains et la répartition de la porosité. Dans ce cadre, la première partie de cette étude a été consacrée à la préparation et la caractérisation de plusieurs précurseurs cristallisés à base d'uranium (IV) et de cérium, ce dernier simulant le plutonium au cours de ce travail. La caractérisation des solides obtenus a permis de déterminer l'ensemble des caractéristiques physico-chimiques des précurseurs synthétisés. Leur conversion en dioxydes mixtes a également été examinée par des techniques d'analyse variées incluant l'ATD-ATG et plusieurs techniques *in situ* dont la DRX-HT et la MEBE-HT. Ces dernières ont permis d'identifier les paramètres d'intérêt pour le frittage que constituent la morphologie, la surface spécifique ou l'homogénéité de la distribution cationique. Par la suite, l'étude de la densification a été entreprise à l'aide de techniques de caractérisation usuelles telles que la dilatométrie et la pycnométrie.

1 E. Collins, S. Voit, R. Vedder, *ORNL Milestone Report*, (2011)

NOTES



ETUDE DE LA SPECIATION DE L'URANIUM (IV) ET DU THORIUM (IV) PAR LES IONS FLUORURES EN MILIEU SELS FONDUS

D. Rodrigues, S. Delpech

Institut de Physique Nucléaire d'Orsay, 15 rue Georges Clémenceau, 91400 Orsay, France

rodrigues@ipno.in2p3.fr

Pour développer le concept du réacteur à sel fondu sélectionné par le Forum GEN IV, il est essentiel de connaître et comprendre les propriétés physiques et chimiques du sel combustible afin d'évaluer son comportement en réacteur et également pour proposer un schéma de retraitement adapté¹. Le sel combustible est constitué du mélange de sels fluorures LiF-ThF₄-UF₄ (77,5-19,5-3 mol%). Les coefficients d'activité des éléments en milieu fluorure sont des données essentielles pour en déduire leurs propriétés redox qui interviennent dans les procédés de traitement. La détermination de ces grandeurs ne peut être réalisée que par voie indirecte. L'étude présentée ici montre qu'une technique potentiométrique permet, dans certaines conditions, d'atteindre ces grandeurs en mesurant l'influence d'ions fluorures sur la stabilité de éléments U(IV) et Th(IV) solubilisés dans un sel de chlorures fondus (LiCl-KCl). Nous avons pu déduire de cette étude les diagrammes de spéciation du thorium et de l'uranium en présence de fluorures (Figure 1) et, par extrapolation, conclure sur la nature et la proportion des complexes fluorés présents dans le sel combustible du réacteur à sels fondus.

En parallèle, le comportement électrochimique du thorium et de l'uranium (Figure 2) a été étudié par voltammétrie cyclique en milieu LiCl-KCl. La mesure des potentiels des couples redox U(IV)/U(III), U(III)/U(0) et Th(IV)/Th(0) ainsi que la détermination des coefficients de diffusion des espèces solubles en milieu chlorure ont été réalisées.

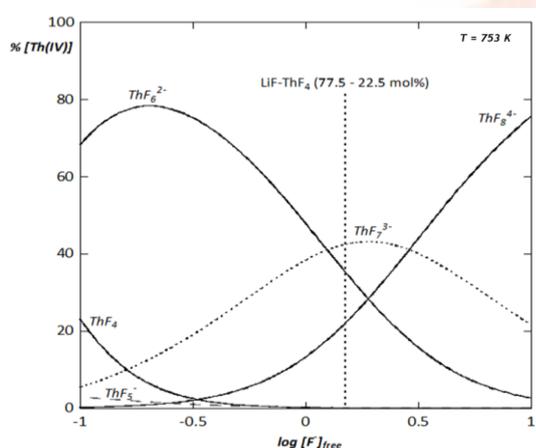
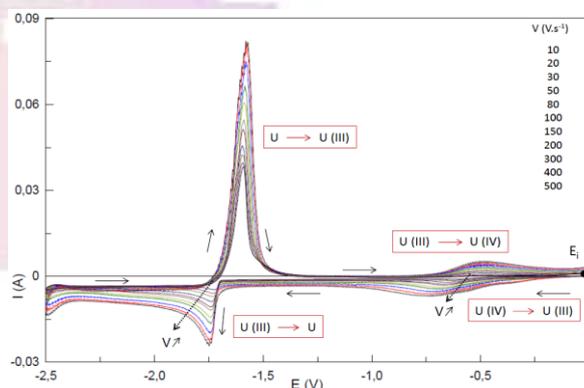


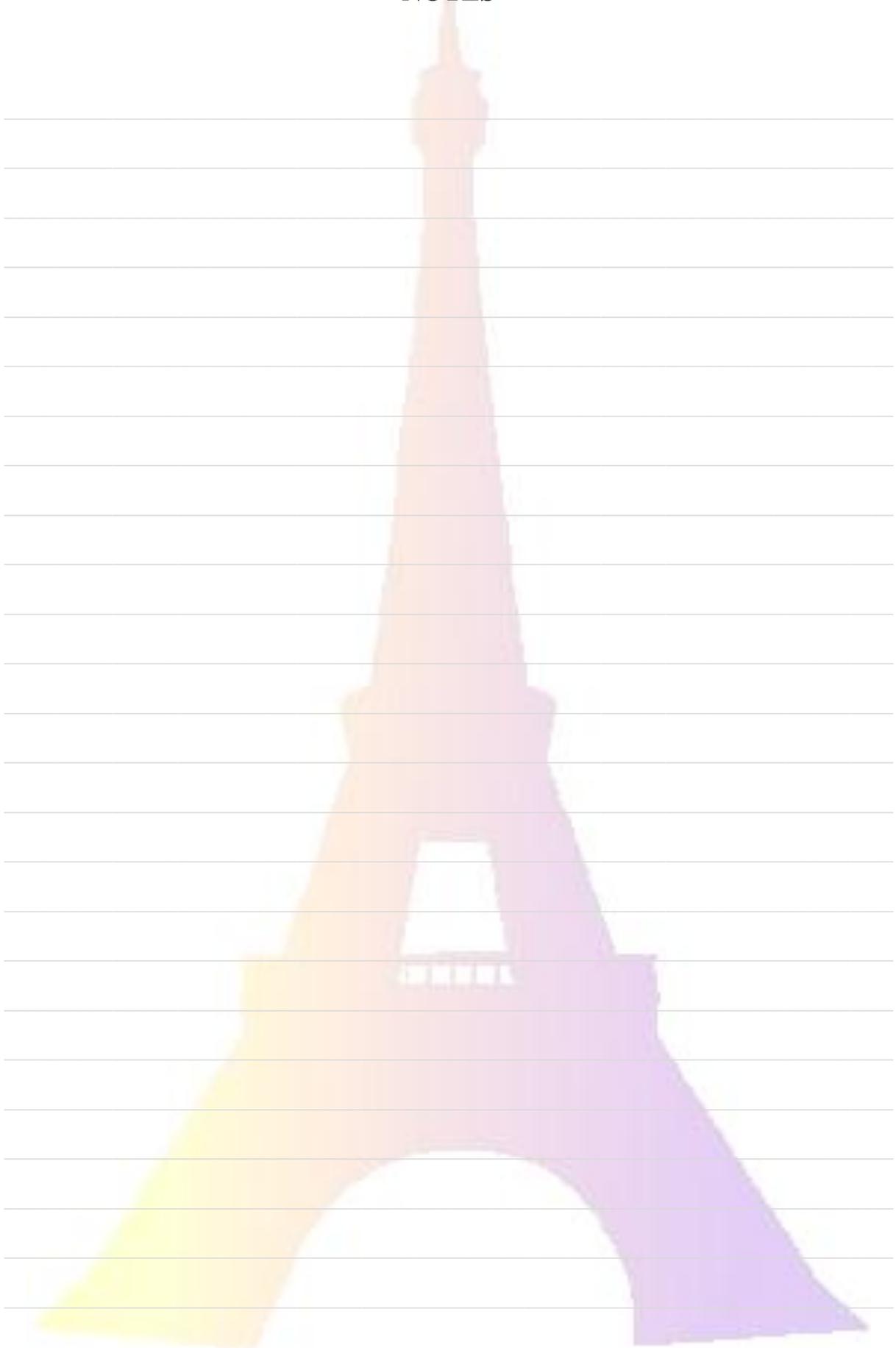
Figure 1: Diagramme de spéciation du thorium en fonction du logarithme d'ions fluorures libres en solution pour $T=753\text{ K}$.

Figure 2: Voltammogrammes cycliques enregistrés sur une électrode de travail de tungstène à différentes vitesses de balayage (de 10 à 500 V/s) dans le mélange eutectique LiCl-KCl (58,8-41,2mol%) à 783 K avec une concentration de 0,025 mol/kg en UF₄.



1 S. Delpech, *Pure Appl. Chem.*, **85**, no. 1, (2013), 71-87

NOTES



ELECTRODEPOT DE LANTHANE DANS DES LIQUIDES IONIQUES HYDROPHOBES : MECANISMES ET CROISSANCE DES DEPOTS.

S. López-León,¹ C. Cannes,¹ V.A. Zinovyeva,¹ C. Le Naour,¹
C.-O. Bacri,¹ J. de Sanoit,² C. Gesset,² D. Chambellan³

¹Institute de Physique Nucléaire, CNRS IN2P3, Univ. Paris-Sud, 91406 Orsay, FRANCE

²CEA, LIST, DM2I, Laboratoire Capteurs Diamant, 91191 Gif-sur Yvette,

³CEA, LIST, DISC, Laboratoire Images Tomographie et Traitement, 91191 Gif-sur Yvette, France
slopez@ipno.in2p3.fr

L'électrodépôt d'actinides et de lanthanides (éléments f), sous forme d'oxyde ou de métal, présente un intérêt pour le retraitement du combustible nucléaire usé afin de réduire les déchets radioactifs mais aussi pour la préparation de cibles radioactives. En effet, pour certaines mesures de physique nucléaire, la fabrication de couches minces métalliques est nécessaire car l'oxygène est un élément parasite. Cependant, les éléments f sont très électropositifs et ils ne peuvent pas être réduits jusqu'à l'état métallique dans des solutions aqueuses. Les liquides ioniques (LIs), nouvelle classe de solvants, présentent une grande stabilité chimique, thermique, radiolytique et électrochimique, une faible pression de vapeur et la capacité de dissoudre une large gamme de composés organiques et inorganiques. Ainsi ces milieux pourraient remplacer les solvants organiques volatils ou les sels fondus dans des étapes de séparation du retraitement du combustible nucléaire. Pour envisager des processus d'électrodépôt efficaces dans les LIs, il est nécessaire au préalable de bien connaître les propriétés redox des actinides et lanthanides dans ces milieux.

Dans ce contexte, notre travail est consacré à l'électrodépôt du lanthane dans les LIs. Il s'agit de définir les conditions opératoires pour obtenir des dépôts et de comprendre le mécanisme de formation de ces dépôts. Les expériences ont été réalisées dans des liquides ioniques basés sur l'anion bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (TFSI). Différents paramètres ont été étudiés : la nature du cation du LI (imidazolium, pyrrolidinium, ammonium, phosphonium), la technique d'électrodépôt (balayage du potentiel, voir pour exemple figure 1, ampérométrie, potentiométrie, méthodes impulsives), temps d'électrolyse, température et matériau d'électrode. En parallèle de cette étude électroanalytique, des analyses des dépôts par différentes techniques (MEB, XRF, AFM) nous permettent de définir la forme chimique du dépôt et de mieux comprendre les mécanismes de nucléation et de croissance des dépôts. Les derniers résultats montrent que les dépôts ne sont pas assez adhérents. En conséquence, il est nécessaire aussi d'examiner l'influence de l'ajout d'additifs pour améliorer l'adhérence des dépôts.

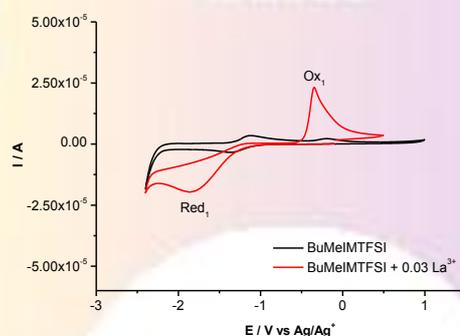
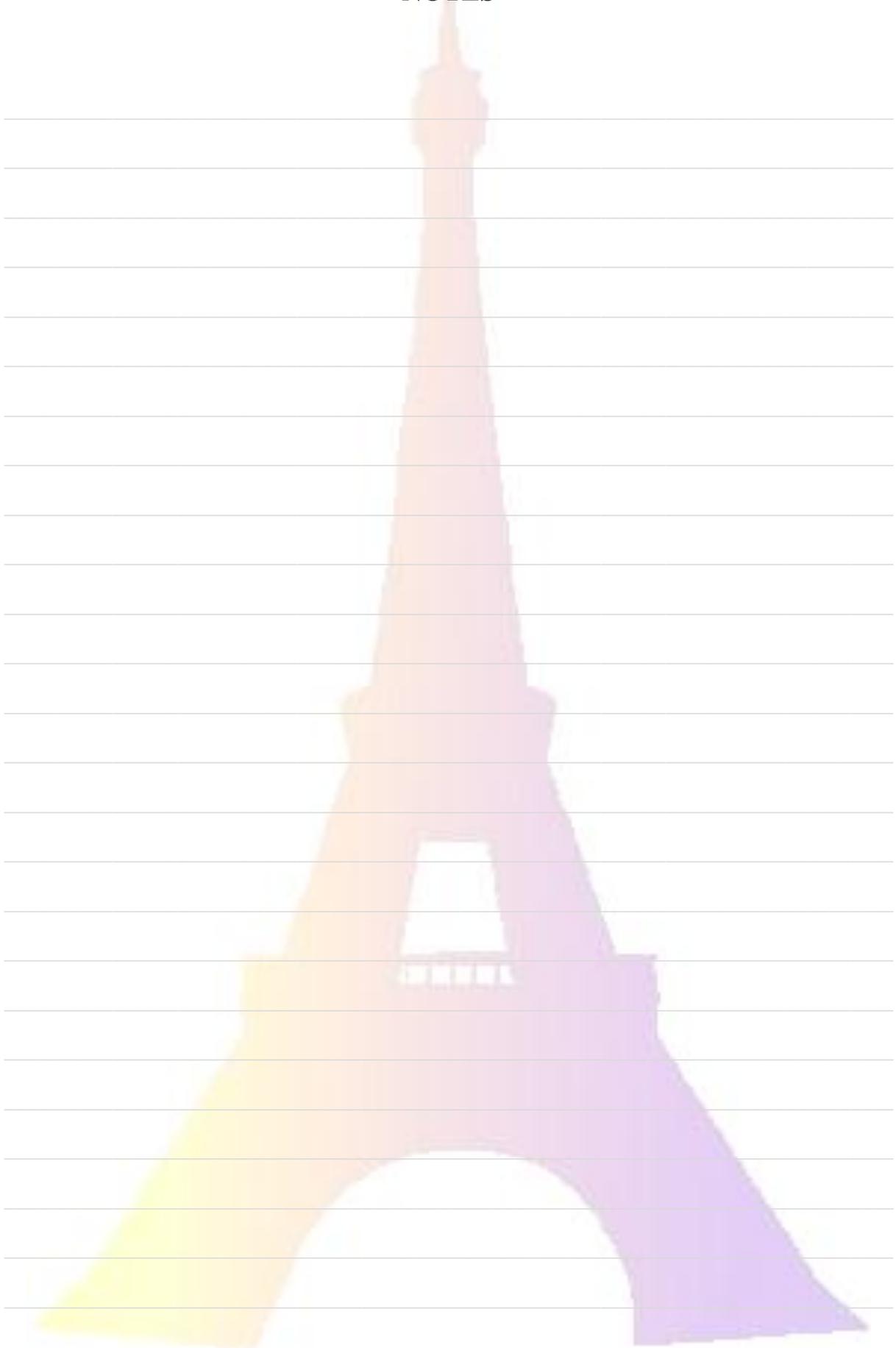


Figure 1. Voltammogramme cyclique sur platine à 25 °C d'une solution sans et avec $\text{La}(\text{TFSI})_3$ (0.03 M) dans le 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide.

NOTES



ANALYSE SEMI QUANTITATIVE DE CATIONS METALLIQUES EN PHASE ORGANIQUE PAR LE BIAIS D'ULTRAMICROELECTRODES

M.A. Bahri^{1,2}, E. Labbé¹, P. Moisy², A. Ruas², C. Amatore¹

¹ *Groupe d'Electrochimie, UMR 8640 ENS/CNRS/UPMC, Département de chimie, Ecole normale supérieure 24, rue Lhomond, 75005 Paris, France*

² *CEA-Valrhô Marcoule, DEN/DRCP/SERA/LAMM, BP 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze, France*
mohamed-ali.bahri@ens.fr

Les procédés industriels actuels de retraitement du combustible usé sont basés sur l'extraction liquide-liquide entre une phase aqueuse acide nitrique HNO₃ et une phase organique constituée d'un extractant, le Tributylphosphate (TBP) solubilisé dans un diluant aliphatique (procédé PUREX). La connaissance de la concentration en actinides (en particulier le plutonium) dans la phase organique (TBP + dodécane) est une question essentielle pour le suivi du déroulement de ces opérations chimiques.

L'objectif de ce travail est de mettre au point une méthodologie électrochimique à base d'ultramicroélectrodes pour la détermination de la concentration des actinides ainsi que leur spéciation *directement* dans la phase organique du procédé d'extraction. Si la caractérisation électrochimique d'actinides est bien connue en milieu aqueux, le comportement électrochimique a été très peu décrit^{1,2} dans les milieux organiques extractants comme le TBP pur ou son mélange avec le dodécane.

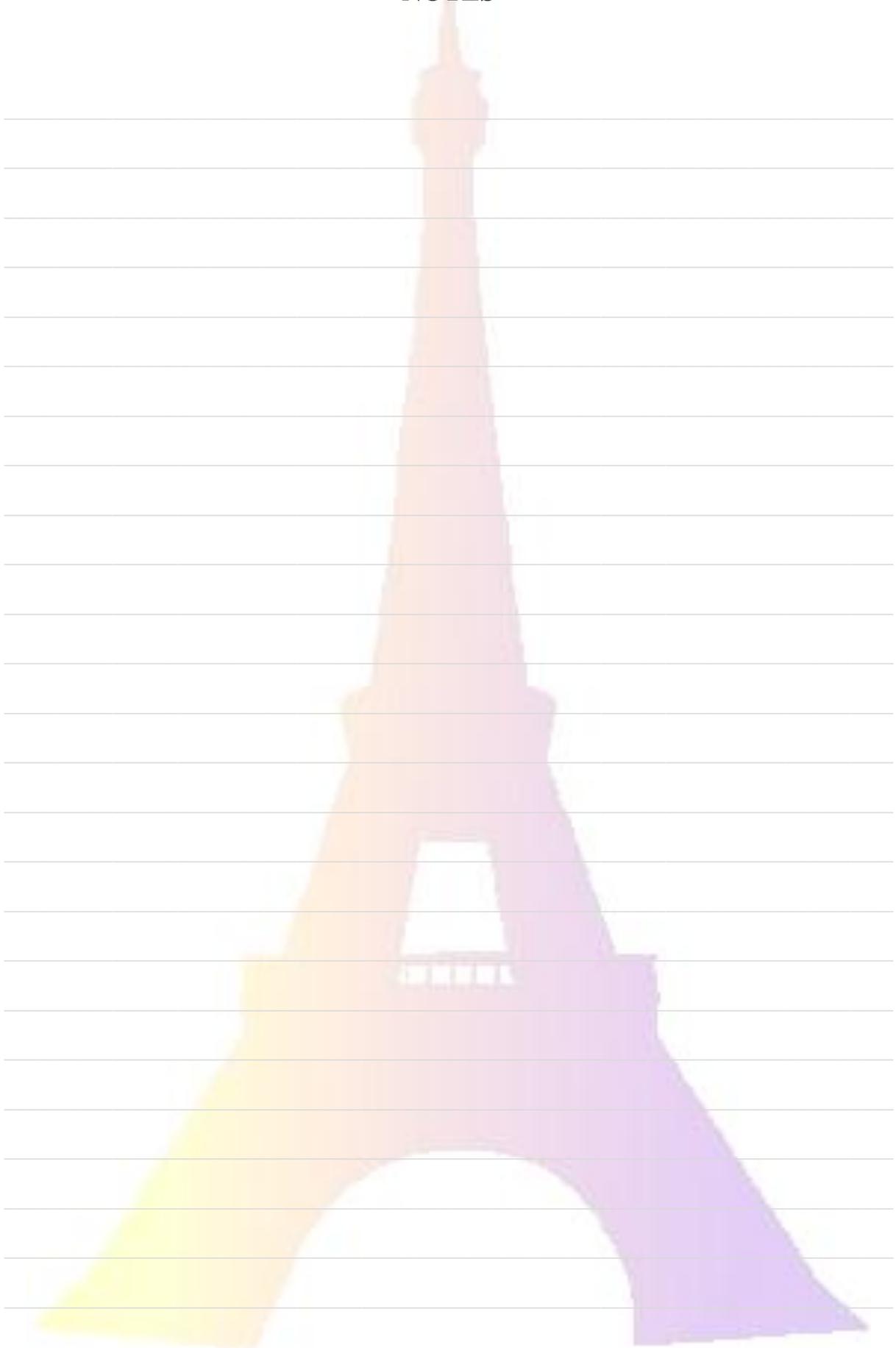
Le choix d'une méthode électrochimique d'analyse se justifie par le fait que les actinides présentent une grande variété de degrés d'oxydation. Les ultramicroélectrodes permettent de minimiser la chute ohmique qui interviendra inévitablement dans ces milieux très résistifs et qui a pour effet de déformer les signaux électrochimiques. Elles permettent, en outre, de travailler sur des volumes très faibles, enjeu primordial pour les analyses chimiques dans le nucléaire.

Aussi, nous nous sommes intéressés à la caractérisation électrochimique de complexes de cations tétravalents M^{IV} (Pu^{IV} et Ce^{IV} comme simulant) extraits dans le TBP. Nous avons mis en œuvre des méthodes électrochimiques « classiques » comme la voltammétrie cyclique pour évaluer, d'une part, les stratégies à mettre en place pour réaliser la détection électrochimique en milieu très résistif, et d'autres part, pour caractériser les aspects thermodynamiques et cinétiques du transfert d'électron du couple M^{IV}/ M^{III} et aussi les coordinats, solvates et ions présents dans la sphère de coordination du cation tétravalent et susceptibles d'être échangés lors du transfert électronique.

1 D. Pletcher, E.M. Valdes, *Electrochimica Acta* **33** (1988) 499-507

2 Thèse de R. Pasturaud (1995), Univ. Nancy 1

NOTES



REDUCTION CATHODIQUE DE SOLUTIONS DE PLUTONIUM (IV) EN MILIEU ACIDE NITRIQUE SUR UN ELECTROLYSEUR PLAQUE A MEMBRANE

S. Georgette¹, S. Picart¹, C. Bouyer¹, J. Maurin¹, L. Venault¹, J. Deseure², F. Lapique³

¹ CEA, DEN, DRCP 30207 Bagnols-sur-Cèze – France

² LEPMI UMR 5279 CNRS-Grenoble-INP-UJF-Université de Savoie 1130 rue de la piscine, 38402 St
Martin d'Hères – France

³ LRGP UPR 3349 CNRS-ENSIC-INPL 1 rue Grandville, 54042 Nancy – France
selim.georgette@cea.fr

Dans le cadre du traitement/recyclage du combustible nucléaire usé et de la gestion des déchets nucléaires, l'étude des complexes d'actinides est primordiale. Les processus d'extraction liquide-liquide et de conversion de la matière sont régis par des phénomènes de complexation entre cations actinides (An) et ligands. Les évolutions du procédé visant la récupération sélective de l'Am(III) ^[1] nous amène à tester la précipitation des An(III) ^[2]. De par la difficulté de travail avec l'Am (source d'irradiation), nous nous sommes intéressés à son analogue le Pu(III), peu irradiant et plus facilement manipulable. Industriellement, le Pu(III) est obtenu par réduction chimique du Pu(IV) par le réducteur U(IV) ^[3]. Le but de cette étude est d'évaluer la faisabilité de la réduction du Pu(IV) seul par voie électrochimique en milieu HNO₃ sur électrode de Pt. Les solutions de Pu(III) obtenues permettront de mieux caractériser le comportement de l'Am(III) à la précipitation en présence d'acide oxalique.

Dans un premier temps, les paramètres thermodynamiques et cinétiques des réactions mises en jeu à l'électrode et en solution, ainsi que le transport de matière dans la couche de diffusion ont été caractérisés pour le couple redox Pu(IV)/Pu(III) et les couples redox de l'acide nitreux (HNO₂) et de l'anti-nitreux nitrate d'hydrazinium (NH). Dans le cas du Pu, la détermination des coefficients de diffusion, des potentiels standards conditionnels, ou encore des constantes cinétiques de transfert électronique a été obtenue par analyses voltampérométriques.

Dans un second temps, un électrolyseur miniaturisé plaque à membrane a été conçu afin de réaliser des électrolyses quantitatives de solutions de Pu(IV). L'HNO₂ formé lors de la réduction ayant un pouvoir oxydant sur le Pu(III) ^[4], l'étude a été menée en présence ou non de NH. L'effet des concentrations initiales en Pu et NH et de la densité de courant, sur les rendements électrochimiques et les taux de conversion chimique, a été quantifié, afin d'en déduire les conditions opératoires optimales.

Le rôle du NH est de limiter fortement la réoxydation chimique du Pu(III) par l'HNO₂. En son absence, la formation de l'HNO₂ est gouvernée par un phénomène auto-catalytique par réaction avec le Pu(III) formé et l'HNO₃. Nous avons alors réalisé une étude de modélisation en prenant en compte l'ensemble des réactions électrochimiques et chimiques mettant en jeu le Pu, l'HNO₂ et le NH, à l'électrode et en solution, afin de décrire le comportement de l'électrolyseur vis-à-vis de la génération de Pu(III). Nous avons pu déterminer les profils de concentration des différentes espèces mises en jeu dans la couche de diffusion à l'électrode ainsi que l'évolution de ces concentrations dans la solution.

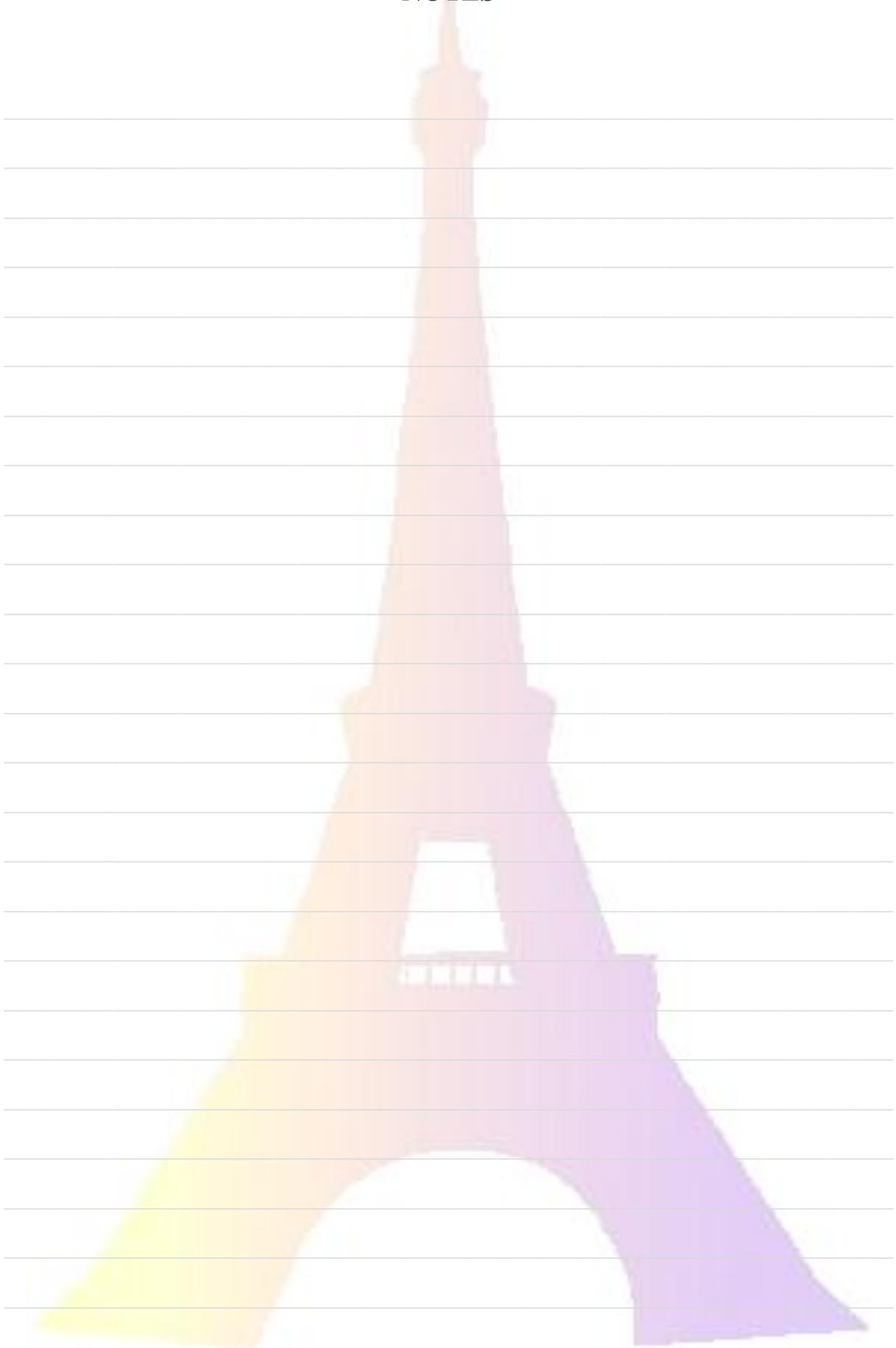
1 M. Miguiritchian, et al., *Proceedings FR'13*, (2013)

2 F. Abraham, et al., *Coordination Chemistry Reviews*, (2013)

3 P. Biddle, et al., *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **28**, (1966), 1736-1739

4 V. S. Koltunov, et al., *Radiokhimiya*, **15**, (1973), 777-781

NOTES



ETUDE DU PARAMAGNETISME DE COMPLEXES D'ACTINIDE AVEC LES LIGANDS DIPICOLINATE

M. Autillo, C. Berthon, P. Moisy

CEA MARCOULE, DEN/DRCP, BP 17171, 30207 Bagnols sur Cèze, France

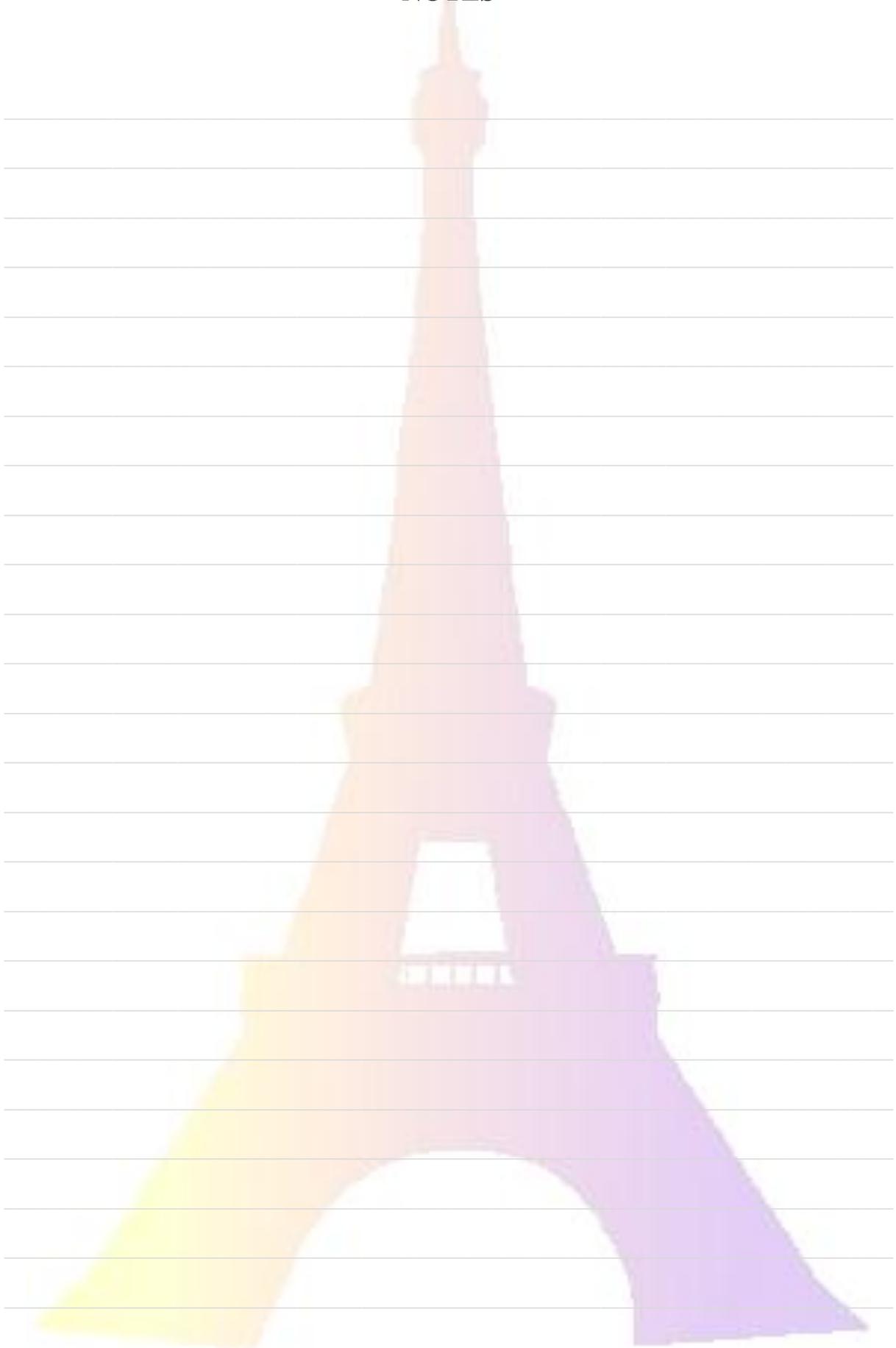
matthieu.autillo@cea.fr

La chimie des éléments actinide (An) en solution a fait l'objet de nombreuses études notamment dans le but de comprendre la différence de comportement des An(III) vis-à-vis des éléments lanthanide au degré d'oxydation +III (Ln(III)). Ces recherches, réalisées dans le cadre du traitement du combustible nucléaire ont conduit à attribuer cette différence à la présence d'un caractère covalent plus élevé lors de la formation de complexes d'actinide¹. Malgré de nombreux efforts visant à prouver et quantifier ce phénomène, il reste néanmoins difficile d'interpréter clairement les propriétés chimiques de ces éléments en solution. Dans ce cadre, l'étude du comportement paramagnétique des actinides peut constituer une méthode « simple » et particulièrement intéressante qui permet de sonder les propriétés électroniques des éléments actinide et d'obtenir des informations sur la nature de l'interaction ligand – actinide. Ces informations peuvent être déduites de l'étude directe par RMN des déplacements chimiques de complexes d'actinides. En effet, la présence d'un ion paramagnétique au sein d'un complexe induit des modifications pouvant être séparées en deux composantes. Une contribution de contact qui permettrait de déterminer le degré de covalence des liaisons de coordination avec les ions actinide et une contribution dipolaire qui permettrait d'accéder à la structure tridimensionnelle des complexes formés en solution. L'utilisation du déplacement chimique induit, observé expérimentalement, peut donc être mis à profit à condition de pouvoir séparer ces deux termes. Le problème majeur de ce type d'étude réside donc dans la difficulté de distinguer les deux contributions. Différentes techniques permettant de les séparer ont été évaluées par Reilley² dans le cas des Ln(III), soit en considérant la différence de dépendance en température des déplacements chimiques, soit en considérant un déplacement induit de nature essentiellement dipolaire ou essentiellement de contact. Afin de réaliser une telle étude, nous avons choisi de travailler avec les complexes d'actinide de l'acide dipicolinique (DPA). Ils présentent l'avantage d'être stables et forment des structures rigides en solution. Dans un premier temps, une étude cristallographique a été menée en collaboration avec A. Fedosseev sur les complexes d'An(III,IV,V,VI) avec le ligand DPA pour connaître avec précision les paramètres structuraux puis une étude EXAFS a permis de confirmer la conservation de la structure des complexes en solution. Enfin, les différentes méthodes de séparation des deux contributions mettant en jeu la spectroscopie RMN ont été appliquées aux éléments actinide. Contrairement aux études réalisées sur les ions Ln(III), les déplacements induits sur les signaux ¹H du ligand DPA ainsi que leur dépendance en température semblent révéler une contribution de contact non négligeable ne permettant pas d'aboutir à une séparation. Néanmoins, l'extension de cette étude au ligand éthyle-DPA, intégrant des protons plus éloignés du centre paramagnétique, a permis de révéler une contribution uniquement dipolaire pour les protons du groupement CH₃ et proposer une séparation du déplacement paramagnétique induit par les cations actinide. Il apparaît ainsi que la compréhension du comportement paramagnétique spécifique des actinides permet d'apporter des informations supplémentaires en vue d'améliorer notre compréhension des propriétés de ces ions en solution.

1 (a) R. E. Cramer, R. B. Maynard, J. C. Paw, J. W. Gilje, *Organometallics*, **2**, (1983), 1336-1340 ; (b) J. G. Brennan, J. C. Green, C. M. Redfern, *Journal of the American Chemical Society*, **111**, (1989), 2373-2377; (c) N. Kaltsoyannis, *Inorganic Chemistry*, **39**, (2000), 6009-6017

2 C. N. Reilley, B. W. Good, R. D. Allendoerfer, *Analytical Chemistry*, **48**, (1976), 1446-1458

NOTES



COMPLEXATION D'ACTINIDES (III) ET (IV) PAR LE MACROCYCLE AZOTE DOTA

M. Audras¹, L. Berthon¹, C. Berthon¹, N. Zorz¹, D. Guillaumont¹, T. Dumas¹,
S. Cammelli², Ch. Hennig³, Ph. Moisy¹

¹ CEA Marcoule B.P. 17171 – Bâtiment 181 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex

² Synchrotron SOLEIL – L'Orme des Merisiers Saint-Aubin - BP 48 91192 Gif-sur-Yvette Cedex

³ ESRF – 6 Rue Jules Horowitz, 38000 Grenoble

matthieu.audras@cea.fr

Le macrocycle DOTA (acide 1,4,7,10-tétraazacyclododécane-tétraacétique) été longuement étudié avec les lanthanides¹, mais peu de travaux portant les actinides ont été référencés. L'objectif de ce travail est d'étendre les recherches au comportement complexant de ce ligand en solution aqueuse avec les An^{III} et les An^{IV}. L'américium(III) et le plutonium(III) ont été sélectionnés pour représenter la série des An^{III}, tandis que le thorium(IV) et le neptunium(IV) ont été choisis pour représenter la série des An^{IV}. Outre les techniques analytiques conventionnelles (spectrophotométrie UV-Visible, RMN et ESI-MS), les systèmes ont été suivis par EXAFS pour déterminer la stœchiométrie des complexes, identifier les sites complexants du ligand et sonder la sphère de coordination du cation. Les spectres expérimentaux sont comparés aux modèles théoriques obtenus grâce à des calculs de chimie théorique. Les expérimentations ont prouvé que le DOTA forme des complexes aussi bien avec les An^{III} qu'avec les An^{IV} (voir Figure 1). La complexation des An^{III} est similaire à celle des Ln^{III} : il y a formation lente d'un complexe (1:1)^{1,2}. A $t_0 + \varepsilon$, la complexation mène à la formation d'une espèce intermédiaire où le cation n'est complexé que par les bras carboxylate du DOTA. Ensuite, le système évolue lentement vers l'espèce finale (voir Figure 1a) et le cation rentre dans la cage formée par le cycle azoté et les bras carboxylates (voir Figure 1b). Dans des conditions chimiques équivalentes, Np(IV) se comporte comme les An^{III} : le cation rentre également dans la cage (voir Figure 1b). Cependant, Th(IV) ne présente pas le même comportement, car on n'observe pas de participation significative du cycle azoté dans la sphère de coordination (pas de signal d'une liaison M-N à environ 2.4 Å) (voir Figure 1b).

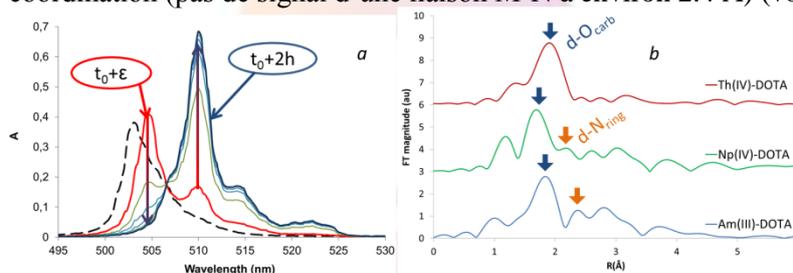


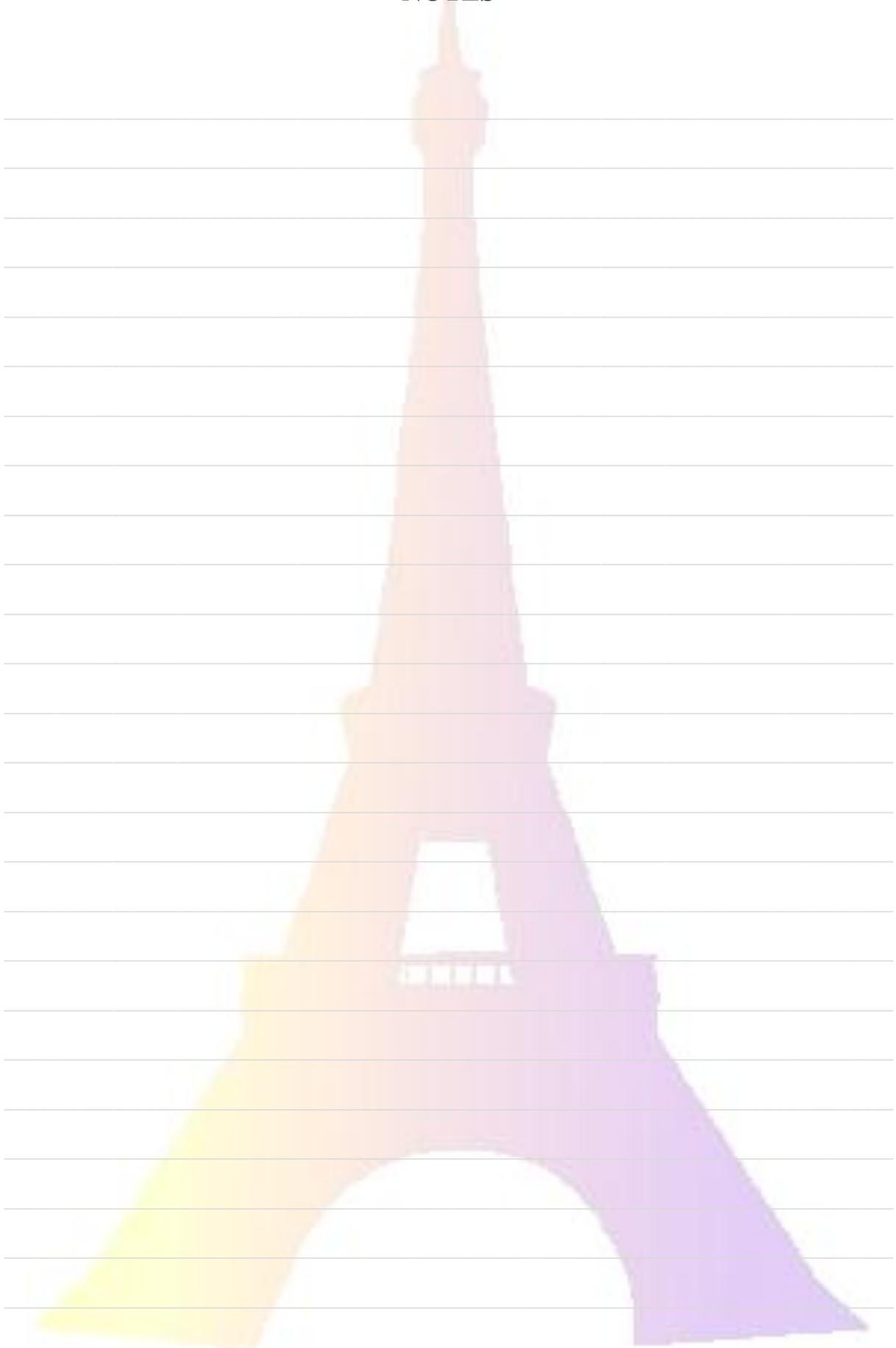
Figure 1: a: Suivi cinétique UV-Vis de la complexation de 10^{-3} M Am^{3+} par 0.1 M DOTA à pH = 3 et $\theta = 25$ °C. Ligne noire en tirets: Am^{3+} en absence de ligand. t_0 : ajout du cation à la solution de ligand. b: Transf. de Fourier des spectres EXAFS des systèmes Am-DOTA ($[\text{Am}] = 10^{-3}$ M, $[\text{DOTA}] = 0.1$ M), Np-DOTA et Th-DOTA ($[\text{Np}] = [\text{Th}] = 2.10^{-3}$ M, $[\text{DOTA}] = 0.2$ M). Mesures faites à pH = 3 et $\theta = 25$ °C.

Les différences de mode de coordination des systèmes An^{III}-DOTA et An^{IV}-DOTA seront discutées: stœchiométrie, participation des sites complexants and distances par rapport au centre métallique. L'évolution des espèces formées sera aussi prise en compte dans les observations.

1 J. Moreau, E. Guillon, J.-C. Pierrard, J. Rimbault, M. Port, M. Aplincourt, *Chemistry – A European Journal*, **10**, (2004), 5218-5232.

2 E. Toth, E. Brucher, I. Lazar, I. Toth, *Inorg. Chem.*, **33**, (1994), 4070-4076.

NOTES



COMPORTEMENT SOUS RAYONNEMENT α DES OXIMES ET INFLUENCE SUR LES PROPRIETES REDOX DES ACTINIDES

A. Costagliola^{1,2}, L. Venault¹, G. Garaix¹, G. Blain², J. Vandendorre², M. Fattahi-Vanani², E. Bossé³

¹ CEA Marcoule DEN/DRCP/SERA/LCAR – 30207 Bagnols-Sur-Cèze

² SUBATECH – UMR 6457 - Ecole des Mines de Nantes 4 rue Alfred Kastler La Chantrerie
44307 Nantes

³ AREVA NC, BUR/DIRP/RDP, Tour AREVA, 1 place Jean Millier, 92084 Paris La défense Cedex
amaury.costagliola@cea.fr

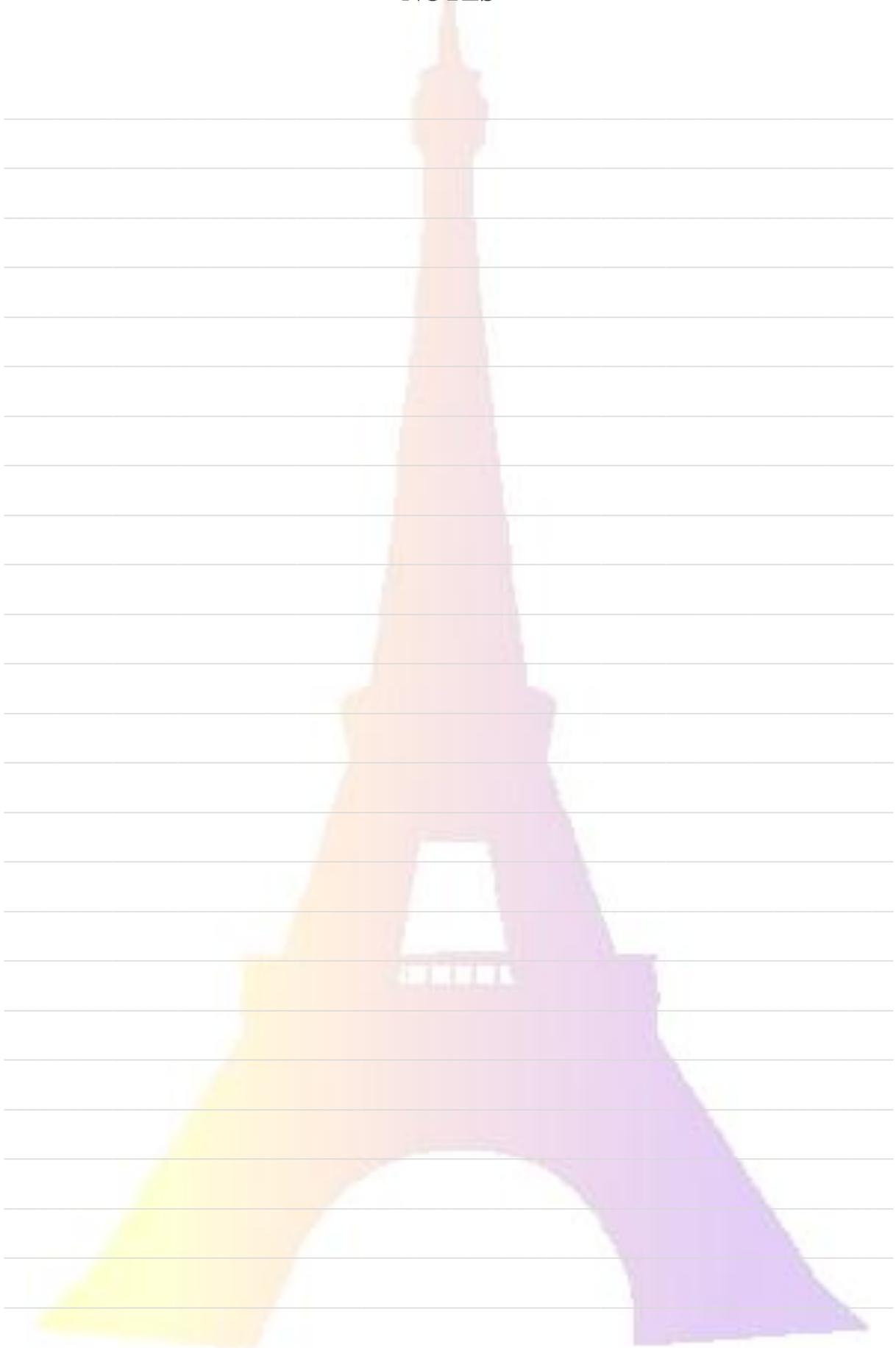
La séparation industrielle du plutonium et de l'uranium lors du retraitement du combustible nucléaire irradié est fondée sur une séparation liquide-liquide à l'aide d'un extractant organique, le phosphate de tributyle, qui possède une affinité particulière pour les états d'oxydation +IV du plutonium et +VI de l'uranium [1]. Une étape de réduction du Pu(IV) en Pu(III) est nécessaire pour réaliser la dés extraction du plutonium et ainsi le séparer de l'uranium. Cependant, l'acide nitreux HNO₂ produit par radiolyse de l'acide nitrique dans ce milieu est oxydant vis-à-vis de Pu(III) suivant une réaction auto-catalytique. Un composé dit « anti-nitreux », le nitrate d'hydrazinium (N₂H₅⁺, NO₃⁻), est alors utilisé pour maintenir le plutonium sous sa forme réduite Pu(III). Cependant, l'hydrazine est répertoriée comme un composé CMR et son utilisation vise à être contrainte à l'échelle industrielle par application de la directive européenne REACH de 2007. De plus, le nitrate d'hydrazinium n'est pas extractible en phase organique contrairement à l'acide nitreux. Ceci peut alors conduire à une accumulation potentielle de l'acide nitreux dans la phase organique. Il s'ensuit alors une surconsommation de l'U(IV), utilisé comme réducteur de Pu(IV), due à la ré-oxydation du Pu(III) en Pu(IV) par HNO₂ en phase organique.

Dans ce contexte une étude de la stabilité sous rayonnement de substituants potentiels a débuté. Une étude préliminaire a permis d'isoler une molécule, la butyraldoxime pour débiter les travaux [2]. Des échantillons de ce composé en milieux aqueux et organiques ont été irradiés via un faisceau de particules alpha des cyclotrons ARRONAX (Nantes) et CEMHTI (Orléans). Des rendements en produits de radiolyse gazeux (H₂ et CH₄) ont été ensuite mesurés par μ -GC et comparés aux rendements obtenus par irradiation d'échantillons contenant une autre espèce anti-nitreuse : la N,N-diméthylhydrazine. En phase aqueuse, des rendements de formation d'acide nitreux et de peroxyde d'hydrogène ont été mesurés par des techniques colorimétriques, alors qu'en phase organique, un premier essai pour mesurer le rendement de consommation des oximes par irradiation a été effectué par GC-MS.

1 G. Best, H. McKay, P. Woodgate, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **4**, (1957), 315-320

2 P. Baron, 2010. *Utilisation de l'oxime de butyraldéhyde en tant qu'agent anti-nitreux dans le retraitement de combustibles usés*. Commissariat à l'énergie atomique. EP 2162888 (A1)

NOTES



ETUDE DE LA REACTIVITE DES SURFACES DES PHASES ARGILAUSES PAR ECHANGE ISOTOPIQUE

T. Suzuki-Muresan, K. David, K. Perrigaud, C. Landesman, A. Abdelouas, B. Grambow
SUBATECH, Unité Mixte de Recherche 6457, Ecole des Mines de Nantes, CNRS/IN2P3, Université de
Nantes, 4 rue Alfred Kastler, BP 20722, 44307 Nantes cedex 03, France
tomo.suzuki@subatech.in2p3.fr

L'argilite du Callovo-Oxfordien a été choisie comme roche hôte potentielle pour accueillir les futurs déchets de MAVL et de HAVL. L'argilite a été retenue pour ses propriétés adaptées au stockage de ces colis de déchets en termes de forts coefficients de rétention des radionucléides, de la faible perméabilité de l'eau, d'une grande surface spécifique^[1; 2]. L'argilite est composée majoritairement d'argile (illite, interstratifié illite/smectite 45-55%), de carbonates 30-40%, de tectosilicates 20-30% et de pyrite 1-2%^[3]. L'objectif de nos études visait à mieux comprendre la réactivité des phases minérales argileuses, en particulier dans les conditions proches de l'équilibre attendues lorsque l'eau porale saturera la formation géologique plusieurs milliers d'années après la fermeture du site.

Dans ce travail, nous avons étudié individuellement les composants majoritaires de l'argilite du Callovo-Oxfordien à savoir l'illite, l'illite/smectite et la calcite. L'argilite a été traitée afin d'extraire la fraction fine d'argile (< 2µm). La réactivité de surfaces de ces phases a été évaluée en suivant le rapport isotopique (RI) en solution de l'élément constitutif de ces matrices tel que le silicium (²⁹Si/²⁸Si) pour les phases argileuses et le calcium (⁴²Ca/⁴⁴Ca) pour la calcite. Le traceur isotopique a été ajouté lorsque l'équilibre solide/solution est atteint. Dans ces conditions, le RI naturel est modifié de sorte à obtenir un RI mélange différent dont les variations puissent être analysées de manière significatives. Différentes conditions expérimentales ont été imposées : pH, température, composition de la solution, rapport m/V. La mesure isotopique du silicium et du calcium est effectuée par spectrométrie de masse à source plasma à double focalisation et monocollection (ICP-MS-HR).

Les résultats montrent que la réactivité des phases argileuses dépend fortement de la température. Dans les conditions proches de l'équilibre, nous avons identifié et confirmé^[4] qu'un mécanisme de dissolution/précipitation contrôle l'équilibre: (i) à 90°C la variation du RI mélange est accentuée et le rapport mélange tend vers le RI naturel (R = 0.0508) après 100 jours de contact ; (ii) à 35° et 50°C l'évolution et les variations du RI mélange sont similaires et le domaine de température influence peu la réactivité de surface. L'étude menée sur la calcite montre que la réactivité de surface est dépendante de la surface spécifique. Le mécanisme contrôlant l'équilibre est (i) de type dissolution/précipitation en présence d'une surface spécifique faible (0.5 m²/g) et (ii) de type échange isotopique en présence d'une surface spécifique élevée (10 m²/g). Dans le dernier cas, le RI mélange correspond au RI naturel (R = 0.310) après 100 jours de contact.

L'étude des différents composants de l'argilite a permis de mieux comprendre et d'appréhender la réactivité de l'argilite du Callovo-Oxfordien dans les conditions proches de l'équilibre. Nous avons montré que l'argilite est un système complexe et dynamique où des mécanismes de dissolution/précipitation ou des mécanismes d'échange isotopique peuvent contrôler l'équilibre à l'interface surface/solution.

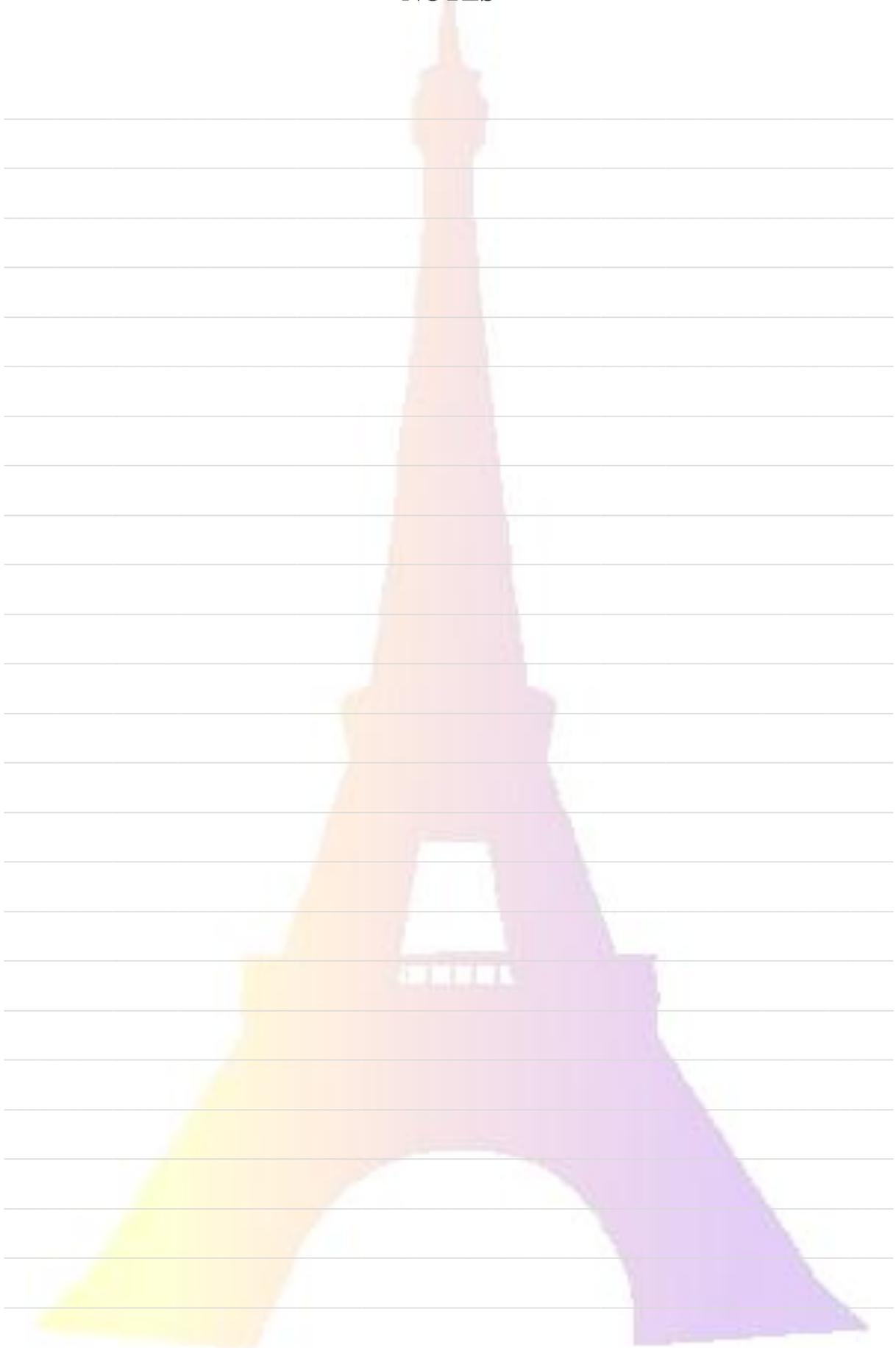
1 ANDRA, *Dossier ANDRA argile: Evaluation de la faisabilité du stockage géologique en formation argileuse*, (2005), 239.

2 F. Bergaya, et al., *Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science*. Amsterdam Elsevier, (2006), 1246.

3 E. Gaucher, et al., *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, **29**, (2004), 55-77.

4 T. Suzuki-Muresan, et al., *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, **36**, (2011), 1648-1660.

NOTES



ETUDE DES INTERACTIONS α -Al₂O₃ / ACIDE FULVIQUE / Eu^{III} PAR SPECTROMETRIE DE MASSE ULTRA-HAUTE RESOLUTION

G. Fleury, C. Galindo, M. Del Nero, O. Courson, R. Barillon

¹ Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien, UMR 7178 UdS/CNRS, Strasbourg, France

Guillaume.Fleury@iphc.cnrs.fr

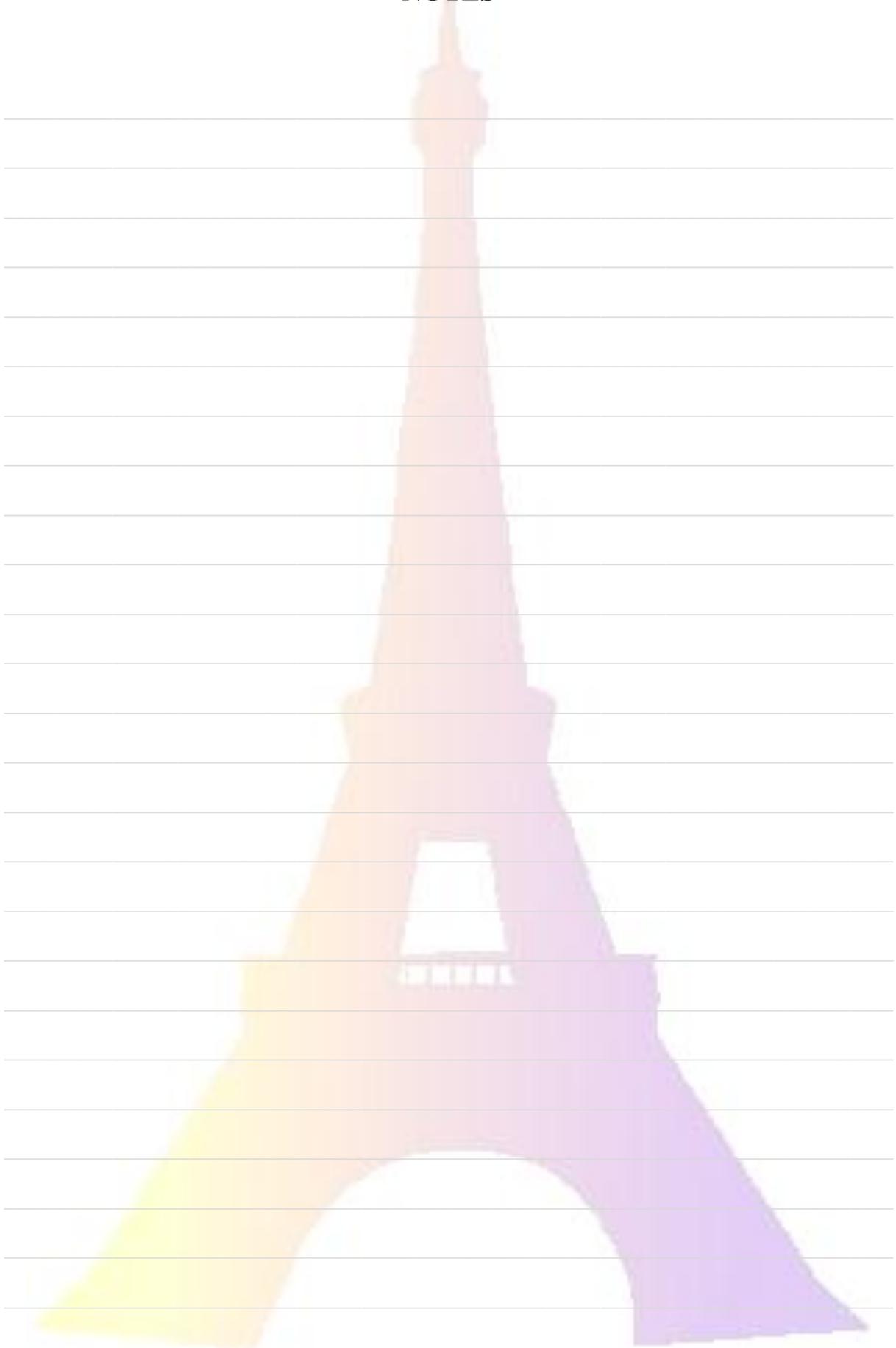
Introduction

La modélisation du comportement des Lanthanides (Ln) et des Actinides (An) dans les sols nécessite des connaissances sur les espèces formées aux interfaces solide-solution. L'adsorption des substances humiques (SH) à la surface d'oxydes minéraux est d'importance car il a été montré qu'elles augmentent la réactivité de surface ainsi que la capacité d'adsorption des minéraux vis-à-vis des Ln/An, à pH acide. Les SHs sont des mélanges complexes et hétérogènes de plusieurs milliers de composés organiques de natures, structures et réactivités spécifiques, et subissent un fractionnement lors de l'adsorption. Afin d'évaluer l'effet de ce fractionnement sur l'adsorption de Ln/An à la surface d'oxydes minéraux, nous avons étudié la (co)adsorption de Eu^{III} et d'un acide fulvique de référence (acide fulvique Pahokee Peat, PPFA) à la surface de colloïdes d'alumine α . Notre objectif a été d'obtenir des informations au niveau moléculaire sur la nature chimique des composés du PPFA adsorbés à la surface de l'alumine, via l'analyse par spectrométrie de masse à ionisation électrospray (ESI-FTMS) de solutions avant et après adsorption.

Résultats et conclusion

Des expériences batch de (co)adsorption du PPFA (25mg.L⁻¹) et de Eu^{III} (10 μ M) sur des suspensions colloïdales d'alumine α (2.5g.L⁻¹) à pH 5 ont montré que l'adsorption du PPFA induit (i) une inversion de la charge de surface des colloïdes et (ii) l'adsorption quasi quantitative de Eu, ce qui suggère de fortes interactions Eu-PPFA-alumine. L'analyse par ESI-FTMS en mode d'ionisation négatif d'une solution mère de PPFA a confirmé la nature complexe de cet acide fulvique. Grâce à la haute résolution et précision en masse du spectromètre de masse, ca. 7000 composés ont été détectés et des formules élémentaires ont été attribuées à 5040 composés. L'étude des spectres de masse de surnageants ont mis en évidence un important fractionnement lors de l'adsorption : 37% des composés détectés dans la solution mère de PPFA étaient quantitativement adsorbés, les autres se distribuant entre phase dissoute et surface de l'alumine. Un résultat notable est que les composés quantitativement adsorbés avaient majoritairement des structures aliphatiques et aromatiques fortement oxygénées (rapports O/C > 0.5) ou des structures polycycliques aromatiques fortement insaturées, tandis que les composés aliphatiques peu oxygénés ont montré une très faible affinité pour la surface. Les composés du PPFA montrant la plus forte affinité pour la surface de l'alumine sont les aliphatiques et aromatiques ayant de nombreux groupes fonctionnels oxygénés, ce qui indique que l'échange de ligand à la surface des colloïdes est le mécanisme prédominant induisant un fractionnement chimique du PPFA lors de l'adsorption. Il est suggéré que ces composés sont ceux impliqués dans l'adsorption de Eu à la surface de l'alumine à pH acide.

NOTES



DETERMINATION OF MICROSCOPIC INTERACTIONS BETWEEN ACTINIDES AND HUMIC SUBSTANCES

B. Brunel, J. Aupiais
CEA DAM DIF, 91 297 Arpajon, France
Benoit.brunel@cea.fr

Large amount of plutonium has been introduced into the environment as a result of nuclear weapons testing, and nuclear power-plant accidents. Contaminated areas, which need a particular survey, have become a very interesting place to study and understand the plutonium behaviour in the environment. Until few years ago, it was admitted that plutonium introduced into subsurface environment is relatively immobile, owing to its low solubility in ground water and strong sorption onto rocks. However, studies of contaminated areas show that humic substances, which are ubiquitous in environment, can alter the speciation of metal ion, e.g. plutonium, and thus their migration. These humic substances are major components of the natural organic matter in soil and water as well as in geological organic deposits such as lake sediments, peats and brown coals. They are complex heterogeneous mixtures of polydispersed supra-molecules formed by biochemical and chemical reactions during the decay and transformation of plant and microbial remains.

The knowledge of the impact of humic substances on the plutonium migration is required to assess their transport in natural systems. However, due to the complex and heterogeneous nature of humic substances, there are a lot of difficulties in the description of microscopic interactions.

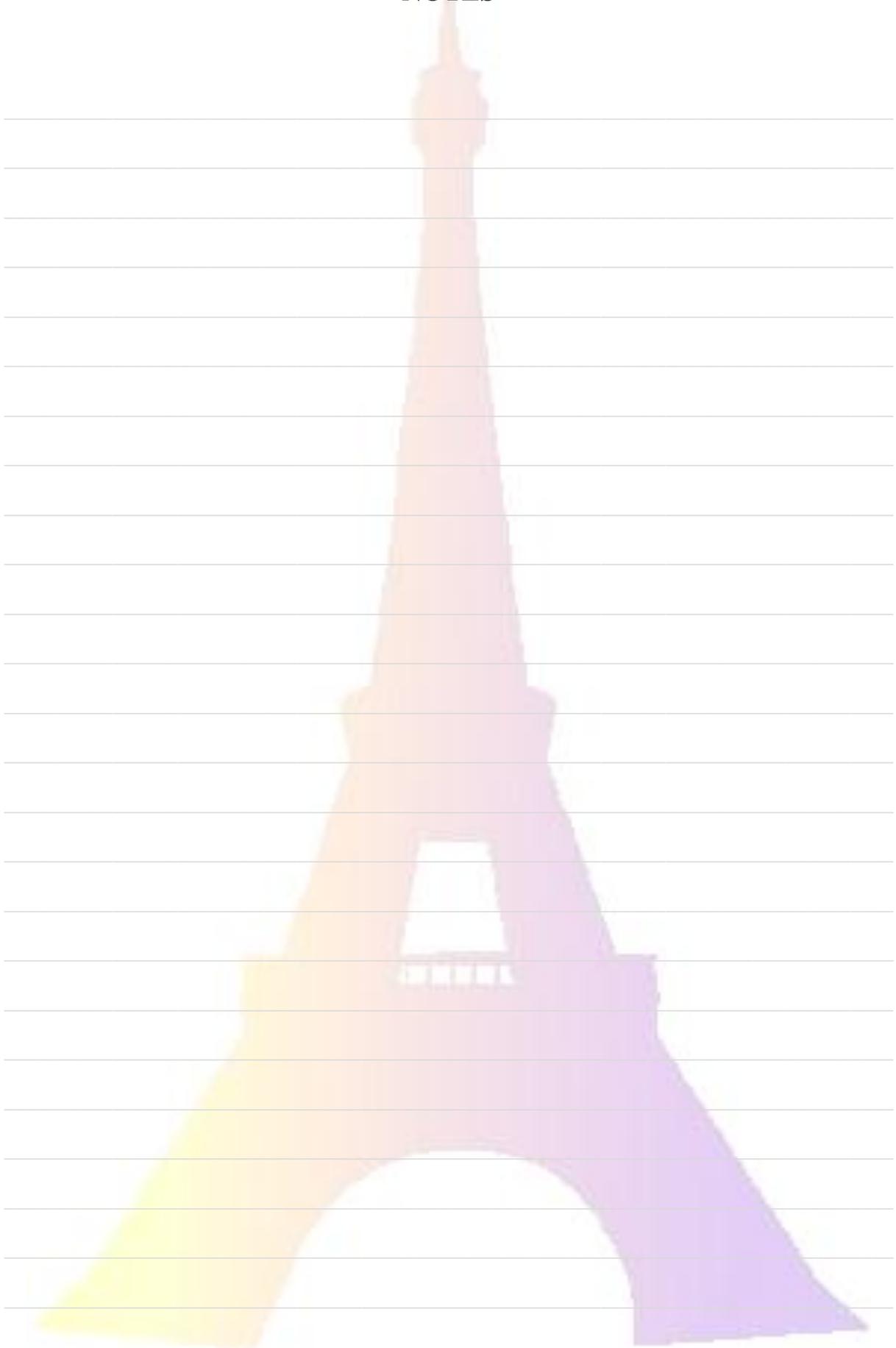
The aim of this PhD thesis is to evaluate as precisely as possible interactions between actinides and humic substances. This work is divided in two parts: on the one hand humic substances will be separated to identify each component, on the other hand the speciation of actinides with characterized humic substances will be studied.

In the first part of this study, a new way of humic substances separation had been developed using an electrophoresis capillary apparatus. This efficient separation technique allows to simplify the characterisation of the complex heterogeneous mixtures without changing speciation of the chemical system.

In the second part, new methods are developed to study the speciation of actinides with humic substances using two kinds of mass spectrometers: an ICP-MS and a high resolution mass spectrometer using various ionization devices (ESI, APCI, DART, APPI) in order to determine all active molecules for the complexation.

This study will lead to evaluate which parameters are responsible for complexation of actinides by the humic substances.

NOTES



SELECTIVITE DU STRONTIUM PAR LES NONATITANATES

A. Villard, B. Siboulet, G. Toquer, A. Merceille, A. Grandjean, J.-F. Dufrêche
Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM), UMR 5257, UM2-CEA-CNRS-ENSCM, site de
Marcoule, BP 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze, France
arnaud.villard@cea.fr

I. Introduction

Les procédés les plus simples pour la décontamination du strontium présent en solution aqueuse mettent en œuvre des extractants organiques. Malheureusement, ces procédés présentent des problèmes de stabilités thermique et radioactive rédhitoires pour de nombreuses applications. Nous avons ainsi étudié un procédé différent où le strontium est adsorbé par un solide constitué de nonatitanate de sodium qui a l'avantage de présenter une bonne stabilité thermique et radioactive.

II. Résultats

Notre travail vise à développer un modèle prédictif pour ces systèmes. Pour cela nous interprétons les points expérimentaux obtenus lors de travaux précédents [1] à l'aide de différents modèles pour les phases liquides et solides. Outre les modèles idéaux, la phase liquide a été modélisée par des approches de type Debye-Hückel et MSA (Mean Spherical Approximation) étendus et la phase solide a été modélisée par d'une part un modèle Coulombien à 2 dimensions où l'effet prédominant est la charge des ions et d'autre part un modèle de solution régulière [2] traduisant préférentiellement des interactions entre plus proches voisins. L'enthalpie libre d'excès d'échange calculée à partir des mesures expérimentales permet alors de connaître quelles sont les interactions principales lors de l'échange et donc de sélectionner le meilleur modèle pour prédire l'activité de la phase solide.

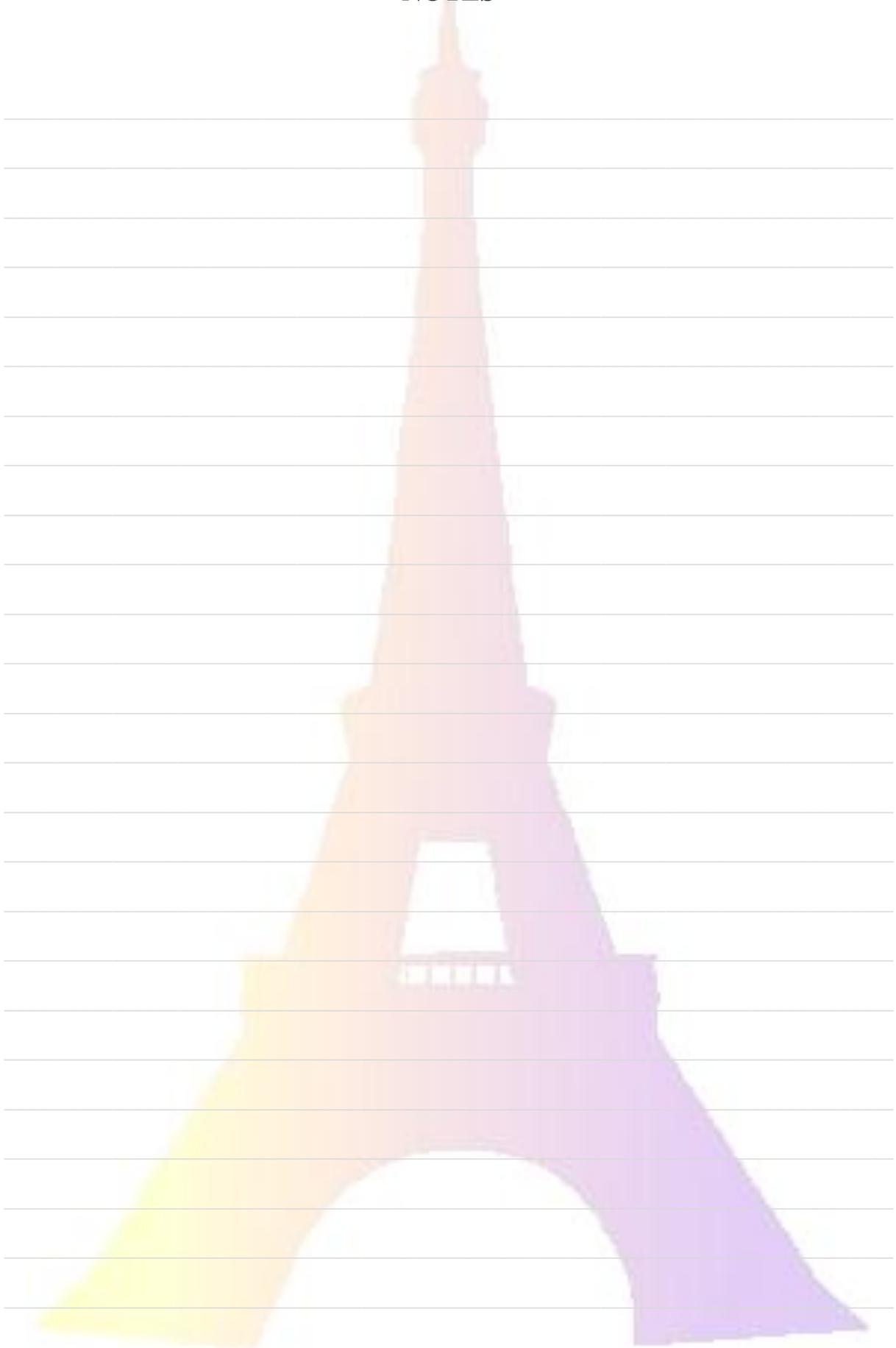
La constante d'équilibre de la réaction d'échange de deux sodiums présents dans le solide pour un strontium présent dans la solution a été obtenue avec du strontium radioactif [3]. On a pu mettre en évidence le rôle du pH dans l'extraction du strontium par le nonatitanate de sodium et une étude sur l'hydrolyse du solide a été réalisée et modélisée, ce qui permet d'affiner le modèle chimique nécessaire à la modélisation du procédé.

III. Conclusion et perspectives

Le modèle développé permet de prédire l'isotherme d'échange et montre que l'interaction prédominante en phase solide est l'interaction entre plus proche voisin, correspondant à une complexation des ions par l'oxyde. L'influence du pH nécessite une description plus fine de la structure du solide. L'ensemble de ces améliorations du modèle devrait conduire à la création d'un modèle prédictif pour ces composés

- 1 A. Merceille *et al.*, Adsorption, **17**, (2011), 967
- 2 A. Villard *et al.*, Sep Purif Technol, Soumit
- 3 A. Merceille *et al.*, Sep Purif Technol, **96**, (2012), 81

NOTES





RESUMES DES PRESENTATIONS ORALES

DU VENDREDI 12 SEPTEMBRE 2014

EVOLUTION DE L'USAGE DES OUTILS DE MODELISATION DE LA DISPERSION ATMOSPHERIQUE ET DE L'IMPACT SANITAIRE ET ENVIRONNEMENTAL DANS L'AIDE A LA GESTION DES URGENCES RADIOLOGIQUES

Y. Benamrane, J.-L. Wybo, P. Armand

¹CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France

yasmine.benamrane@cea.fr

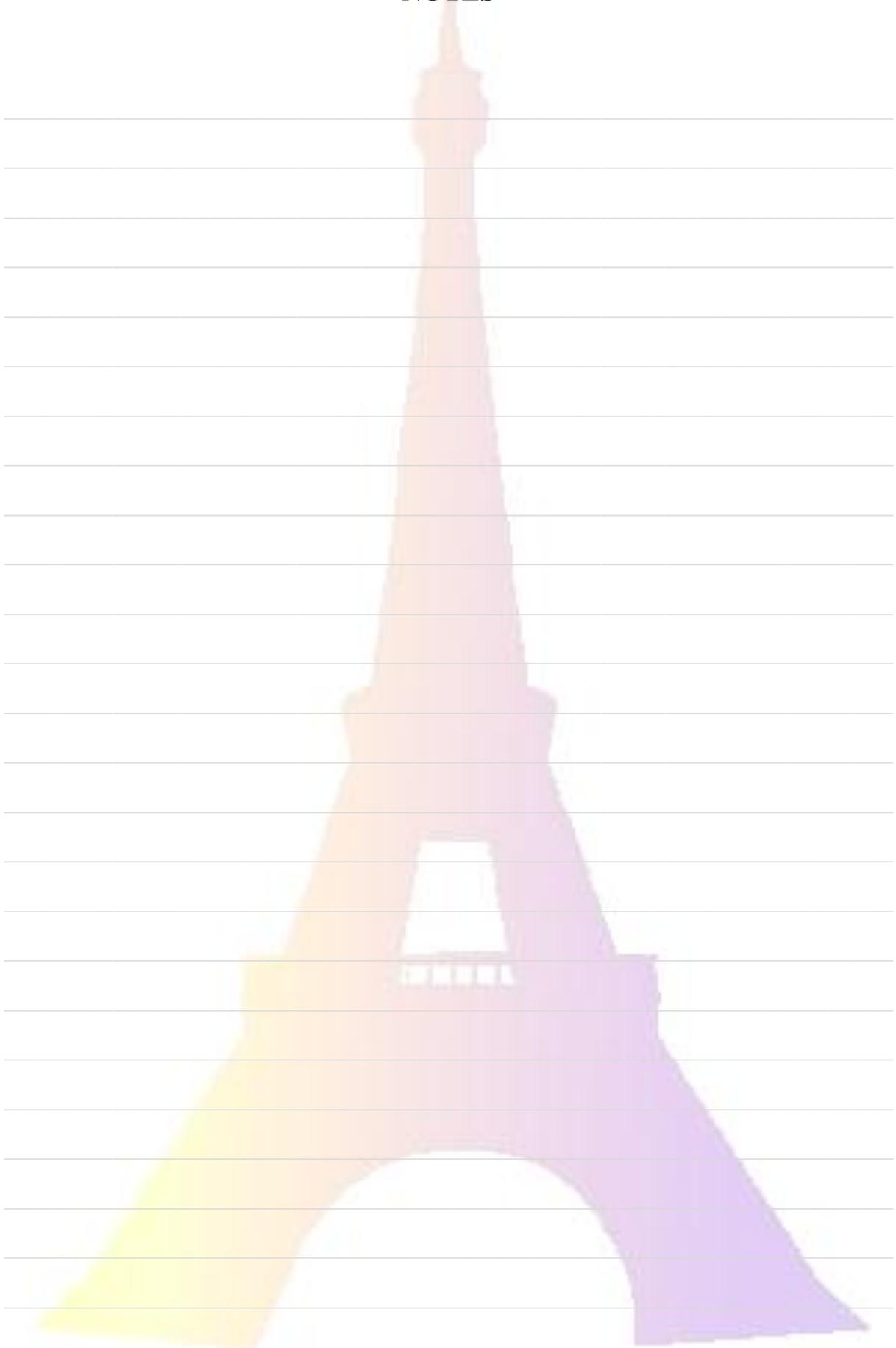
Bien que l'amélioration continue de la sûreté et de la sécurité des installations nucléaires soit une exigence indissociable de l'exploitation de cette énergie, l'accident de Fukushima (2011) a illustré l'importance d'un renforcement de la préparation à la gestion de ce type d'événements. Celle-ci repose principalement sur une coordination efficace des actions de l'exploitant pour ramener l'installation dans un état stable et maîtrisé ainsi que des pouvoirs publics en ce qui concerne leurs prérogatives de protection des populations et de l'environnement.

Dans ce contexte, l'évaluation des conséquences sur le plan sanitaire et environnemental d'un événement pouvant conduire à des rejets atmosphériques est principalement effectuée par des organismes d'expertise scientifique qui bénéficient du développement d'outils de modélisation physique et de simulation numérique. C'est notamment le cas des outils de modélisation de la dispersion atmosphérique et d'impacts sanitaire et environnemental. Ces outils, intégrant des modèles physiques des plus simples au plus évolués, offrent la possibilité d'évaluer les zones susceptibles (ou non) d'être atteintes par le rejet en complément des mesures effectuées dans l'environnement. Ils offrent également la possibilité d'évaluer la dose absorbée par la population en fonction de différents modes d'exposition. Cette donnée est importante en gestion d'urgence nucléaire notamment en ce qui concerne les actions de protection de la population (mise à l'abri, évacuation ou distribution de pastilles d'iode stable). En effet, celles-ci sont associées à des valeurs repères en termes de dose absorbée (10 mSv, 50 mSv et 50 mSv à la thyroïde, respectivement) et ne sont pas directement mesurables sur le terrain. Ainsi, les décisions stratégiques de protection des populations reposent principalement sur les évaluations produites par l'expertise scientifique. Aujourd'hui, les représentations cartographiques des résultats de ces outils de modélisation sont donc susceptibles de constituer un élément partagé par les experts scientifiques auprès de l'organisation de sécurité civile pour appuyer leur gestion de la situation.

Si le principe énoncé ci-dessus se formule aisément, sa mise en œuvre pratique en situation d'urgence soulève encore des réflexions. C'est ce que nous proposons d'illustrer au travers de l'étude de leur développement et leur usage opérationnel lors des accidents de Tchernobyl et de Fukushima à vingt-cinq ans d'intervalle. Cette analyse souligne que les développements de ces outils leur ont permis d'atteindre une maturité technique qui favorise leur intégration croissante dans la gestion des urgences nucléaires en associant des approches diagnostiques (reconstruction à posteriori des événements) et des approches pronostiques (anticipation de différents scénarios de rejets). Cependant, malgré ces évolutions technologiques, leur utilisation en situation d'urgence soulève encore un certain nombre de difficultés liées principalement à la complexité de la situation à laquelle les acteurs sont confrontés comme l'illustre l'accident de Fukushima.

1 Y. Benamrane, J.-L. Wybo, P. Armand, *Journal of Environmental Radioactivity*. **126**, (2013), p 239-252.

NOTES



BIOACCUMULATION ET SPECIATION DE L'EUROPIUM DANS L'ÉPONGE *A. CAVERNICOLA*

M. Maloubier¹, H. Michel¹, O.P. Thomas¹, C. Moulin², M. Monfort², P-L. Solari³, D. Shuh⁴, S.G. Minasian⁴, S.D. Conradson⁵, M.Y.D. Bottein⁶, C. Den Auwer¹

¹ ICN, Institut de Chimie de Nice – UMR 7272, Parc Valrose, 06108 Nice Cedex 2, France

² CEA, DAM, DIF F-91297 Arpajon, France

³ Société civile Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin – BP 48, 91192 Gif-sur-Yvette cedex, France

⁴ Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California 94720

⁵ Los Alamos National Laboratory, MST Division, PO Box 1663, MS G755, Los Alamos, NM 87545, USA

⁶ AIEA, Environment Laboratories, 4 Quai Antoine 1er, MC-98000, Monaco
melody.maloubier@unice.fr

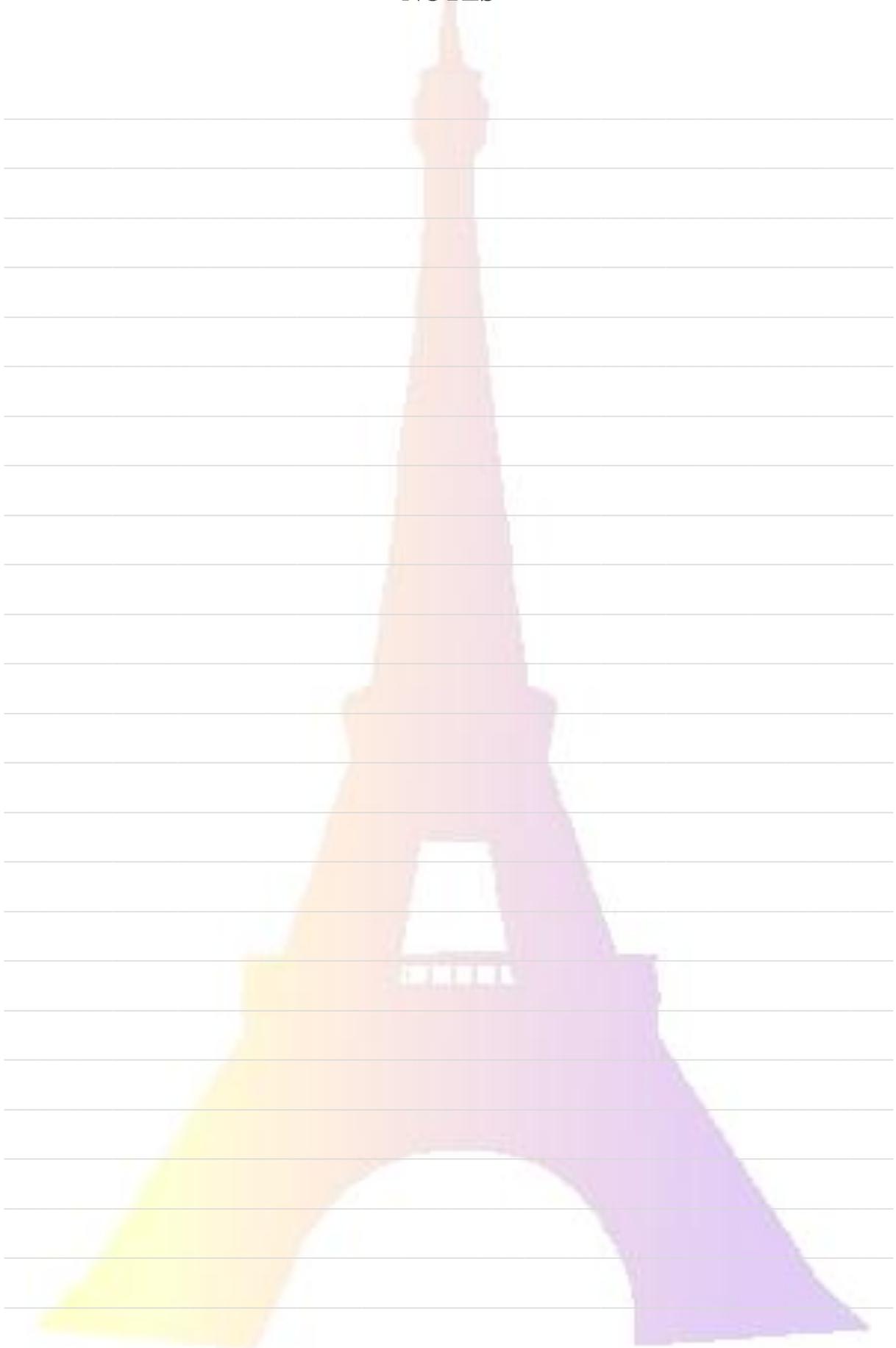
Le devenir des radionucléides naturels et anthropogéniques dans l'environnement demeure une préoccupation majeure dans la société actuelle^[1]. Les océans recouvrant les trois quart du globe et étant le siège de nombreuses interactions, l'étude du comportement des radionucléides dans ce milieu est essentielle. Il existe étonnamment très peu de connaissances sur la spéciation des actinides dans l'eau de mer mais également sur l'accumulation de ces derniers dans les organismes marins^[2]. Pourtant, la connaissance de l'interaction entre les actinides et les organismes marins est nécessaire pour comprendre les mécanismes de transfert existant entre l'hydrosphère et les organismes vivants. Les éponges dans l'eau de mer ont déjà été identifiées comme hyper accumulatrices de plusieurs métaux lourds et peuvent servir dans ce cas de bio marqueurs modèles^[3]. Pour répondre à ces questions, nous nous sommes focalisés sur l'américium (III), radioélément appartenant au groupe des actinides mineurs dans le retraitement du combustible et dont la chimie Redox est relativement simple par rapport à d'autres actinides tels que l'uranium et le plutonium. Cependant, son activité spécifique importante rend sa manipulation difficile. C'est pourquoi dans une première approche l'europium (un lanthanide stable) a été utilisé en tant qu'analogue chimique de l'américium. Dans un premier temps, la spéciation de l'europium et de l'américium (III) a été étudiée dans l'eau de mer par modélisation des constantes de complexation puis confortée par l'utilisation de la spectroscopie d'absorption X ainsi que la spectroscopie laser résolue en temps. L'europium et l'américium interagissent essentiellement avec les carbonates présents dans l'eau de mer. Une deuxième partie a ensuite consisté à étudier le comportement de l'europium avec des éponges (*A. cavernicola*) communément trouvées le long des côtes de la Méditerranée. Des études préliminaires ont montré une capacité d'accumulation significative de ces éponges pour les métaux^[3]. La quantité d'europium intégrée par ces dernières a été mesurée par spectroscopie gamma (avec de l'europium 152) dans le but d'étudier la cinétique d'accumulation. En dépit des faibles concentrations en europium contenue dans l'éponge, l'utilisation de la microscopie par MET et STXM (Scanning Transmission X-ray Microscopy) semble montrer que l'europium se localiserait au niveau des bactéries contenues dans l'éponge.

1 K. Maher, J.R. Bargar, G.E. Brown, *Inorganic Chemistry*, **52**, (2013), 3510-3532

2 G.R. Choppin, *Marine Chemistry*, **28**, (1989), 19-26

3 G. Genta-Jouve et al., *Chemosphere*, **89**, (2012), 340-349

NOTES



MECANISMES D'INTERACTIONS ENTRE DES ACTINIDES ET UNE PROTEINE : LA CALMODULINE

F. Brulfert¹, C. Berthomieux², A. Jeanson¹, J. Roques¹, S. Sauge-Merle², S. Safi¹, E. Simoni¹

¹ Institut de Physique Nucléaire d'Orsay, Groupe de Radiochimie

² Laboratoire des interactions protéine métal (LIPM). DSV/CEA Cadarache

brulfert@ipno.in2p3.fr

Après l'accident nucléaire de Fukushima, il est fondamental d'étudier les mécanismes gouvernant l'impact des radionucléides sur l'environnement (spécialement la biosphère) et ainsi identifier les processus moléculaires générant le transport et le dépôt des actinides dans les tissus biologiques. Cependant, il n'existe que très peu d'information à propos des aspects microscopiques des interactions entre actinides et molécules biologiques (peptides, protéines...), comme par exemple la structure des sites de coordination, la plupart des données disponibles ne relevant que d'un point de vue biocinétique ou physiologique. Ces données microscopiques sont en effet essentielles à l'appréhension de l'interdépendance entre les aspects structure, fonction et affinité.

La Calmoduline (CaM) (abréviation pour CALcium MODULated protEIN) qui joue un rôle important de régulateur métabolique du calcium dans le corps¹ est connue pour son affinité envers d'autres métaux dont les actinides. Cette protéine est d'un intérêt tout particulier à cause de l'élément avec lequel elle interagit en temps normal : le Calcium. En effet, Ca, est présent dans tout le corps et est responsable de la coagulation du sang, des contractions musculaires et est un messager intercellulaire très important. Ainsi, en cas de contamination, les actinides qui se lieraient à la calmoduline pourraient empêcher son bon fonctionnement et entraîner des répercussions sur un grand nombre de fonctions vitales. Mes études se concentrent principalement sur l'analyse structurale des complexes formés par la calmoduline, avec des actinides tels que l'U (VI) et le Np (V) pour ensuite évaluer l'impact des distorsions structurales sur l'efficacité biologique de la protéine.

Les similarités structurales entre les deux cations suggèrent qu'ils devraient avoir un site de coordination similaire. Afin d'isoler un site de coordination du calcium (parmi les quatre) une CaM possédant un seul site actif a été synthétisée². La caractérisation structurale a été réalisée en combinant les calculs DFT à l'EXAFS. Pour permettre d'évaluer les conséquences de la complexation des actinides, une méthode calorimétrique utilisant la chaleur dégagée par les réactions enzymatiques a été développée et nous donne des résultats encourageant avec le calcium dans un premier temps, avant de passer aux expérimentations avec l'uranyle ainsi que le neptunyle.

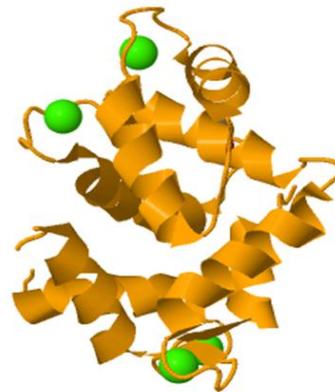
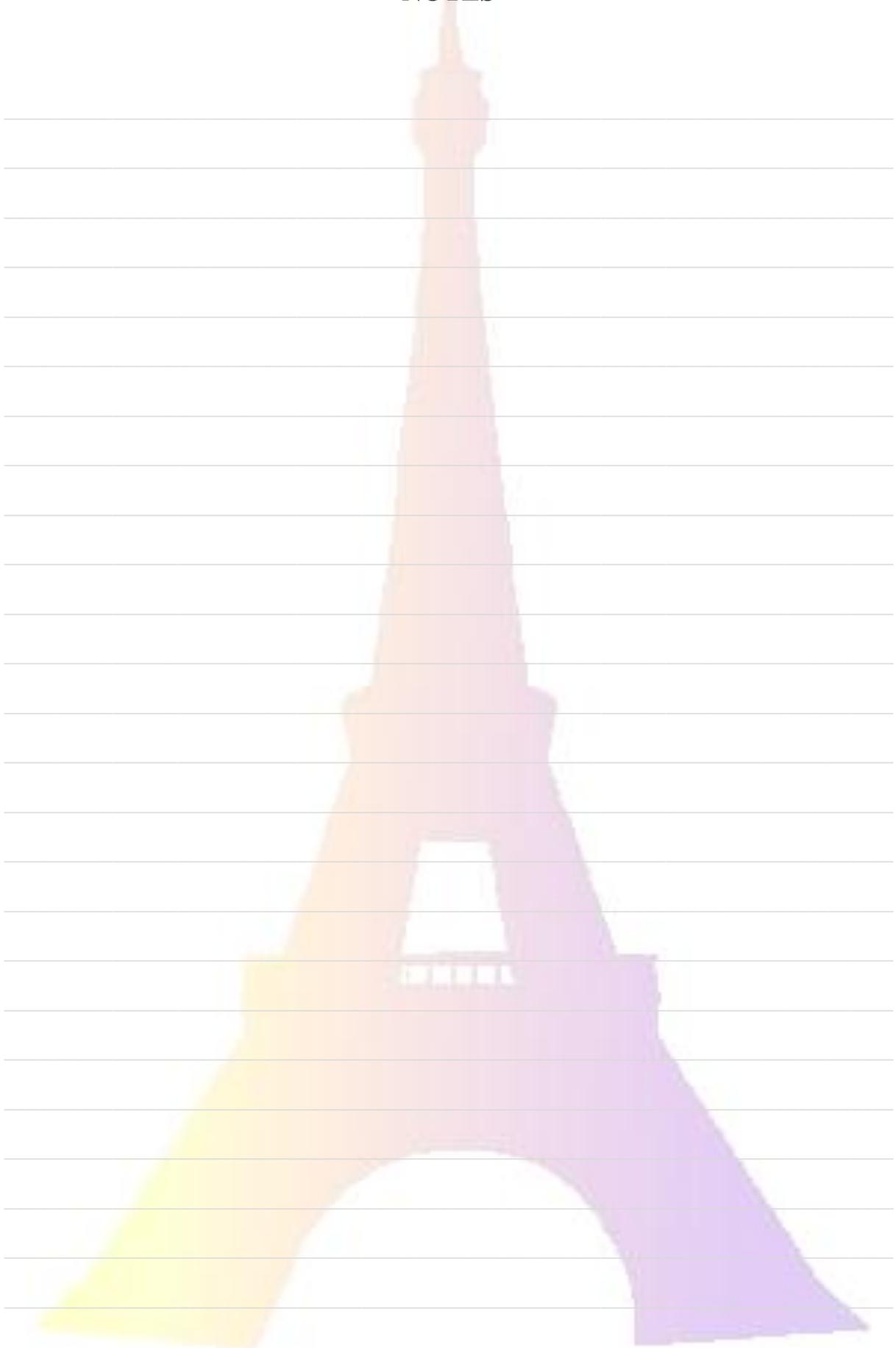


Figure 1: CALMODULINE liée à quatre atomes de calcium

1 M. Walsh, *Can. Anaesth. Soc. J.*, **30:4**, (1983), 390-398

2 R. Pardoux, et al, *PLoS ONE* **7(8)**, (2012), e41922

NOTES



SPECIATION DES IONS (POLY)MOLYBDATE ET (POLY)TUNGSTATE SORBES DANS UNE ARGILE ANIONIQUE EN RELATION AVEC LA PRODUCTION DE RADIOISOTOPES POUR L'IMAGERIE MEDICALE

A. Davantès, G. Lefèvre

Institut de Recherche de Chimie Paris - UMR8247 Chimie ParisTech – CNRS

gregory.lefevre@chimie-paristech.fr

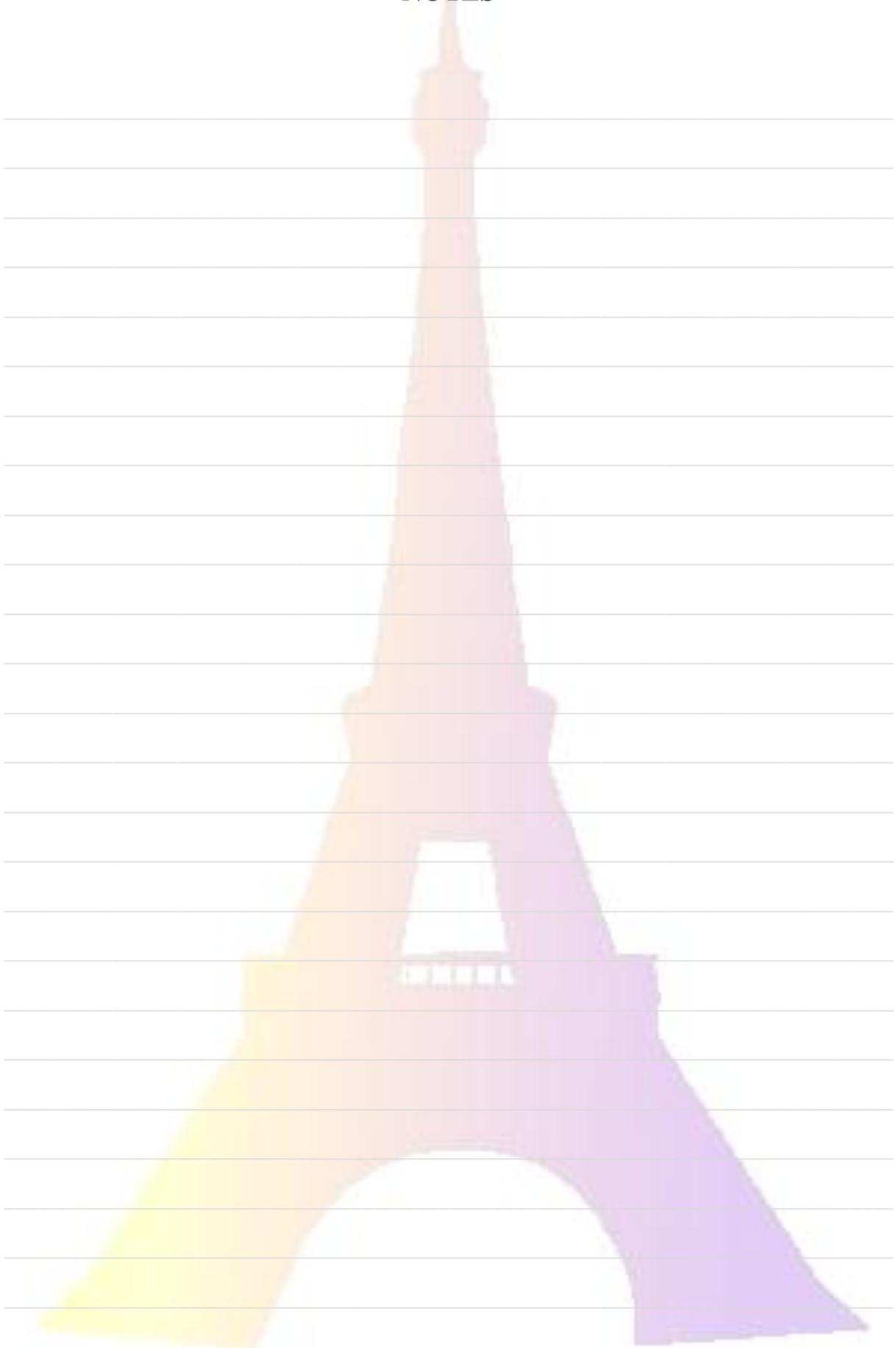
Dans l'imagerie médicale, le technétium 99m est utilisé depuis les années 60, tandis que l'utilisation du rhénium 188 a pris une forte ampleur ces vingt dernières années. Ces deux radionucléides sont produits sur le lieu de leur utilisation, à partir de l'élution par une solution de chlorure de sodium d'une colonne chromatographique contenant du $^{99}\text{Mo(VI)}$ ou du $^{188}\text{W(VI)}$. La séparation est basée sur la différence de charge de TcO_4^- (ReO_4^-), adsorbé moins fortement que MoO_4^{2-} (WO_4^{2-}) sur la surface de la colonne, positive à pH neutre. La chimie en solution de Mo(VI) et W(VI) est particulièrement riche, avec la formation de nombreux polyoxométallates en milieu acide. Du fait du pH de la solution d'élution, seuls des monomères sont néanmoins attendus dans ce cas. L'optimisation des colonnes actuelles, utilisant de l'alumine, a pour but d'augmenter leur capacité d'échange [1].

Dans ce cadre, l'utilisation des hydroxydes doubles lamellaires (HDLs), aussi appelée argiles anioniques ou hydrotalcite (formule générale : $\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$), a fait l'objet d'études exploratoires [2]. La sorption des ions sur ces solides implique un phénomène très différent de l'alumine (échange anionique au lieu de complexation de sphère externe), permettant de garder une forte affinité dans toute la gamme de pH. Les structures lamellaires sont stabilisées par des interactions électrostatiques et des liaisons hydrogènes. Ainsi, la sorption de polyoxométallates est favorisée, du fait de leur charge négative élevée. La spéciation des ions échangés ayant un impact direct sur le phénomène d'élution (sélectivité, efficacité, cinétique,...), il est important de caractériser les ions Mo(VI) et W(VI) présents dans les HDLs.

Notre équipe développe depuis de nombreuses années l'utilisation de la spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR-IR) pour déterminer la spéciation de surface des oxyanions sorbés. Les analyses *in situ* nous ont permis de suivre en temps réel les spectres des espèces échangées avec les ions initialement présents dans les hydroxydes doubles lamellaires (ions sulfate et carbonate). Nous avons ainsi identifié les mécanismes de sorption des ions (poly)molybdate et (poly)tungstate sur ces argiles anioniques et obtenu des informations sur la spéciation de ces anions [3]. L'influence du pH et de la concentration en solution a été mise en évidence. L'espèce préférentiellement échangé dans les deux cas est un polyoxoanion du type $\text{M}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Nous avons ainsi pu déterminer l'ordre de sélectivité général : $\text{M}_7\text{O}_{24}^{6-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{MO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{ReO}_4^-, \text{TcO}_4^-$.

- 1 A. Dash, F.F Knapp, M.R.A. Pillai, *Nuclear Medicine and Biology*, **40**, (2013), 167-176
- 2 J. Serrano, V. Bertin, S. Bulbulian, *Langmuir*, **16**, (2000), 3355-3360
- 3 A. Davantès, G. Lefèvre, *J. Phys. Chem. A*, **117**, (2013), 12922-12929

NOTES



ETUDE DE LA CHIMIE DE L'ASTATE A L'AIDE DE LA MODÉLISATION MOLÉLAIRE QUANTIQUE

F. Bassal¹, F. Guillon-Verne², R. Maurice², A. Sabatié-Gogova^{3,4}, J. Champion², G. Montavon²,
N Galland¹

¹ CEISAM, UMR CNRS 6230, Université de Nantes, 2 rue de la Houssinière, BP 92208, 44322 Nantes
Cedex 3, France

² SUBATECH, UMR CNRS 6457, IN2P3/EMN Nantes/Université de Nantes, 4 rue Alfred Kastler, BP
20722, 44307 Nantes Cedex 3, France

³ CRCNA U892, IRT Université de Nantes, 8 quai Moncoussu, BP 70721 Saint-Herblain, France

⁴ ARRONAX, 1 rue Aronnax, 44817 Saint Herblain, France
remi.maurice@subatech.in2p3.fr

L'astate-211 est un radioisotope prometteur pour une utilisation en oncologie par thérapie alpha ciblée¹. Aucun isotope de l'astate n'est stable, et les quantités produites actuellement restent à l'état de trace. Ainsi, les quantités d'astate manipulées ne permettent pas notamment d'acquérir d'informations structurales par les techniques spectroscopiques standard. Par conséquent, très peu de données sont disponibles dans la littérature concernant cet élément et ses composés². Afin de lier l'astate à un vecteur spécifique des cellules cibles, on peut utiliser un agent chélatant bifonctionnel. Il est alors fondamental de connaître les fonctions chimiques susceptibles de créer une liaison stable entre l'agent chélatant bifonctionnel et l'astate.

En solution aqueuse, l'astate peut exister sous les formes cationiques stables At^+ et AtO^+ , correspondant aux degrés d'oxydation +I et +III, respectivement³. Celles-ci forment des complexes avec des ligands inorganiques simples, par exemple Cl^- , Br^- et SCN^- . A partir de calculs relativistes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, et en prenant en compte les principaux effets de solvation, des valeurs de constantes d'équilibre ont été obtenues en bon accord avec les données expérimentales⁴. Ceci montre que la modélisation moléculaire quantique est suffisamment précise pour être un outil prédictif potentiel. Un attrait indéniable de la modélisation moléculaire concerne également la détermination des structures géométriques et électroniques des complexes. Cela permet par exemple d'identifier les atomes impliqués dans la liaison entre l'agent chélatant bifonctionnel et la forme utilisée de l'astate (par exemple dans le cas d' AtO^+). Par ailleurs, l'analyse de la structure électronique permet de caractériser la nature des liaisons formées, étape importante pour comprendre et rationaliser la chimie de l'astate et ses composés⁵.

Dans le cadre de cet exposé, la complexation de AtO^+ avec différents ligands comportant des hétéroatomes N, P, O et S sera discutée. En particulier, nous montrerons qu'un bon accord théorie/expérience est obtenu pour les réactions avec des ligands oxygénés et soufrés. De plus, l'affinité vis à vis de ligands azotés et phosphorés sera discutée sur la base des calculs quantiques, révélant des comportements différents selon les hétéroatomes impliqués.

1 D. S. Wilbur, *Curr. Radiopharm.*, **1** (2008) 144-176.

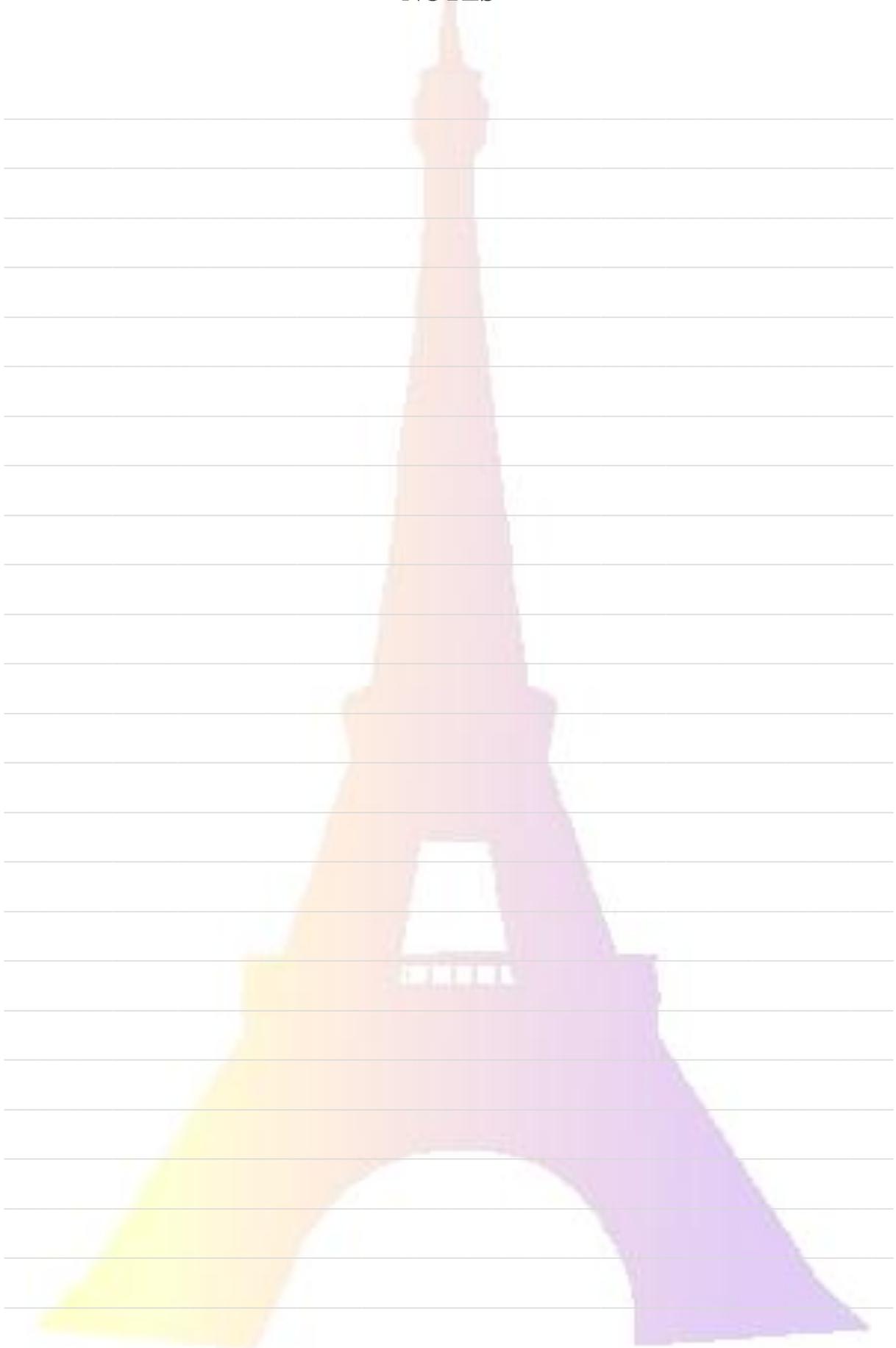
2 D. S. Wilbur, *Nat. Chem.*, **5** (2013) 246.

3 J. Champion, C. Alliot, E. Renault, B. M. Mokili, M. Chérel, N. Galland, G. Montavon, *J. Phys. Chem. A*, **114** (2010) 576-582.

4 J. Champion, M. Seydou, A. Sabatié-Gogova, E. Renault, G. Montavon, N. Galland, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13** (2011) 14984-14992.

5 J. Pilmé, E. Renault, T. Ayed, G. Montavon, N. Galland, *J. Chem. Theory Comput.*, **8** (2012) 2985-2990.

NOTES



^{14}C DIFFUSION IN USED FUEL CLADDINGS

Y. Xu^{1,2}, J. Roques¹, C. Domain², E. Simoni¹

¹ *IPN Orsay UMR 8608 - Université Paris Sud 11, Bâtiment 100, F-91406 Orsay Cedex, France.*

² *EDF-R&D, Département Matériaux et Mécanique des Composants, Les Renardières, Ecuelles, F-77818 Moret-sur-Loing Cedex, France.*

xu@ipno.in2p3.fr

The fuel claddings of pressurized water nuclear reactors (PWR) are made of zirconium alloy (mainly composed of 98% of Zr). In water, their oxidation reaction leads to the formation of an external zirconia layer (ZrO_2). Both Zr and ZrO_2 contain many activation products (AP) including ^{14}C . The objective of this study is to identify and to characterize the possible carbon retention of Zr and ZrO_2 in order to improve the global performances of long-term safety of the deep storage of the radioactive waste.

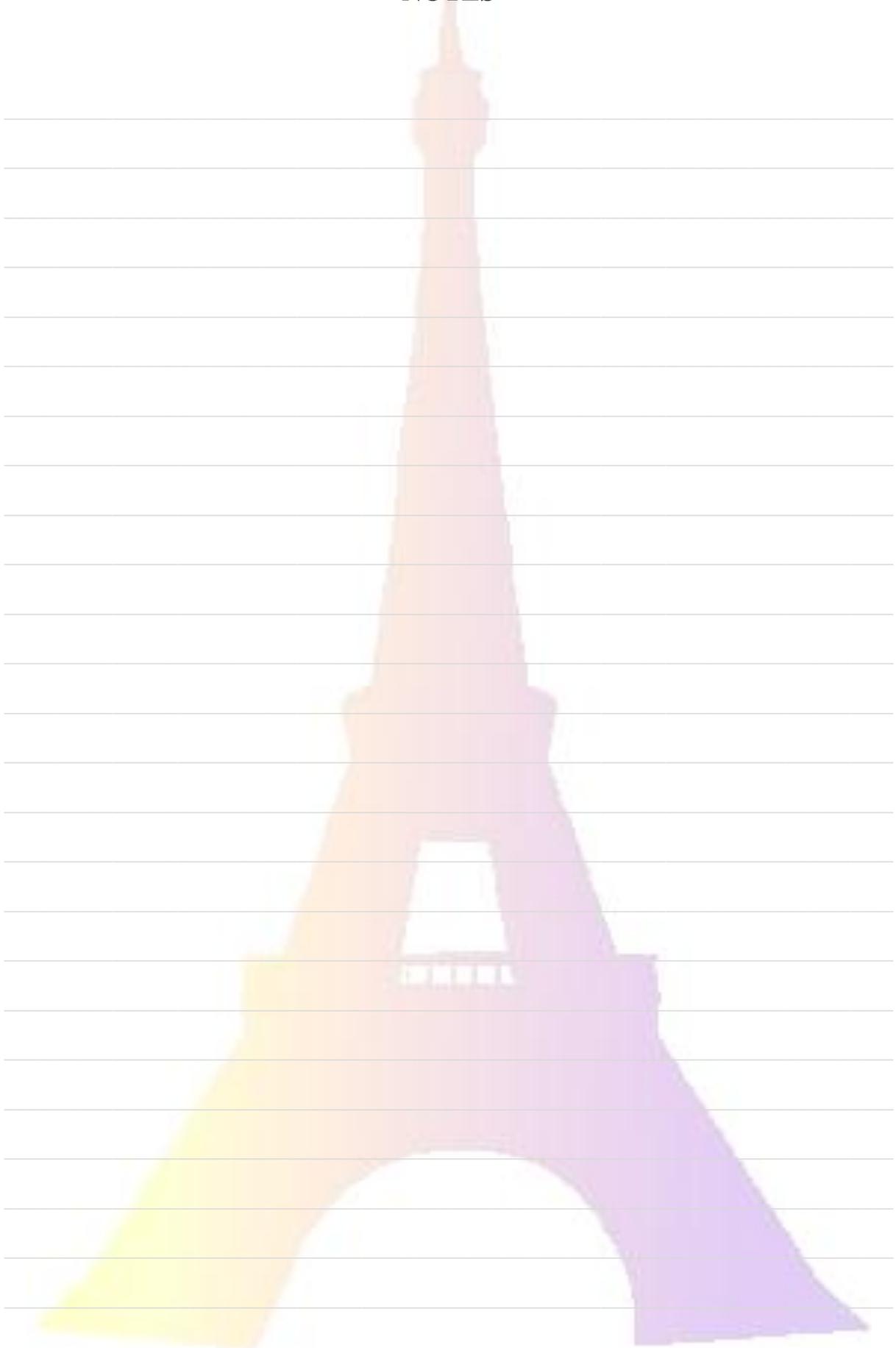
More exactly, we determine the performances of the ^{14}C retention in Zr and monoclinic ZrO_2 . The modeling of C's behavior was done by the way of a multi-scale approach. First, Density Functional Theory (DFT), based on static simulations with the VASP code, was performed to identify the possible interstitial carbon sites, the migration energies as well as the jump frequencies between the neighbour interstitial sites. Second, a kinetic Monte-Carlo method was used to simulate the carbon macroscopic diffusion behaviour.

In the first step, the formation energies when a carbon atom was inserted in different positions in Zr bulk were calculated. It was found that a carbon atom always prefers to be in an interstitial position whether or not there is any vacancy. Two possible interstitial sites were pointed out, basal tetragonal and octahedral sites. In the perfect bulks, we performed the calculations of C's migration (with the Nudged Elastic Band approach) between the neighbour interstitial sites. Activation energies to migrate and attempt frequencies were also calculated and the possible migration paths in the bulk were identified. To study the macroscopic possibility of carbon diffusion, the results of the DFT simulations were used to simulate, with the Kinetic Monte Carlo (KMC) approach, the C's diffusion coefficient at different temperatures. It was proved that at the actual storage temperature (around 50 °C), it was very difficult for C to diffuse in Zr bulk so to exit from it.

The same work was also performed for C in monoclinic zirconia. It was found that when there was an atomic vacancy (O or Zr), the inserted carbon always preferred to go to the vacancy site than to be in an interstitial one. In the perfect ZrO_2 bulk eight interstitial sites were identified. The migration calculations were done by NEB simulations to get the activation energies, attempt frequencies and migration vectors. The preliminary simulations of C's diffusion in the monoclinic zirconia with the KMC approach showed that at the storage temperature, it was also very difficult for C to diffuse.

This work joins within the framework of several follow-up studies realized in collaborations with EDF, AREVA and with the National NEEDS program.

NOTES



MIGRATION DU DEUTERIUM DANS LE GRAPHITE NUCLEAIRE : CONSEQUENCES SUR LE COMPORTEMENT DU TRITIUM DANS DES REACTEURS DE TYPE UNGG ET SUR LA PURIFICATION DES GRAPHITES IRRADIES

M. Le Guillou^{1,2}, N. Moncoffre¹, N. Toulhoat^{1,3}, Y. Pipon^{1,4}, N. Béreud^{1,4}, M.R. Ammar⁵, R. Rapegno¹

¹ Université de Lyon, Université Lyon 1, CNRS/IN2P3/IPNL, UMR5822, 4 rue Enrico Fermi,
Villeurbanne

² ANDRA, 1-7 rue Jean Monnet, Parc de la Croix-Blanche, F-92298 Châtenay-Malabry cedex, France

³ CEA/DEN, Centre de Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette cedex,

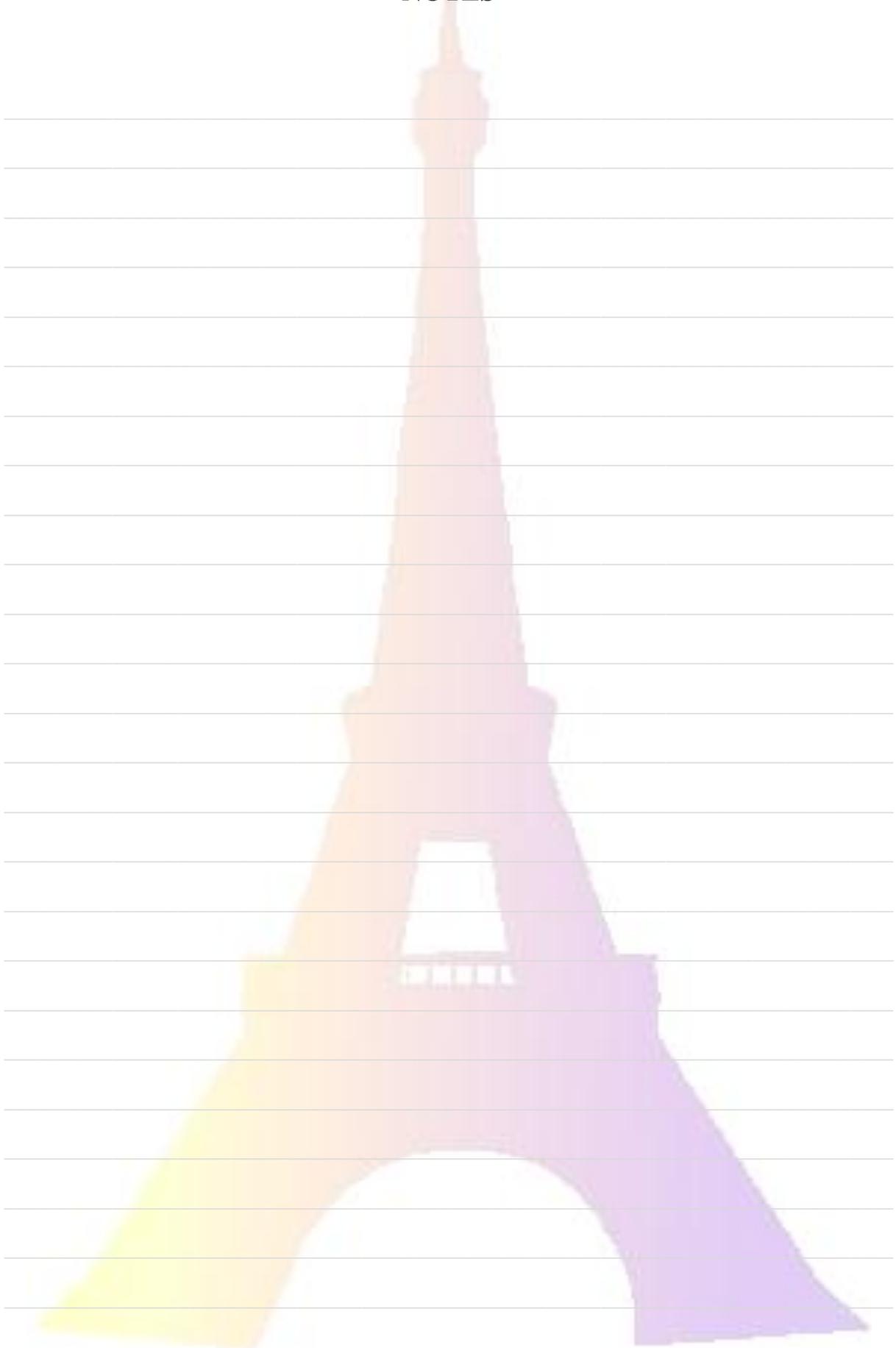
⁴ Université de Lyon, IUT Lyon 1, Département de Chimie, 43 bd du 11 Novembre 1918, Villeurbanne

⁵ CNRS, CEMHTI UPR3079, Université Orléans, F-45071 Orléans

m.le-guillou@ipnl.in2p3.fr

Le graphite est un matériau largement utilisé dans le domaine nucléaire comme modérateur ou réflecteur car il ralentit les neutrons rapides sans les capturer et du fait de sa résistance aux contraintes mécaniques et aux hautes températures. Or, les réacteurs de première génération modérés au graphite (de type UNGG ou Magnox) sont actuellement à l'arrêt et en phase de démantèlement. Au niveau mondial, environ 250000 tonnes de graphite nucléaire irradié sont dans l'attente de solutions de gestion. En France, ces déchets doivent être stockés avec ou sans traitement de purification préalable. Ils contiennent en effet des radionucléides pouvant être déterminants pour le stockage, soit du fait de leur activité, soit en raison de leur période. Parmi eux, le tritium doit être considéré vis-à-vis de sa forte contribution à l'activité initiale des déchets de graphite. Il est de plus susceptible d'être relâché lors de la phase de démantèlement ou des opérations de traitement, ainsi que durant l'exploitation du stockage. Afin de prévoir son comportement lors de ces différentes étapes, il est indispensable de disposer de données robustes sur sa localisation et sa forme chimique dans le graphite irradié et de connaître le plus précisément possible son inventaire initial. Etant donné que les méthodes spectroscopiques usuelles ne sont en général pas adaptées à la détection de très faibles concentrations de radionucléides (< 1 ppm), nous avons choisi de simuler la présence de tritium par implantation ionique de deutérium. Des échantillons de graphite nucléaire vierge issus du réacteur St-Laurent A2 ont ainsi été implantés en deutérium à hauteur d'environ 3 % at. à différentes profondeurs afin d'étudier les effets de proximité de la surface vis-à-vis de son comportement. Ils ont ensuite été recuits sous différentes atmosphères permettant de reproduire les conditions rencontrées respectivement en réacteur, au cours du démantèlement et lors d'un éventuel procédé de décontamination en présence de vapeur d'eau. Les profils de deutérium ont été analysés avant et après traitements thermiques par la réaction nucléaire $D(^3\text{He},p)^4\text{He}$ et les états de surface et de structure du graphite contrôlés par microscopie optique, MEB et spectroscopie Raman. Les résultats montrent que la désorption du deutérium s'effectue selon trois régimes contrôlés d'une part par son relâchement à partir de sites de piégeage d'enthalpies différentes et d'autre part par sa migration au sein des domaines cohérents et à la surface des cristallites et des grains de coke constitutifs du graphite. Quelle que soit la profondeur d'implantation, le relâchement devient significatif au-delà de 600°C, et en ce qui concerne le deutérium le plus profondément implanté, il est quasi total au-delà de 1200°C. L'extrapolation des résultats au comportement du tritium tend à montrer que peu de tritium a été relâché pendant le fonctionnement des réacteurs et que sa purification serait plus efficace sous gaz inerte qu'en présence de vapeur d'eau.

NOTES



QUANTIFICATION DE LA PRODUCTION DE GAZ DE RADIOLYSE DANS LES COLIS DE DECHETS MAVL : PRESENTATION DE L'OUTIL STORAGE

F. Cochin¹, S. Esnouf², C. Lamouroux³, E. Leoni³, E. Castanier³

¹ AREVA NC, 1 place Jean Millier, 92084 PARIS La Défense cedex, France

² CEA, DEN, DPC, SECR, LRMO, 91191 Gif-sur-Yvette, France

³ AREVA NP – E&P, 1 rue des hérons, 78180 Montigny-le-Bretonneux, France

elisa.leoni@areva.com

Suite aux opérations industrielles et/ou de R&D, AREVA et le CEA sont amenés à conditionner dans des colis de déchets destinés au stockage profond (colis MA-VL) des déchets technologiques constitués intégralement ou partiellement des matériaux organiques, et notamment des polymères (PE, PVC, Viton®...). Ces matériaux organiques produisent sous irradiation (α , β , γ) des produits de dégradation gazeux dont la nature est fonction de la composition du polymère. Il est important de caractériser et de quantifier ces gaz pour les phases d'entreposage, de transport et de stockage des futurs colis, à des fins notamment de maîtriser les risques associés. En effet, certains gaz émis peuvent avoir des conséquences notables sur le confinement des colis : le relâchement d'hydrogène (H_2) implique de maîtriser le risque d'explosion et la production de gaz halogénés (HCl, HF) implique la maîtrise des risques de corrosion des enveloppes métalliques des déchets conditionnés.

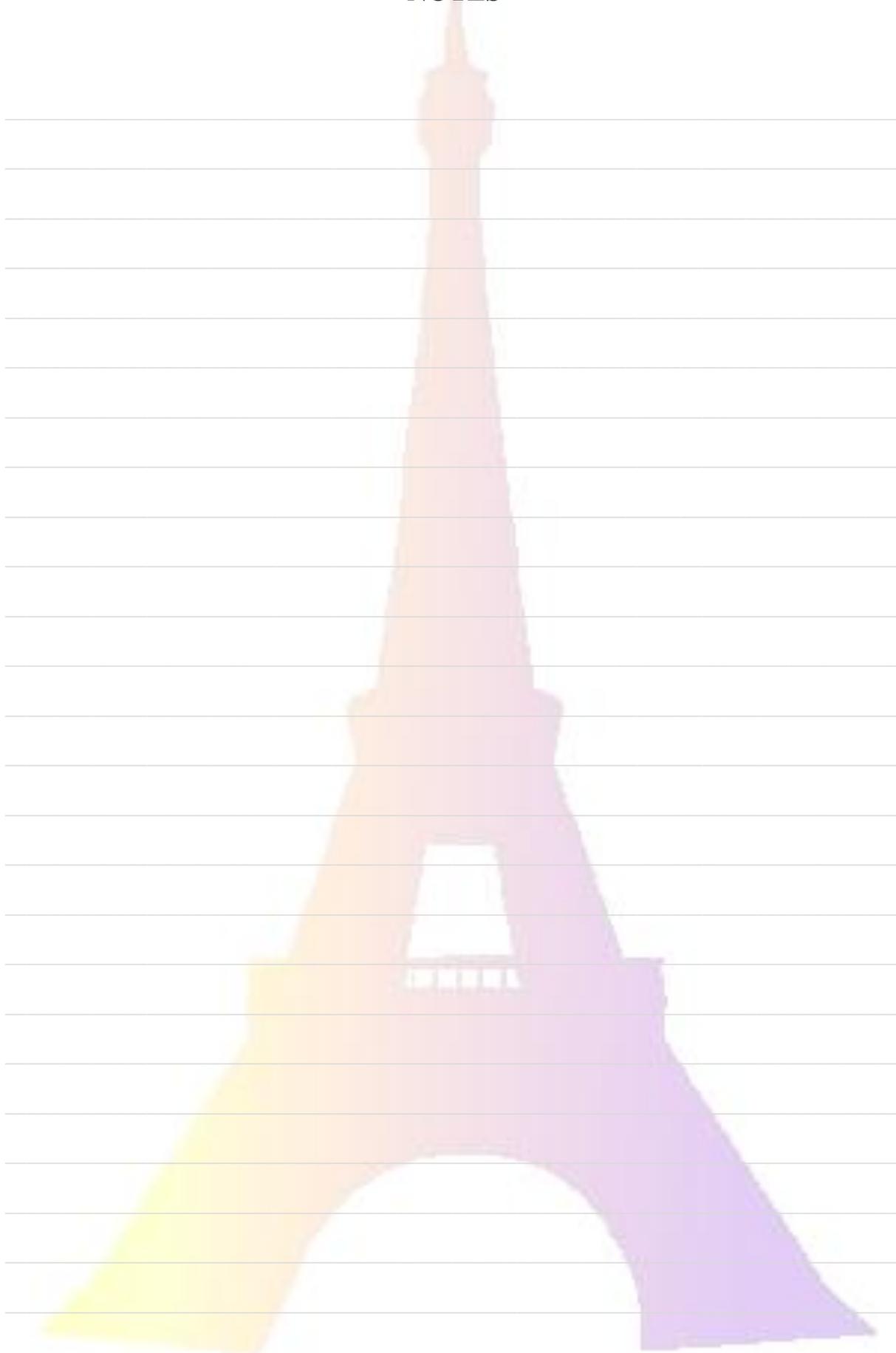
L'évaluation des gaz de radiolyse des colis de déchets demande une connaissance précise à la fois des rendements radiolytiques de production de gaz relatifs aux matériaux contenus dans les colis et de la puissance absorbée par ces derniers. Les rendements radiolytiques sont fonction de la nature du matériau radiolysable, du type d'irradiation, de son énergie, de la dose et de la température. Les programmes R&D menés par AREVA et le CEA plus particulièrement depuis le milieu des années 2000 ont permis de constituer une base de données de rendements radiolytiques expérimentaux de production de gaz de polymères. Cette base de données, nommée PRELOG, contient aujourd'hui plus de 4000 valeurs de rendements radiolytiques.

Afin de faciliter l'évaluation de la production des gaz de radiolyse dans les colis, un logiciel de calcul, nommé STORAGE - Simulation Tool Of Radiolysis Gas Emission a donc été développé et est en cours de finalisation. Ce logiciel permet de calculer la production de gaz à partir d'une description précise du colis. Les données d'entrée nécessaires pour le calcul de la production des gaz de radiolyse avec STORAGE sont : la géométrie, l'inventaire radiologique et les matériaux contenus dans le colis de déchets. STORAGE utilise la base de données JEFF 3.0 et le code CESAR 5.33 pour calculer l'évolution temporelle des activités des isotopes. STORAGE évalue la puissance absorbée par les différents constituants soit à l'aide d'une méthode approximée, soit de manière plus précise pour certains colis standards grâce à une librairie STORAGE de données issues de calculs Monte Carlo (MCNPX ou TRIPOLI). Pour chaque matériau, les rendements radiolytiques de production de gaz ou de consommation d'oxygène appropriés sont suggérés par STORAGE à partir de la base de données PRELOG ou peuvent être saisis de manière indépendante par l'utilisateur.

La démarche sur laquelle s'appuie l'outil numérique STORAGE est décrite de manière détaillée dans [1], l'objectif de cette présentation sera de rappeler la méthode utilisée, les hypothèses retenues pour estimer la production de gaz de radiolyse et de présenter les fonctionnalités de STORAGE. Les calculs effectués avec STORAGE seront comparés avec des mesures expérimentales de production de gaz réalisées sur des colis réels.

1 C. Lamouroux, S. Esnouf, F. Cochin, *GLOBAL 2013, Salt Lake city, 29 septembre - 3 octobre 2013*

NOTES



ADVANCES ON MARS: THE BEAMLINE DEDICATED TO RADIOACTIVE MATERIALS AT SYNCHROTRON SOLEIL

P.L. Solari¹, S. Schlutig¹, S. Cammelli¹, R. Bès^{1,2}, H. Hermange¹

¹ *Synchrotron Soleil, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, F-91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France*

² *CEA, DEN/DEC/SESC/LLCC, F-13108 Saint Paul Lez Durance, France*

pier-lorenzo.solari@synchrotron-soleil.fr

MARS beamline [1] at Synchrotron SOLEIL is opened to the French and international community since 2010. This beamline is fully devoted to advanced structural and chemical characterizations of radioactive matter (solid or liquid), coupling analytical tools such as X-ray absorption spectroscopy, X-ray diffraction and X-ray fluorescence.

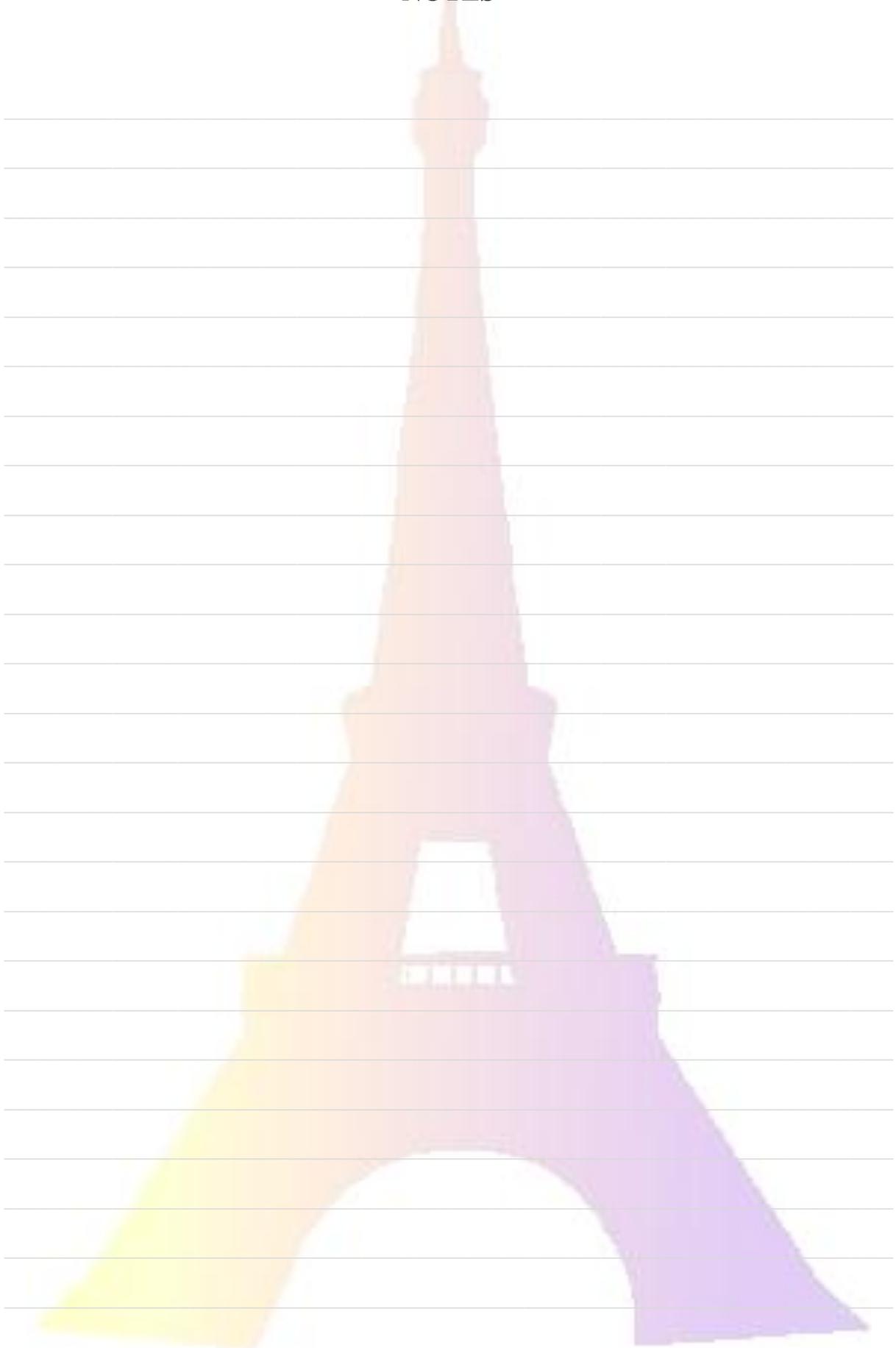
Since September 2013, analyses on radioactive samples at ambient temperature and pressure with activities up to 20 000 times above the French exemption limit are now allowed (thus for actinides up to activities of 200 MBq). Yet, the final aim is to get an extension of the possibilities of analyses onto a larger variety of experiments and to activities up to 18.5 GBq.

Currently, six different types of experiments are available: standard X-ray absorption spectroscopy (XAS), High-Resolution X-ray absorption spectroscopy (HRXAS), Transmission X-ray diffraction (TXRD), High-Resolution X-ray diffraction (HRXRD), Wide-Angle X-ray Scattering (WAXS) and associated X-ray microbeam techniques (μ XRF/ μ XRD/ μ XAS).

In this contribution we will describe the progresses that have been made on the beamline in the last years and we will give a brief overview of experiments on a selection of topics related to the nuclear or radiochemical field.

1 B. Sitaud, P.L. Solari, S. Schlutig, I. Llorens, H. Hermange, *Journal of Nuclear Materials*, **425**, (2012), 238–243

NOTES



DE LA RADIOLYSE A LA RADIOCHIMIE :

LA SPECIATION DES RADIOELEMENTS SOUS RAYONNEMENT α , γ

J. Vandendorre¹, A. Traboulsi¹, S. Noirault¹, M. Ghalei¹, G. Blain¹, F. Haddad^{1,2}, M. Fattahi¹

¹ SUBATECH, UMR 6457, Ecole des Mines de Nantes, CNRS/IN2P3, Université de Nantes
4, Rue Alfred Kastler, La chantrerie BP 20722, 44307 Nantes cedex 3, France

² ARRONAX cyclotron – 1, rue Arronax – CS 10112, 44817 Saint Herblain cedex – France
johan.vandendorre@subatech.in2p3.fr

Parmi l'ensemble des axes scientifiques regroupés autour du cycle du combustible nucléaire, la radiolyse, *i.e.* la chimie sous rayonnement, est impliquée dans de nombreuses étapes : la chimie en solution des fluides caloporteurs dans la cuve réacteur ; la chimie des solutions aqueuses et organiques lors des étapes de séparation/extraction des radionucléides ; la chimie à l'interface solide/solution. Dans ces trois domaines d'étude, la spéciation des (radio)éléments sous irradiation est actuellement étudiée au laboratoire SUBATECH en collaboration avec le cyclotron ARRONAX, pouvant délivrer des faisceaux $^4\text{He}^{2+}$ en complément d'un irradiateur γ . Le terme spéciation sous rayonnement est défini par la détermination des espèces en solution mais aussi à la surface des solides soit de radioéléments (U, Tc) soit d'éléments chimiques en lien avec le cycle du combustible nucléaire français (Fe, Ti). Dans cette présentation sera détaillée, d'une part, l'utilisation de la spectroscopie UV-Vis *in situ*, *i.e.* sous irradiation, pour la détermination des espèces en solution du Fe et du Tc et, d'autre part, les études de corrosion radiolytique à l'interface solide (U, Ti, Fe)/solution. Concernant la spéciation en solution, la spectroscopie UV-Vis *in situ* a été développée pour la dosimétrie quantifiée par la réaction d'oxydation Fe(II)/Fe(III) [1]. Ainsi, cette technique est utilisée aussi pour la spéciation des espèces du Tc sous irradiation en milieu superacide [2] et en milieu carbonate concentré [3]. La corrosion radiolytique à l'interface solide/solution correspond à l'étude des réactions chimiques régissant l'évolution de la surface d'un solide en contact avec une solution aqueuse durant l'irradiation de celle-ci. Ce type d'étude fait appel : (1) Aux équilibres de solubilité d'un solide en contact avec une solution. (2) Aux mécanismes impliquant la radiolyse de la solution qui produisent des espèces moléculaires oxydantes (H_2O_2) et réductrices (H_2) mais aussi radicalaires ($^{\circ}\text{OH}$). (3) Aux réactions à l'interface solide/solution de la surface du solide exposée aux espèces radiolytiques produites en solution. Pour l'étude exhaustive de l'ensemble de ces réactions, le laboratoire SUBATECH s'est doté, autour de la ligne de faisceau du cyclotron ARRONAX, d'un système sous irradiation (*in situ*) alliant l'analyse de la surface par la spectroscopie Raman et la spéciation des espèces en solution par la spectrophotométrie UV-VIS. Ainsi, nous nous sommes intéressés à 3 matériaux impliqués à différents niveaux dans le cycle du combustible nucléaire avec un Acier Carboné utilisé pour le colis de déchet [4], l' UO_2 en tant que simulant du déchet irradié [5] et enfin plusieurs Alliages en Ti pouvant être utilisés. Enfin, en termes de perspectives, l'accent sera mis sur l'apport de la radiolyse pulsée, actuellement en développement, pour la détermination des cinétiques de réactions très brèves ($< 1 \mu\text{s}$) et permettre ainsi d'observer les espèces transitoires des radioéléments actuellement indétectables.

1 C. Costa et al., *American Journal of Analytical Chemistry*, **Vol. 3**, (2012), pp. 6-11.

2 I. Denden, *La chimie du Tc en milieux très acides, effet des rayonnements alpha et gamma* in Ph.D. (2013), Université de Nantes: Nantes.

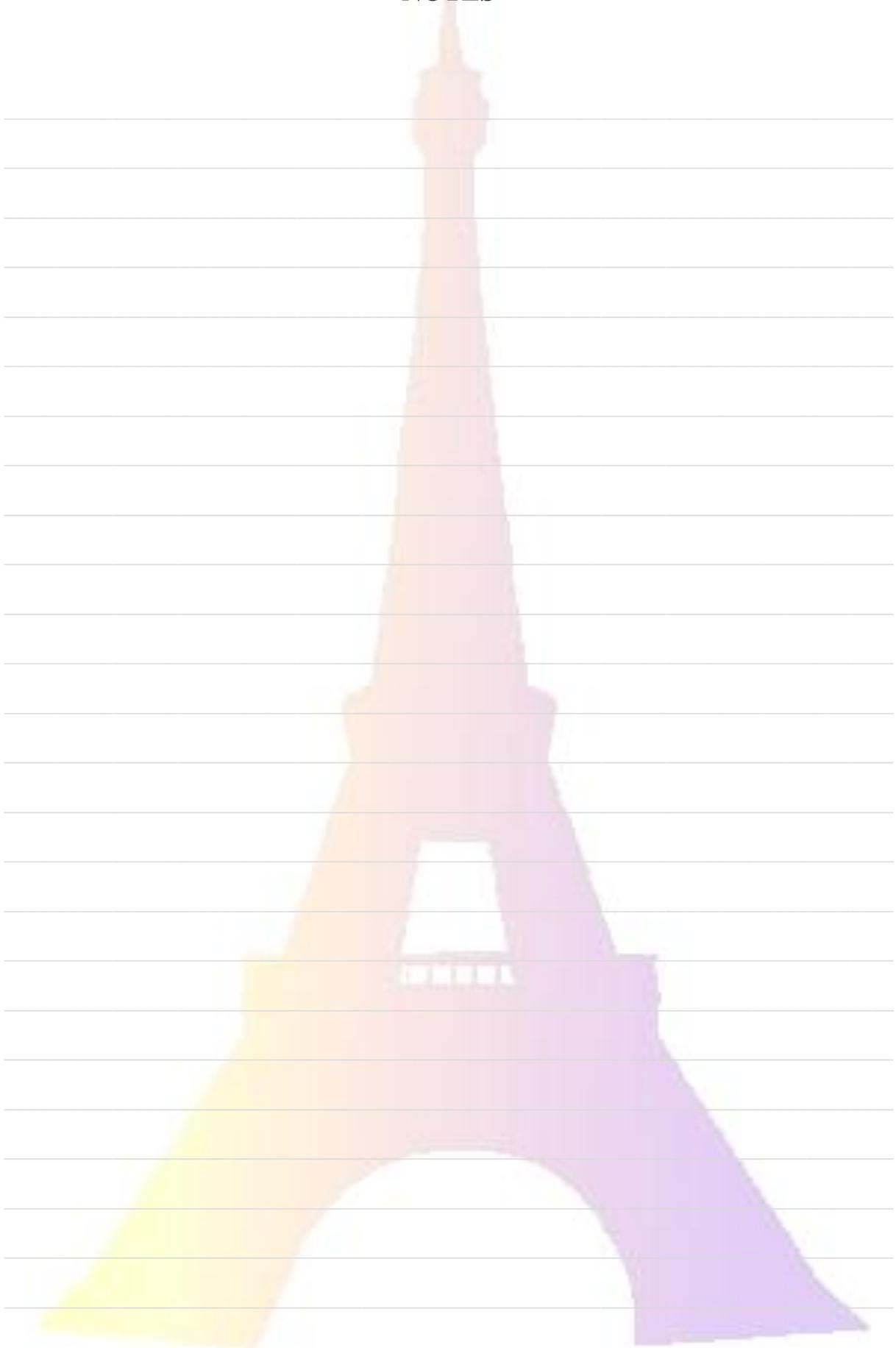
3 M. Ghalei, *Reduction of Mn, Tc, Re species in highly concentrated carbonate media by electrochemistry and radiolysis*, in Ph.D. started in 2012, Université de Nantes: Nantes.

4 J. Vandendorre, et al., *Journal of Nuclear Materials*, **Vol. 433**, N_o(1-3), (2013), pp. 124-131.

5 A. Traboulsi, et al., *The Journal of Physical Chemistry C*, **Vol. 118**, N_o(2), (2014), pp. 1071-1080.

6 R. Essehli et al., *International Journal of Hydrogen Energy*, **Vol. 36**, N_o(22), (2011), pp. 14342-14348.

NOTES



PRESENTATION DE γ^3 , UN SPECTROMETRE ELECTRON/PHOTON A HAUTE RESOLUTION ET BAS BRUIT DE FOND POUR LA DETECTION D'ULTRA-TRACES DE PRODUITS DE FISSION ET D'ACTIVATION DANS L'ENVIRONNEMENT

A. Cagniant, G. Douysset, P. Gross et G. Le Petit
CEA, DAM, DIF, F91297 Arpajon, FRANCE
antoine.cagniant@cea.fr

L'identification et la quantification des traces de produits de fission ou d'activation dans l'environnement sont fondamentales pour la compréhension et l'analyse d'événements radiologiques liés à différentes thématiques : la criminalistique nucléaire, le Traité d'Interdiction Complète des Essais nucléaires (TICE), les accidents nucléaires.

Pour ces applications, les performances des spectromètres actuels sont limitées par la radioactivité environnementale (pour les installations peu profondes) ou par la radioactivité intrinsèque des échantillons (pour les installations très profondes). Afin d'améliorer ses performances de mesure, le CEA/DAM/DIF s'est doté d'un spectromètre de surface au blindage optimisé et équipé de plusieurs détecteurs germanium et silicium. Ce spectromètre nommé γ^3 est montré en figure a. Son blindage a été optimisé afin de diminuer au maximum l'interférence de la radioactivité environnementales et du flux de particule cosmiques avec la mesure du spectromètre. Le comptage intégral normalisé du bruit de fond dans la région 20-2500 keV sur 14 jours ainsi obtenu est de 4.4 coups/min/kg_{Ge}. L'utilisation de plusieurs détecteurs permet d'effectuer des mesures à haute efficacité pour les échantillons faiblement actifs [1], ou des mesures en coïncidences pour les échantillons actifs. Les performances de détection de certains isotopes du xénon ont été fortement améliorées par la mise en œuvre de coïncidence photon/électron à l'aide des détecteurs au silicium [2], voir la figure b.

Le blindage du spectromètre γ^3 sera détaillé. Ses performances en terme de bruit de fond et d'efficacité pour les mesures directes et en coïncidences seront illustrées et présentées.



Figure a. Le spectromètre γ^3 équipé de ses trois détecteurs germanium

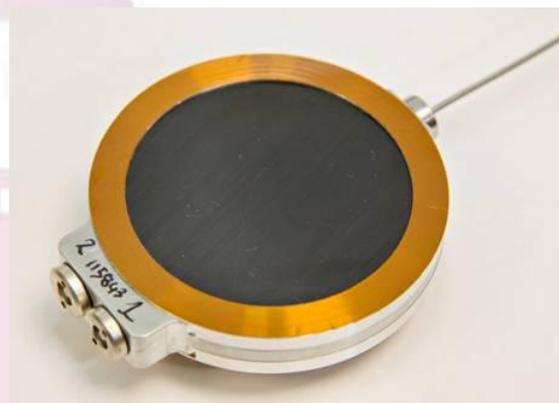
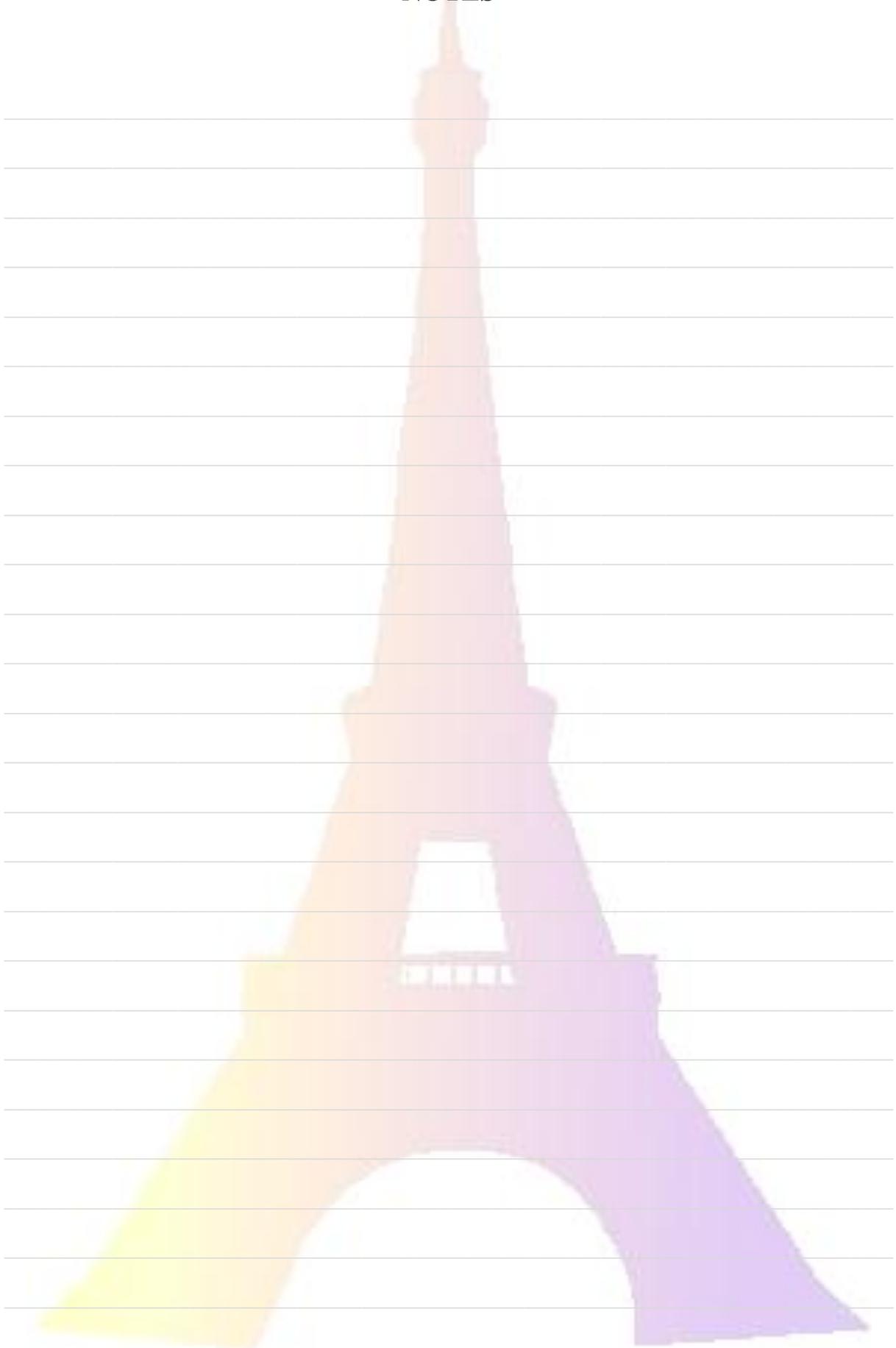


Figure b. La PIPSbox, cellule gaz équipée de deux détecteurs silicium pour la mesure de radioxénon.

1 C. Jutier, G. Douysset, *Applied Radiation Isotopes*, **70**, (2012), 1969-1973.

2 A. Cagniant, G. Le Petit, P. Gross, G. Douysset, H. Richard-Bressand, J.-P. Fontaine, *Applied Radiation Isotopes*, **87**, (2014), 48-52.

NOTES



ANALYSES DE DECHETS ISSUS DE L'INDUSTRIE NUCLEAIRE

P. Fichet, J. Roger, C Colin, E Laporte, C Cruchet, C Gautier, F. Goutelard
CEA Saclay, DPC/SEARS/LASE, PC171, 91191 Gif Sur Yvette Cedex
pascal.fichet@cea.fr

Le laboratoire d'Analyse en soutien aux exploitants (LASE) situé au bât 459 (CEA Saclay) est spécialisé dans l'analyse de Radionucléides difficilement mesurables et la caractérisation physico chimique. Une vingtaine de procédures existent au laboratoire pour analyser ces différents Radionucléides à l'état de trace.

Ces procédures sont adaptées à de nombreux types de matériaux (solide, liquide, boue) et l'utilisation de traceurs permet de suivre les mises en solution et les différentes séparations physicochimiques indispensables pour la mesure des différents émetteurs à vie longue à l'état de trace.

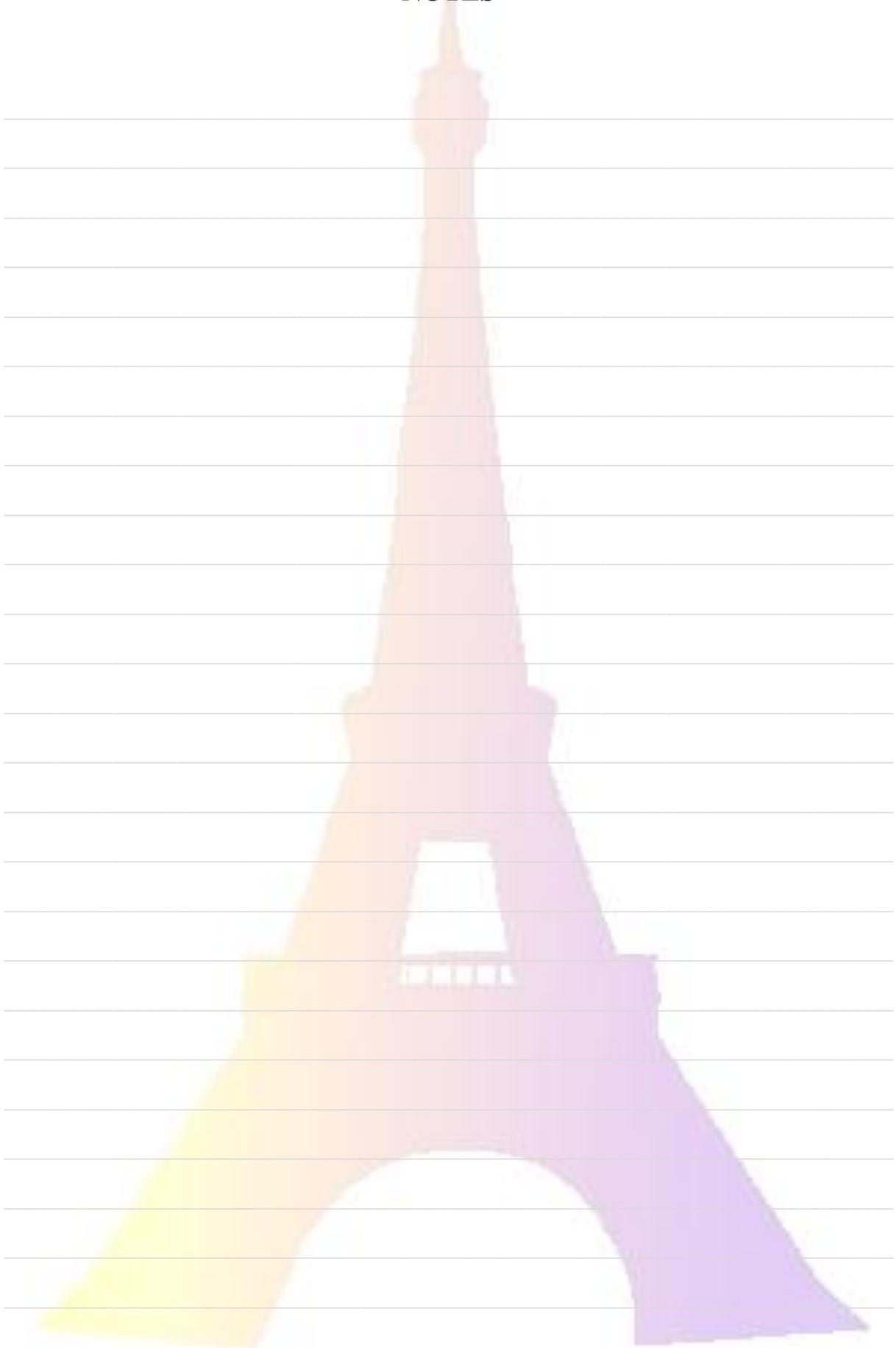
Le laboratoire développe également depuis de nombreuses années des procédures d'analyses de toxiques chimiques et de complexants organiques présents dans les déchets nucléaires. Des analyseurs ICP-AES, ICP-MS sont utilisés pour les analyses de toxiques chimiques et un HPLC-ESI-MS permet de mesurer les complexants organiques (EDTA, gluconate).

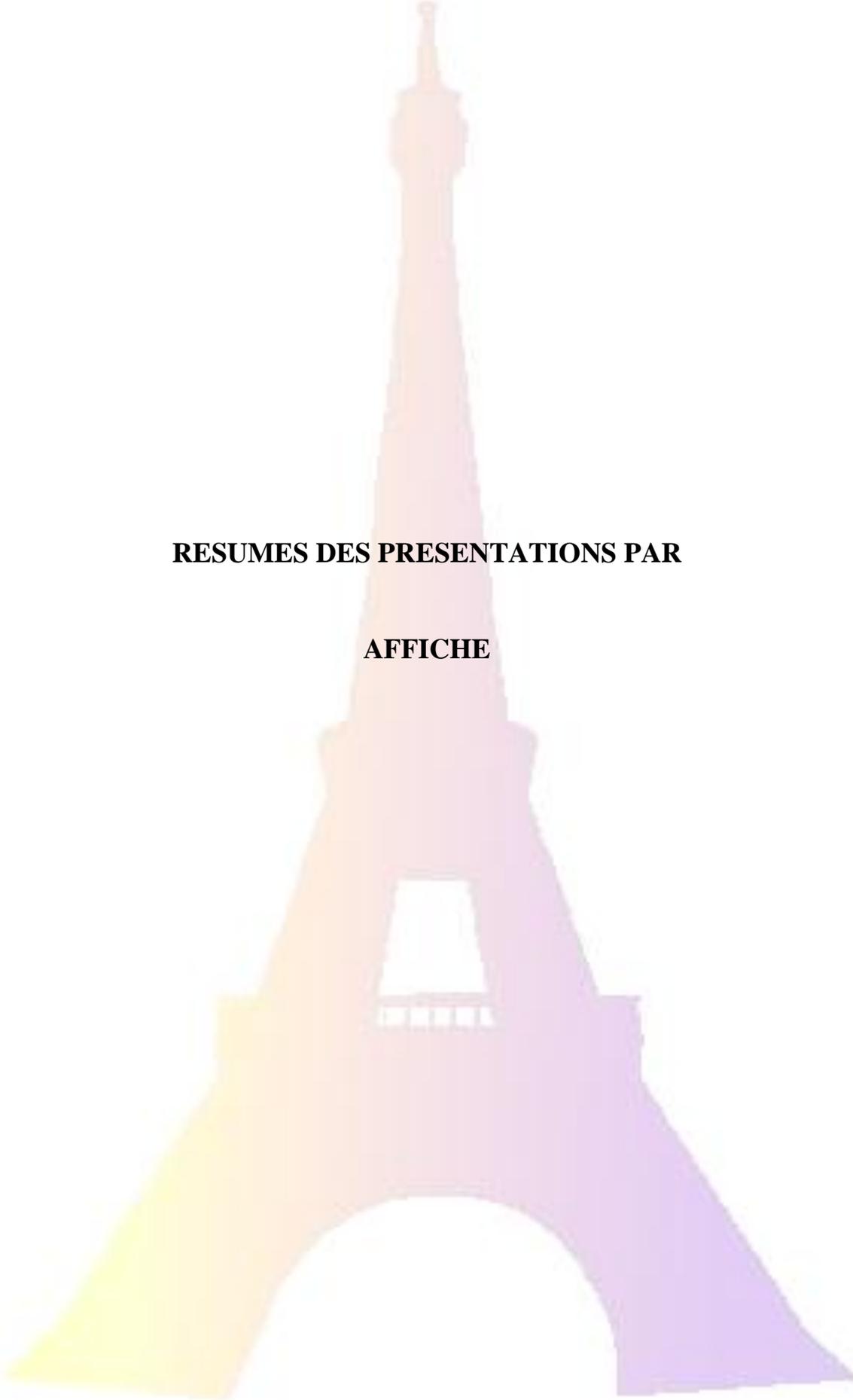
Le laboratoire est équipé de nombreuses techniques d'analyses nucléaires (spectromètres gamma, alpha, scintillation liquide). A côté de ces méthodes de laboratoire, les équipes sont sollicitées depuis quelques années, sur le terrain d'installations en assainissement démantèlement. Depuis 3 ans, la technique d'autoradiographie digitale est utilisée pour analyser les traces de radioactivité dans les matériaux de construction ^{1,2}. Cette méthode d'analyse nucléaire non destructive peut être utilisée sur des matériaux très divers : bois, métaux, béton,

1 A. Leskinen, P. Fichet, M. Siitari-Kauppi, F. Goutelard, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **298**, (2013), 153-161

2 P. Fichet, F. Bresson, A. Leskinen, F. Goutelard, J. Ikonen, M. Siitari-Kauppi, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **291**, (2012), 869-875

NOTES





**RESUMES DES PRESENTATIONS PAR
AFFICHE**

INGENIERIE DE MOTIFS EF-HAND AFFINS ET SPECIFIQUES DE L'URANIUM

R. Pardoux^{1,2,3}, M.R. Beccia^{1,2,3}, S. Sauge-Merle^{1,2,3}, D. Lemaire^{1,2,3}, N. Bremond^{1,2,3}, M. Behrendorf^{1,2,3}, C. Battesti^{1,2,3}, P. Delangle⁴, P. Guilbaud⁵, M. Merroun⁶, P.L. Solari⁷,
C. Berthomieu^{1,2,3}

¹ CEA, DSV, IBEB, Laboratoire des Interactions Protéine Métal, 13108 Saint-Paul-lez-Durance

² CNRS, UMR 7265 BVME, Saint-Paul-lez-Durance

³ Aix-Marseille Univ., Saint-Paul-lez-Durance

⁴ CEA, INAC, service de Chimie Inorganique et Biologique (UMR_E 3 CEA UJF), Grenoble

⁵ CEA, DEN, DRCP, SMCS, LILA Bat 181, CEA Marcoule BP 1717, 30207 Bagnols sur Cèze Cedex

⁶ Departamento de Microbiología Fac. Ciencias, Universidad de Granada, Avda. Fuentenueva s/n, 18071 Granada Univ. Granada,

⁷ Société Civile Synchrotron SOLEIL, Ligne MARS, L'Orme des Merisier, Saint-Aubin - BP 4, 91192 GIF-sur-YVETTE CEDEX
catherine.berthomieu@cea.fr

La toxicité chimique et radiologique de l'uranium est reconnue et la concentration maximale d'uranium dans l'eau potable est définie à 30 µg/L (126 nM) par l'OMS. La compréhension du mode d'interaction entre uranyle et protéines est fondamentale pour décrypter les mécanismes de sa toxicité. De plus, la synthèse d'architectures protéiques chélatantes de l'uranium possédant une forte affinité et une forte spécificité pour ce toxique permettrait de développer des stratégies originales de biodétection ou d'extraction de l'uranium dans l'eau, peu polluantes et peu chères. Dans ce contexte, le motif hélice-boucle-hélice (H-B-H) de la calmoduline est très prometteur pour analyser les relations structure-propriété de sites de fixation de l'uranyle et optimiser affinité et spécificité [1-2].

La calmoduline est composée de 2 domaines, qui fixent chacun deux cations Ca²⁺ de façon coopérative au niveau de deux sites H-B-H. Au cours de nos travaux, nous avons combiné l'utilisation de la dynamique moléculaire pour cribler *in silico* différents variants de la boucle de fixation des cations, avec la mutagenèse dirigée, la production recombinante de protéines et la phosphorylation enzymatique, et nous avons généré un ensemble de variants du motif H-B-H du site 1 et du site 2 du domaine N-terminal de la calmoduline. Les propriétés d'interaction de ces variants avec l'uranyle et le calcium ont été caractérisées par fluorescence, grâce à l'introduction d'un acide aminé fluorescent dans le site de fixation, ainsi que par spectroscopie IRTF, EXAFS et calorimétrie.

Alors que la protéine de départ CaMWT possède des constantes de dissociation pour l'uranyle et le calcium de l'ordre de 25 nM, et 23 µM, respectivement, nous avons obtenu des variants phosphorylés et non phosphorylés possédant une constante de dissociation de l'ordre de 200 pM pour l'uranyle et une très faible affinité pour le calcium (KD de l'ordre du millimolaire) [3], [4], (Pardoux et al. ms en préparation, Beccia et al. ms en préparation). Ces résultats seront présentés, en analysant la relation entre structure et propriété des variants obtenus.

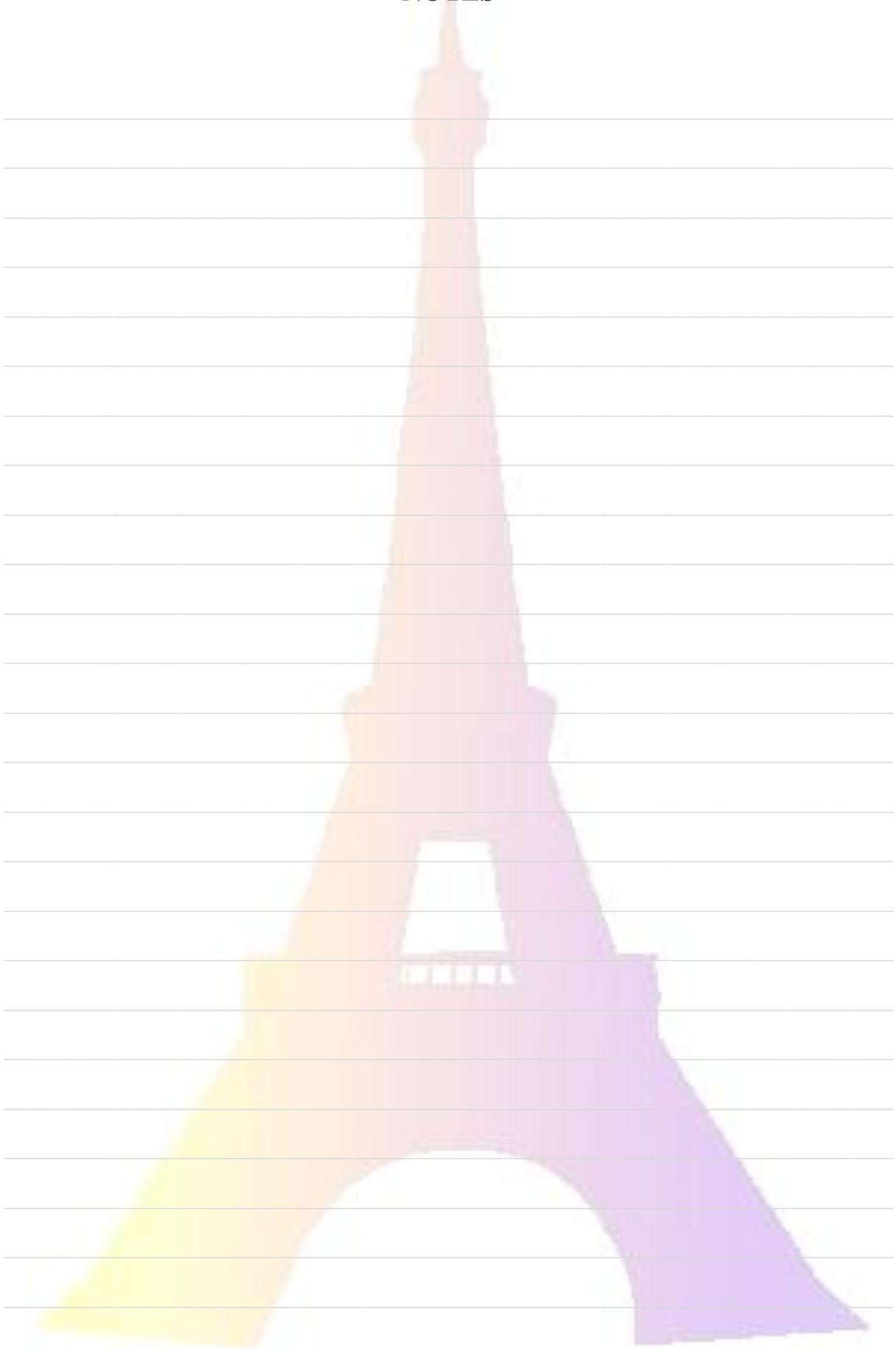
1 L. LeClainche, C. Vita, *Environmental Chemistry Letters* **4**, (2006), 45-49

2 C. Vita, et al., Brevet (2003) n°0308211, (2011) US2011/093964A1

3 R. Pardoux, et al., *PLoS One* **7**, (2012), e41922

4 R. Pardoux, et al. Brevet (2013) 28 mars 2013, n° 13305400.7, 28 mars 2014 PCT n° PCT/IB2014/060271

NOTES



PRODUCTION DE RADIONUCLEIDES : LE CUIVRE 64 PARMIS D'AUTRES

I. Da Silva, T. Sauvage, P. Rifard, J.P. Trasbot

¹ CEMHTI UPR3079 3A rue de la Férolierie 45071 Orléans cedex 2

idasilva@cnrs-orleans.fr

Le cyclotron d'Orléans est un accélérateur de particules circulaire ayant une grande polyvalence tant en gamme d'énergie 8 à 45MeV qu'en type de faisceau utilisé (4) : proton, deuton, Hélium 3 et Hélium 4. En terme énergétique cette machine se situe entre les « baby » cyclotron du secteur médical (de 9 à 20 MeV) dédié principalement à la production de Fluor 18 et les grands cyclotrons (> 50MeV : une dizaine dans le monde)). Ainsi cette spécificité d'être multi énergie donne accès à un grand nombre de radionucléides dans le domaine du radiomarquage et de l'imagerie médicale.

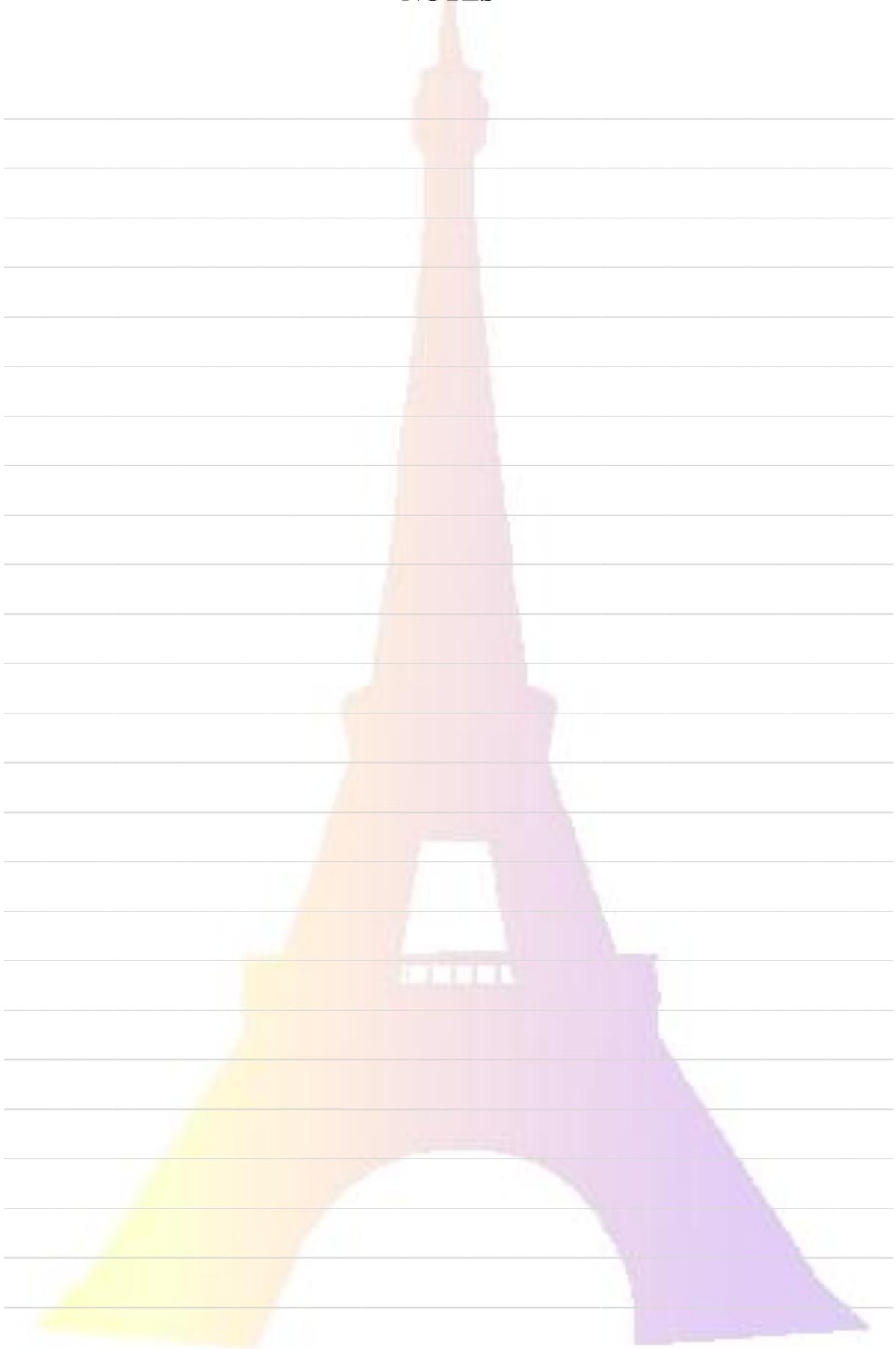
Parmi nos radionucléides actuellement produit signalons l'Astate 211, (émetteur alpha (T1/2 = 7,2h), entre 100 et 300MBq produits de façon régulière depuis 2005 pour les équipes de Nantes (INSERM et Subatech). Egalement, le carbone 11 (émetteur positon (T1/2= 20 minutes) est produit pour des radiomarquages par méthylation avec l'iodure de méthyle [¹¹C]CH₃I . Un automate de synthèse a été développé en interne pour réaliser ces radiomarquages. La méthionine [¹¹C]MET a été notre première molécule radiosynthétisée et injectée avec succès chez une souris. D'autres molécules sont en cours de développement en collaboration avec d'autres laboratoires orléanais. Enfin un dernier exemple avec le cuivre 64 (émetteur positon notamment T1/2=12,7h) sur lequel nous allons nous appuyer pour décrire la méthodologie de production d'un radionucléide.

Après avoir défini les conditions d'irradiations (12MeV proton et réaction ⁶⁴Ni (p,n) ⁶⁴Cu) et les caractéristiques de la ciblerie, le faisceau incident à un angle de 15° par rapport à la cible , les conditions d'électrodéposition ont été définies par nos collaborateurs de Nantes. Les premiers essais ont été réalisés sur des cibles de Ni naturels. Les séparations ont été faites sur des résines anioniques : nous avons produit en interne des traceurs pour valider ces extractions c'est-à-dire du Ni 57, du Co 55 ou 57 ainsi que du Cu 64 selon différentes conditions énergétiques d'irradiation. Après production, le cuivre 64 est livré sous forme [⁶⁴Cu]CuCl₂ dans l'acide chlorhydrique 0,1M (l'activité varie selon la demande entre 200-500MBq pour environ 300µl de solution). Le suivi de ces productions se fait par spectrométrie Ge pour le contrôle de la pureté radionucléide (présence éventuelle de Co 64 (T1/2=1,65h)) et une analyse post-production ICP-MS pour l'analyse des métaux.

Au final depuis 2008, nous avons effectué une quarantaine de productions pour nos partenaires. Cette augmentation des activités produites entraîne des doses absorbées plus grandes pour le radiochimiste. De plus les analyse par ICP-MS font apparaître des teneurs, en Fer et Chrome notamment, importantes (> 1ppm). De fait la notion de radioprotection et la qualité du produit final nous incitent à automatiser la phase d'extraction du cuivre 64 afin de limiter les pollutions environnantes pour l'échantillon final (travail sous flux et piégeage des vapeurs acides) et les doses absorbées pour le personnel.

Ce travail d'automatisation est rendu possible par notre expérience acquise sur la conception de l'automate pour les radiomarquages au carbone 11. De plus, le protocole d'extraction du cuivre 64 est assez représentatif d'une séparation de métaux : le projet est donc de développer un outil spécifique pour le cuivre 64 tout en restant ouvert à une polyvalence d'utilisation comme le cyclotron d'Orléans est capable pour la production de radionucléides.

NOTES



CINETIQUE ELECTROCHIMIQUE DU PLUTONIUM EN MILIEU ACIDE NITRIQUE

A. Fallet^{1,2}, N. Larabi-Gruet¹, S. Costenoble², P. Moisy³

¹ CEA Saclay, DEN, DPC, SCCME, Laboratoire d'Etude de la Corrosion Non Aqueuse,
F-91191 Gif sur Yvette, France.

² CEA Marcoule, DEN, DRCP, SERA, Laboratoire d'Etude de la Dissolution,
BP 17171- 30207 Bagnols-sur-Cèze, France.

³ CEA Marcoule, DEN, DRCP
Alexis.fallet@cea.fr

Dans le cadre du traitement-recyclage des combustibles usés, le CEA a notamment la mission d'étudier les phénomènes de corrosion des aciers inoxydables, matériaux constitutifs des équipements des usines de la Hague. Dans le milieu caractéristique de la dissolution des combustibles usés, milieu acide nitrique concentré, la connaissance des ions oxydants issus du combustible, et leur degré d'oxydation, est une nécessité pour mieux appréhender les phénomènes de corrosion et prédire les risques associés.

Par conséquent, la première étape dans la compréhension des phénomènes de corrosion est d'étudier les mécanismes des réactions intervenant en solution. Cette étude a pour but de modéliser le comportement électrochimique des couples d'oxydoréduction du plutonium en milieu acide nitrique dans des conditions proches de celles utilisées durant l'étape de dissolution du procédé de retraitement. Ainsi l'évaluation des différents facteurs (température et concentration) influençant la cinétique électrochimique des couples redox est nécessaire.

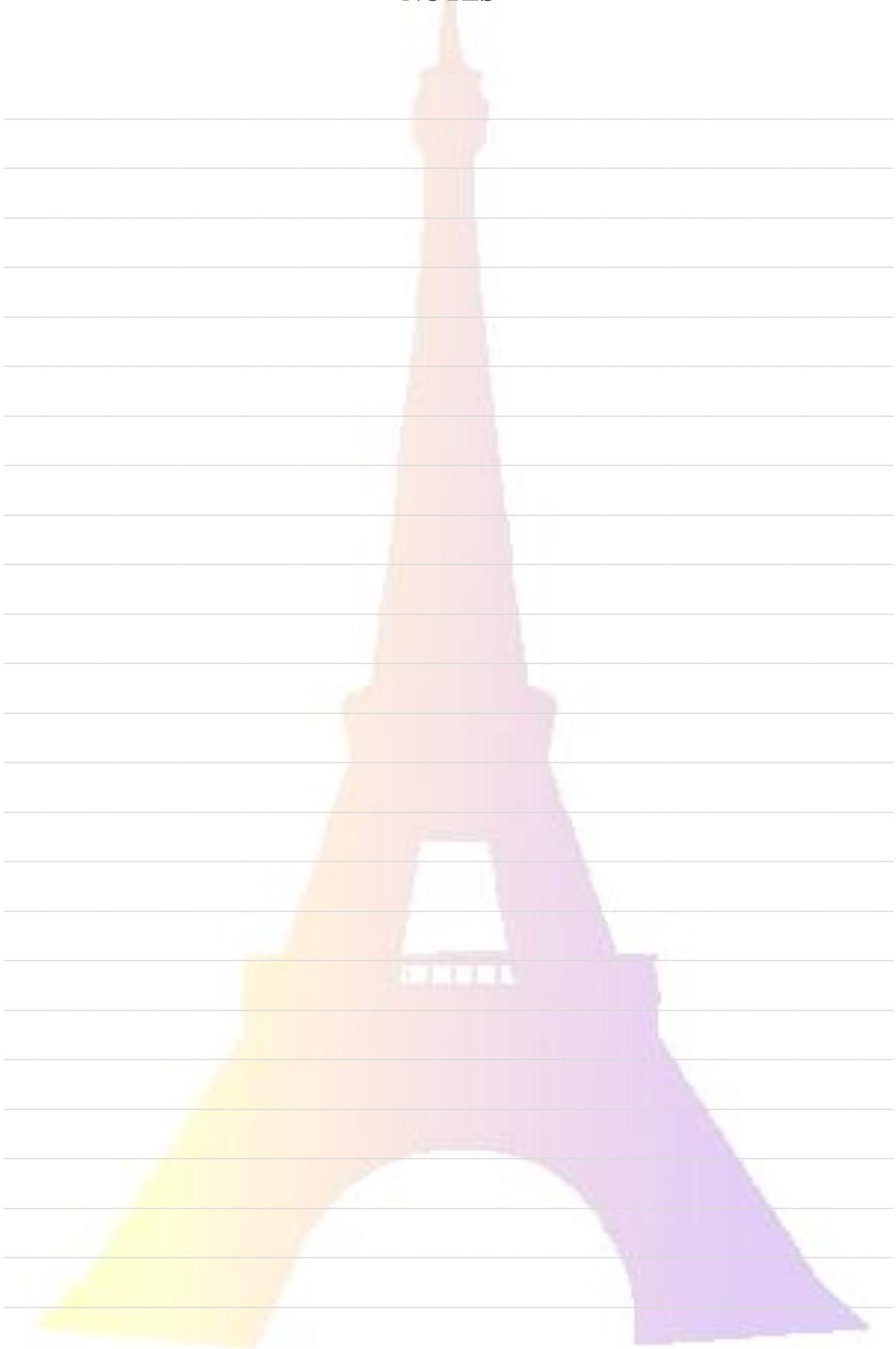
Des études préliminaires ont été réalisées sur les couples redox Pu(IV)/Pu(III) et Pu(VI)/Pu(V) en milieu acide nitrique à 25°C. Il s'avère que pour chaque couple électrochimique, la diffusion est l'étape limitante du transfert de masse (accord avec la loi de Levich) et que l'évolution du potentiel est en accord avec la loi de Nernst. Les potentiels standards ont alors pu être déterminés pour ces couples redox (respectivement 0,93 et 0,91 V/ESH à 25°C). Ces résultats sont en bon accord avec la littérature dans ce même milieu [1].

La seconde partie de ce travail concerne le couple redox Pu(V)/Pu(IV). Bien que la réduction ait déjà été observée à 0,2 V/ESH, l'oxydation est mise en évidence pour la première fois en milieu acide nitrique. Cette oxydation a été confirmée par une méthode à potentiel imposé (chronoampérométrie) réalisée sur une solution de Pu(IV) jusqu'à ce qu'une quantité de Pu(VI) détectable par spectroscopie UV-visible soit formée.

Ces résultats semblent suggérer que le comportement électrochimique du plutonium est important à considérer dans le milieu de dissolution.

1 Z. Yoshida, H. Aoyagi, S. Kihara, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **340**, (1991), p.403-409

NOTES



ETUDE DE L'AUTORADIOLYSE DE L'EAU TRITIÉE ADSORBÉE DANS LES SYSTEMES ZEOLITHES 4A -EAU

L. Frances, M. Douilly, M. Grivet, M. Théobald, D. Ducret

CEA Valduc (DTRI) – 21120 IS-SUR-TILLE

Chrono-Environnement, UMR CNRS 6249 – 16 route de Gray – 25030 BESANCON

laetitia.frances@univ-fcomte.fr

Pour des raisons de sûreté, l'eau tritiée peut être entreposée sous forme d'eau adsorbée dans des zéolithes 4A. La radiolyse de l'eau adsorbée présente alors des différences par rapport à celle de l'eau libre, telles qu'un dégagement plus important de H₂. Le travail de recherche engagé apporte des éléments de réponses innovants quant aux rôles joués par les zéolithes sur la radiolyse de l'eau, visant à déterminer dans quelle mesure les propriétés des zéolithes sont susceptibles d'être affectées par une exposition à haute dose aux rayonnements ionisants (situation d'entreposage).

Nous avons suivi la radiolyse en quantifiant les gaz de radiolyse en situation d'entreposage mais également lors d'irradiations externes. En effet, les irradiations externes apportent des informations fondamentales sur le processus de radiolyse et de plus, autorisent la caractérisation des échantillons, impossible pour les échantillons entrés en contact avec l'eau tritiée, qui sont potentiellement contaminés. Ces derniers sont quant à eux parfaitement représentatifs des systèmes zéolithe 4A/eau réels.

Un dispositif expérimental a dû être développé et mis en place pour réaliser la synthèse de deux eaux tritiées d'activités volumiques différentes. Il a également permis d'adsorber l'eau ainsi synthétisée, sur des zéolithes, à des taux de chargement massiques contrôlés. Pour chaque activité volumique, cinq systèmes fermés ont été conditionnés à des taux de chargement de 4, 7, 11, 14 et 19 %.

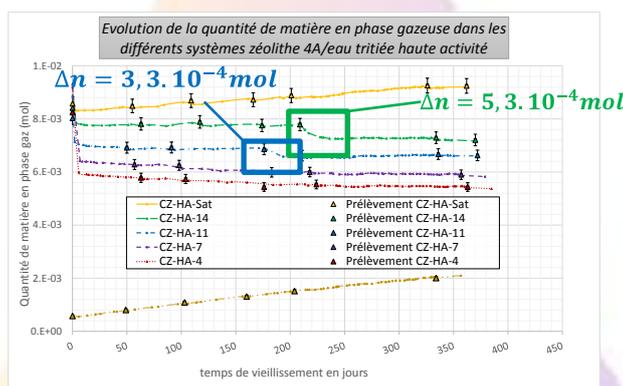
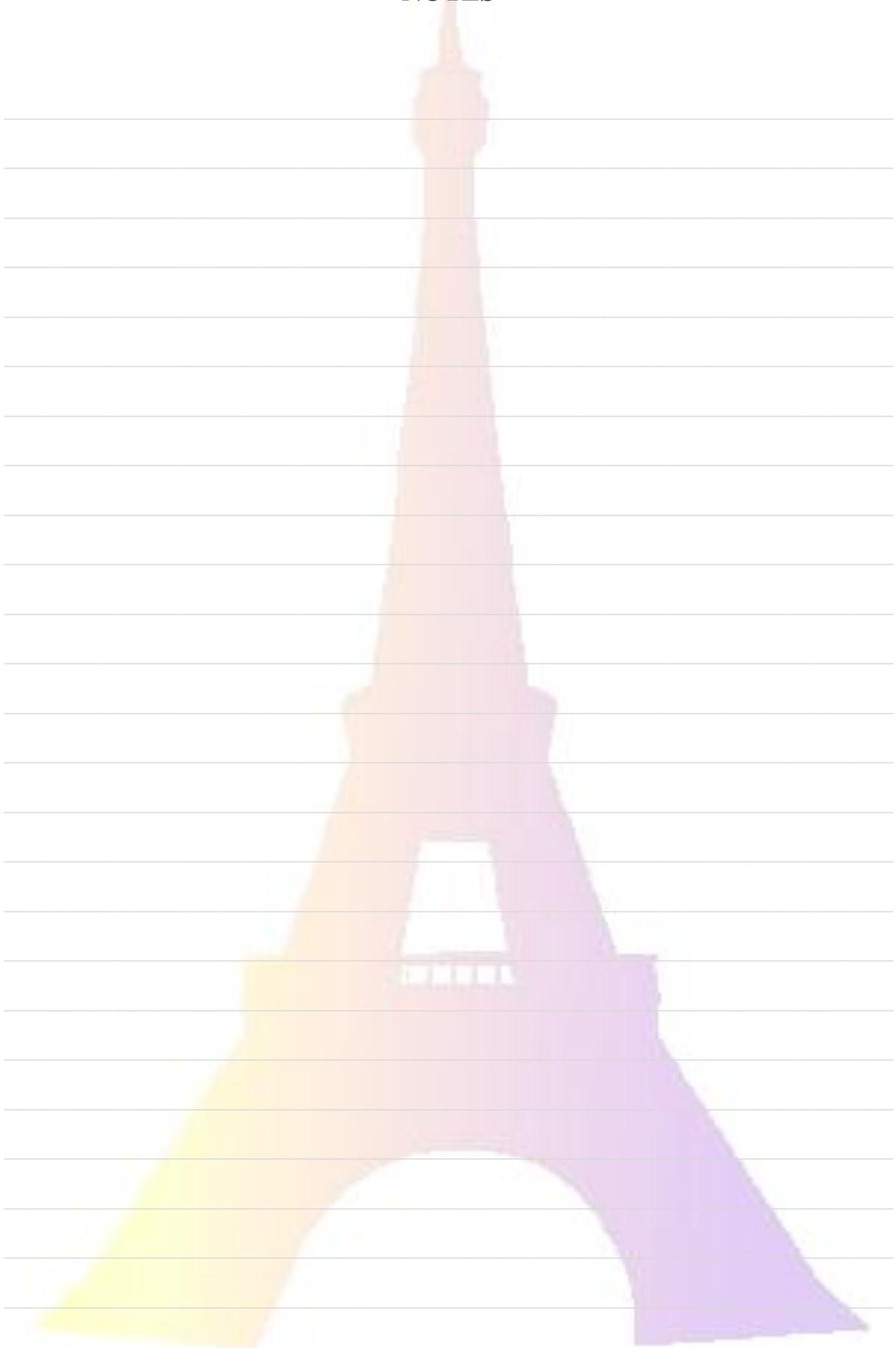


Figure 2 : Evolution de la quantité de matière totale dans les systèmes "Haute Activité". Encadrés : diminution de la quantité de matière témoignant de la recombinaison H₂-O₂

Après un an d'entreposage pour l'ensemble de ces systèmes, le suivi de la radiolyse a mis en évidence un phénomène primordial pour l'entreposage : la décomposition de l'eau pour former H₂ et O₂ peut être suivie, sous certaines conditions, d'une réaction inverse de recombinaison (figure 1). Les conditions d'entreposage telles que, le taux de chargement en eau des zéolithes, l'activité volumique, la présence ou non de gaz vecteur et leur influence sur le déclenchement de cette recombinaison H₂ – O₂ seront présentées.

NOTES



ETUDE, PAR SPECTROMETRIE DE MASSE, DE LA COMPLEXATION DE L'URANIUM PAR LE PHENYLPHOSPHONATE

C. Galindo, M. Del Nero, O. Courson, S. Georg

Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien, UMR 7178, CNRS-UdS, Strasbourg, France

catherine.galindo@iphc.cnrs.fr

L'un des objectifs scientifique du groupe de Radiochimie de l'Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien est de comprendre le rôle de la matière organique naturelle (MON) dans le cycle des métaux lourds et des radionucléides, de caractériser la MON et de mettre en relation ses caractéristiques avec ses propriétés complexantes à l'égard des métaux/radionucléides. Dans ce contexte, nous avons cherché à identifier les complexes formés, en solution aqueuse, entre l'ion uranyle (pour U à l'état de trace) et un ligand organique phosphoré -le phenylphosphonate - pris comme modèle du phosphore organique présent dans la MON. Pour ce faire, nous avons utilisé une approche expérimentale basée sur la spectrométrie de masse haute résolution couplée à une source électro-spray, qui est une technique performante et novatrice permettant d'étudier la spéciation en solution de manière directe et non intrusive (identification sûre des espèces sur la base de leur rapport m/z).

L'étude des interactions uranyle-phenylphosphonate par ESI-FTMS a mis en évidence la formation de trois complexes et a permis de préciser leur stoechiométrie. Ainsi, il a été montré que les espèces UO_2HL^+ et UO_2L coexistent en solution à des pH compris entre 3 et 5, à faible rapport ligand/métal. Un troisième complexe de type 1:2 a été détecté pour des rapports ligand/métal supérieurs à 3. Nous avons développé une stratégie analytique basée sur l'utilisation du phosphate inorganique comme standard interne pour déterminer les constantes de formation des trois complexes : $\log K_{111}=3.5\pm 0.2$ pour UO_2HL^+ , $\log K_{101}=7.3\pm 0.2$ pour UO_2L , $\log K_{112}=7.5\pm 0.2$ pour UO_2HL_2 [1]. Ces valeurs indiquent que le pouvoir complexant du phenylphosphonate vis-à-vis de U(VI) est comparable à celui du phosphate inorganique et est bien supérieur à celui de l'acide benzoïque.

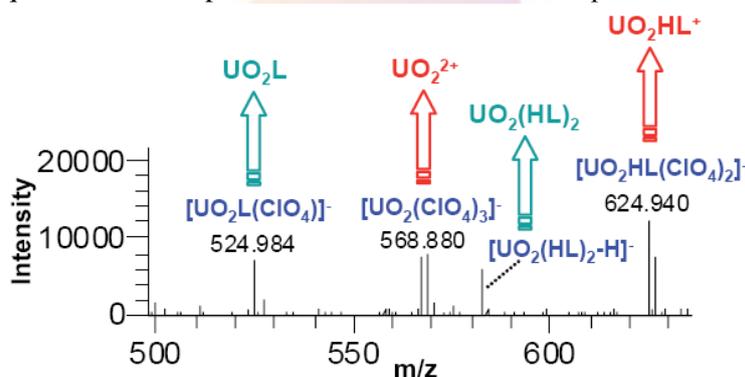
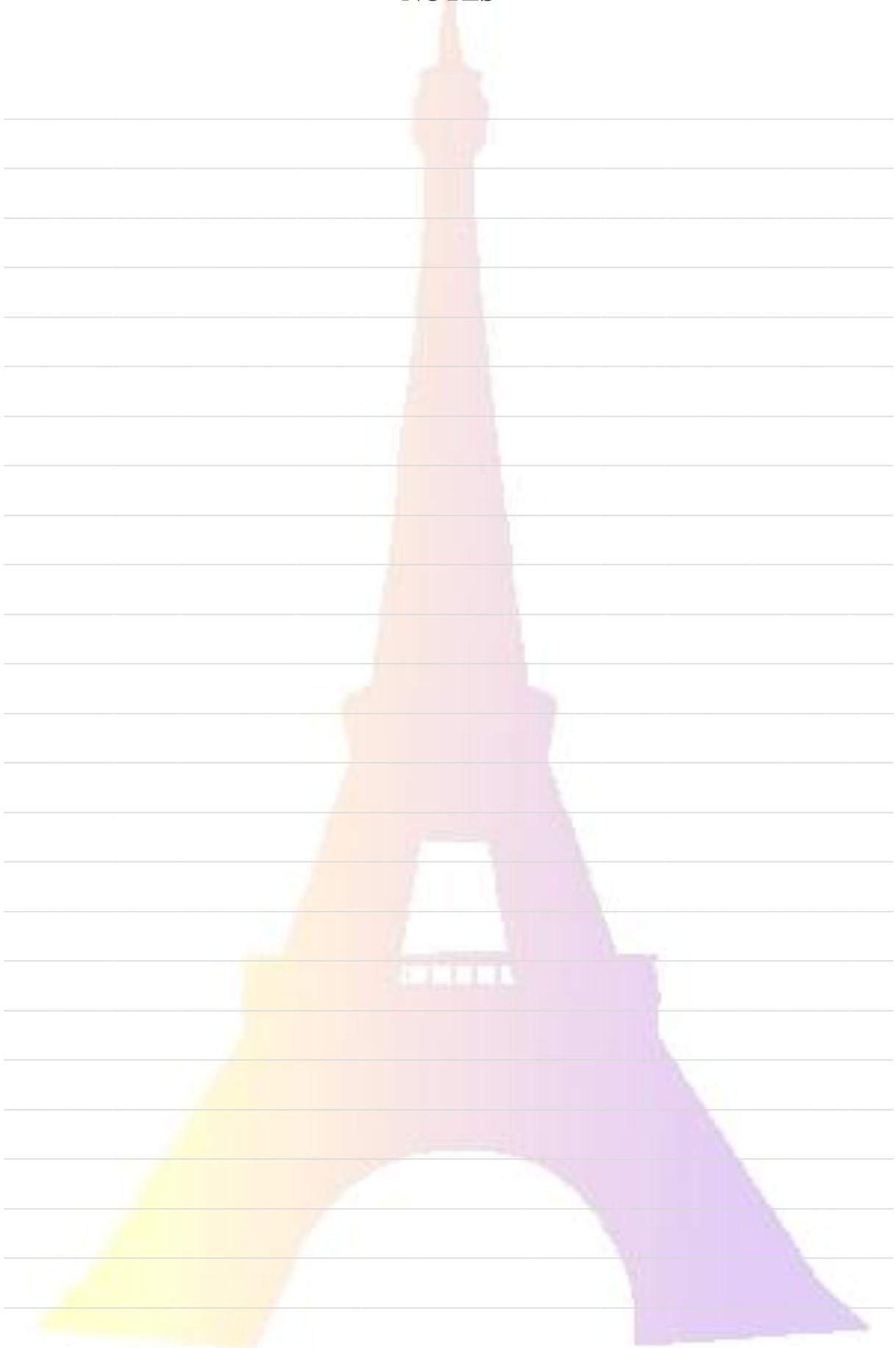


Fig.1 : Spectre ESI(-)FTMS montrant la coexistence de trois complexes uranyle-phenylphosphonate en milieu acide et à fort rapport ligand/métal.

Cette étude souligne le fort potentiel de l'ESI-MS pour l'acquisition de données structurales et thermodynamiques fiables. Elle fait apparaître que même si les composés phosphorés ne représentent qu'une faible fraction de la MON, du fait de leur fort pouvoir complexant, ils doivent être pris en compte si l'on veut améliorer le réalisme et la fiabilité des modèles prédictifs du comportement de radionucléides/métaux dans des milieux naturels riches en matière organique.

1 C. Galindo, M. Del Nero, *Inorganic Chemistry*, **52**, (2013), 4372-4383

NOTES



SYNTHESE, STRUCTURE ET SOLUBILITE DE LA RHABOPHANE (LnPO₄.nH₂O) EN TANT QUE PRECURSEUR DE LA MONAZITE

C. Gausse¹, A. Mesbah¹, S. Szenknect¹, N. Clavier¹, N. Dacheux¹, S. Neumeier², D. Bosbach²

¹ ICSM UMR 5257 CEA/CNRS/UM2/ENSCM Site de Marcoule, BP 17171, F-30207 Bagnols-sur-Cèze cedex, France

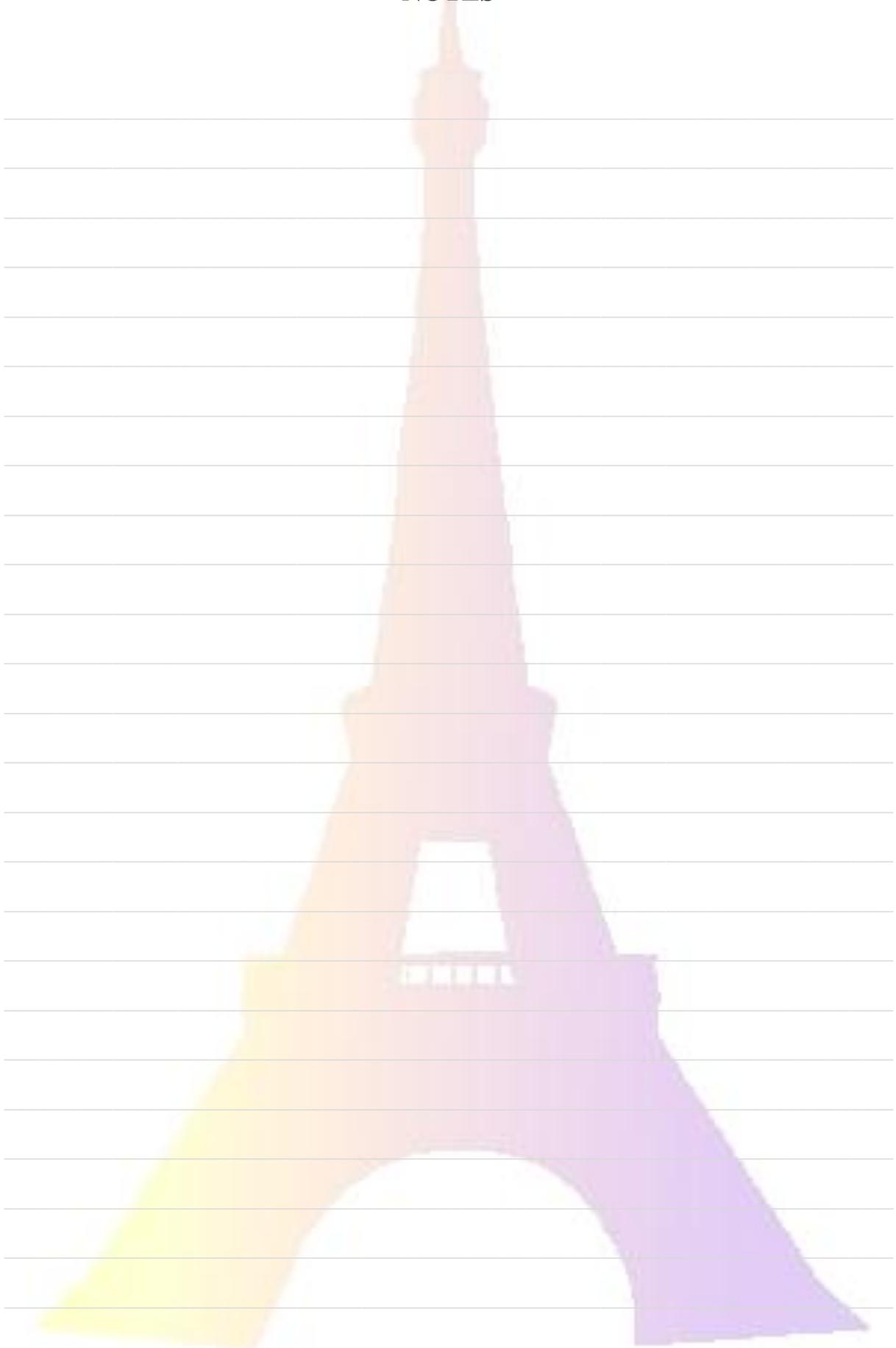
² Institute of Energy and Climate Research, Nuclear Waste Management and Reactor Safety (IEK-6), Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich, Germany
clemence.gausse@cea.fr

Les phosphates de terre rares de structure monazitique (Ln^{III}PO₄, Ln = La-Dy), ainsi que les solutions solides associées sont reportées comme étant l'une des principales ressources de terres rares et de thorium au sein de la géosphère [1]. Ces phases peuvent incorporer des quantités significatives de radioéléments naturels comme le thorium ou l'uranium, tout en conservant un état cristallin malgré de fortes doses d'irradiation accumulées depuis leur formation. De ce fait, les céramiques de type monazite sont considérées comme des matrices de conditionnement spécifique potentielles des actinides (III, IV). La phase dite rhabdophane, de formule LnPO₄. nH₂O, utilisée en tant que précurseur à basse température lors de la synthèse de monazite, est également fréquemment observée en aval des processus de lixiviation de plusieurs matrices phosphatées de conditionnement spécifique [2]. Dans ces conditions, elle permet un contrôle efficace des concentrations élémentaires en solution [3]. La rhabdophane peut être préparée suivant différentes méthodes, notamment par précipitation en milieu aqueux conduisant à l'obtention d'un matériau pur et homogène avant d'être convertie en monazite par calcination entre 500 et 900 °C.

Dans ce cadre, il est apparu nécessaire de connaître les caractéristiques structurales de telles phases ainsi que plusieurs des propriétés associées (solubilité, données thermodynamiques, ...). Ainsi, la structure cristallographique de la rhabdophane a tout d'abord été réexaminée à partir de données synchrotron sur poudre. Il apparaît que les phases de type rhabdophane cristallisent dans un système monoclinique de groupe d'espace C2, et non dans le système hexagonal reporté par Mooney [4], [5] puis repris depuis dans la littérature. Dans un second temps, les constantes de solubilité des phases rhabdophane (LnPO₄. nH₂O, Ln = La-Dy) ont été déterminées à travers des expériences menées en conditions de sur-saturation (précipitation de la phase d'intérêt) ou de sous-saturation (dissolution de la phase). Finalement, ces expériences réalisées à différentes températures ont permis d'accéder aux grandeurs thermodynamiques associées à la dissolution et à la formation de ces phases.

- 1 N. Clavier, R. Podor, N. Dacheux, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **31**, (2011), 941-976
- 2 E. Du Fou de Kerdaniel, N. Clavier, N. Dacheux, O. Terra, R. Podor, *J. Nucl. Mater.*, **362**, (2007), 451-458
- 3 N. Dacheux, N. Clavier, R. Podor, *Am. Miner.*, **98**, (2013), 833-847
- 4 R.C.L. Mooney, *J. Chem. Phys.*, **16**, (1948), 1003
- 5 R.C.L. Mooney, *Acta Cryst.*, **3**, (1950), 337

NOTES



DETERMINATION DU ^{93}Zr DANS DES EFFLUENTS RADIOACTIFS

C. Gautier, J.P. Degros, M. Coppo, P. Fichet, F. Goutelard

Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives, CEA Saclay, Bâtiment 459, PC171,
Laboratoire d'Analyse en Soutien aux Exploitants, DEN/DANS/DPC/SEARS/LASE,
91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France,
celine.gautier@cea.fr

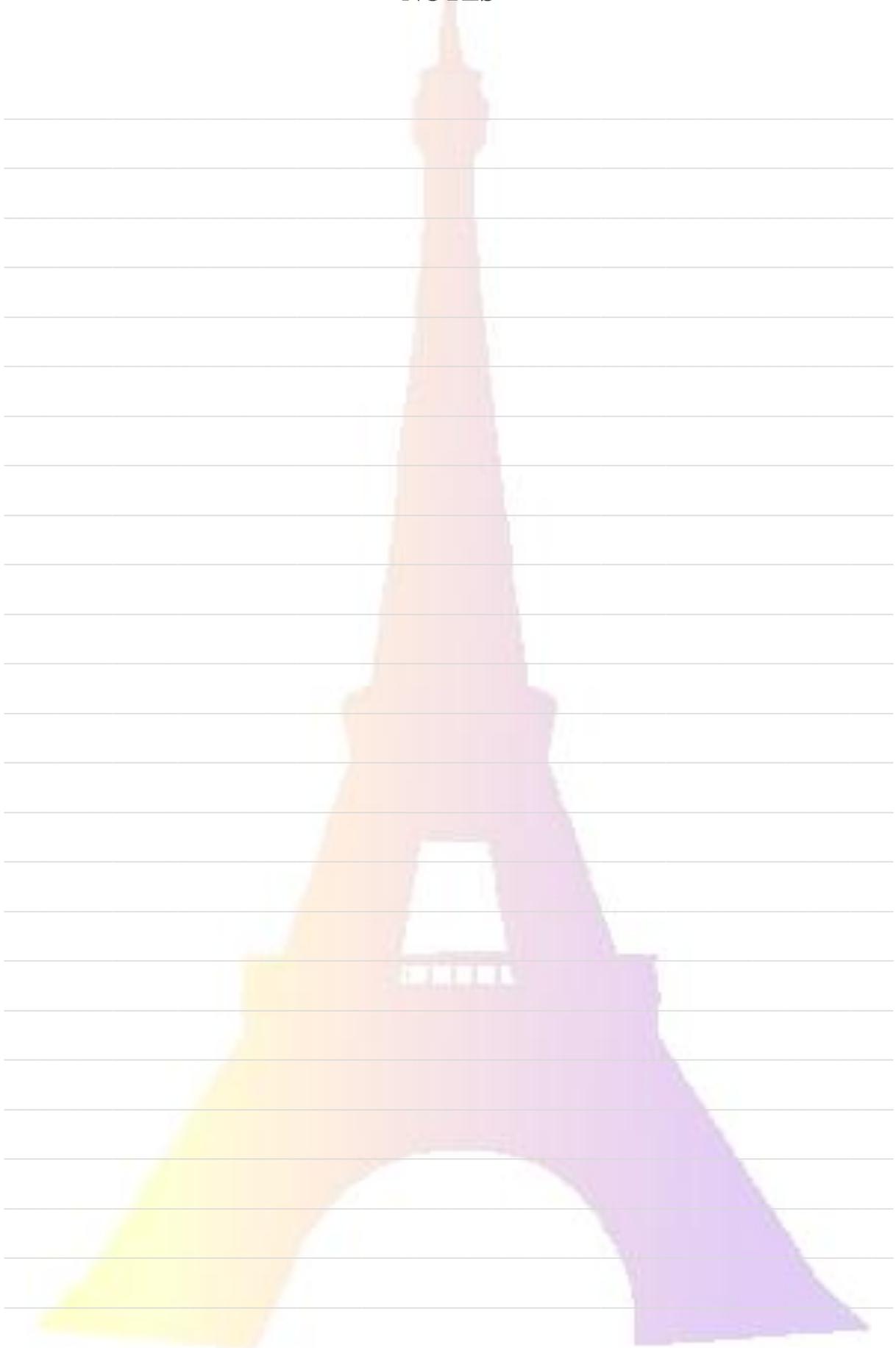
L'Agence Nationale pour la gestion des Déchets RadioActifs (ANDRA) est chargée de la gestion à long terme des déchets radioactifs produits en France. Ainsi, les producteurs de déchets doivent respecter les spécifications d'acceptation des colis radioactifs relatives aux centres de stockage de l'ANDRA [1]. A titre d'exemple, pour le centre de l'Aube, la Limite Maximale d'Acceptabilité (LMA) est de $1,8 \times 10^4 \text{ Bq.g}^{-1}$ pour le ^{93}Zr alors que son seuil de déclaration est de $10^{-2} \text{ Bq.g}^{-1}$. Le ^{93}Zr est un radionucléide à vie longue (demi-vie de $1,5 \times 10^6$ ans) issu de la fission de l' ^{235}U et de l'activation du ^{92}Zr [2].

Au sein du CEA Saclay, le Laboratoire d'Analyse en Soutien aux Exploitants (LASE) est spécialisé dans la caractérisation d'effluents et de déchets radioactifs pour les besoins propres du CEA et également pour différents clients extérieurs (ANDRA, EDF, AREVA...). Le laboratoire est amené à réaliser l'analyse de RadioNucléides à Vie Longue (RNVL, tels que ^{14}C , ^{63}Ni , ^{90}Sr , ^{93}Zr , ^{93}Mo , ^{99}Tc , $^{108\text{m}}\text{Ag}$, ^{151}Sm , ^{241}Am ,...), d'éléments toxiques chimiquement (Cr, Se, As, Pb) et de complexants organiques pouvant favoriser la mobilité des RNVL (EDTA, gluconate) dans des matrices complexes et très diverses (métaux, bétons, graphites, plastiques, résines, frottis,...).

Deux méthodes radiochimiques ont été développées en vue de la détermination du ^{93}Zr dans des effluents radioactifs. Le premier protocole a été mis au point en vue de l'analyse du ^{93}Zr dans des solutions de produits de fission issues de combustibles nucléaires [3]. Il repose sur l'extraction liquide-liquide du Zr par un complexant sélectif, le BPHA (N-benzoyl-N-PhenylHydroxylAmine). Le second protocole est dédié à la mesure du ^{93}Zr dans des eaux souterraines chargées en alcalins et en alcalino-terreux [4]. Il est basé sur l'utilisation de résines d'extraction chromatographique (TRU et TODGA). Comme aucune méthode normalisée et aucun étalon ne sont disponibles pour la mesure du ^{93}Zr , une attention particulière a été portée sur la validation des protocoles mis au point. Dans les deux cas, le ^{93}Zr est analysé par ICP-MS Q après séparation radiochimique et le rendement de récupération du Zr est déterminé à partir d'un traceur enrichi en ^{96}Zr .

- 1 ANDRA, Spécifications d'acceptation des colis de déchets radioactifs au centre de l'Aube - Spécification technique générale, ACO.SP.ASRE.99.001 indice B, 2008.
- 2 P. Cassette et al., *Applied Radiation and Isotopes*, **68** (2010) 122-130.
- 3 F. Chartier et al., *International Journal of Mass Spectrometry*, **270** (2008) 127-133.
- 4 C. Gautier et al., *Talanta*, **106** (2013) 1-7.

NOTES



ETUDE DE L'OXYDATION/REDUCTION DU Tc EN MILIEU CARBONATE INDUIT PAR LA RADIOLYSE α et γ

M. Ghalei¹, J. Vandendorre¹, G. Blain¹, F. Haddad^{1,2}, M. Fattahi-Vanani¹

¹ Laboratoire SUBATECH – Ecole des Mines de Nantes, CNRS/IN2P3, Université de Nantes
4 rue Alfred Kastler 44307 Nantes cedex 3 France

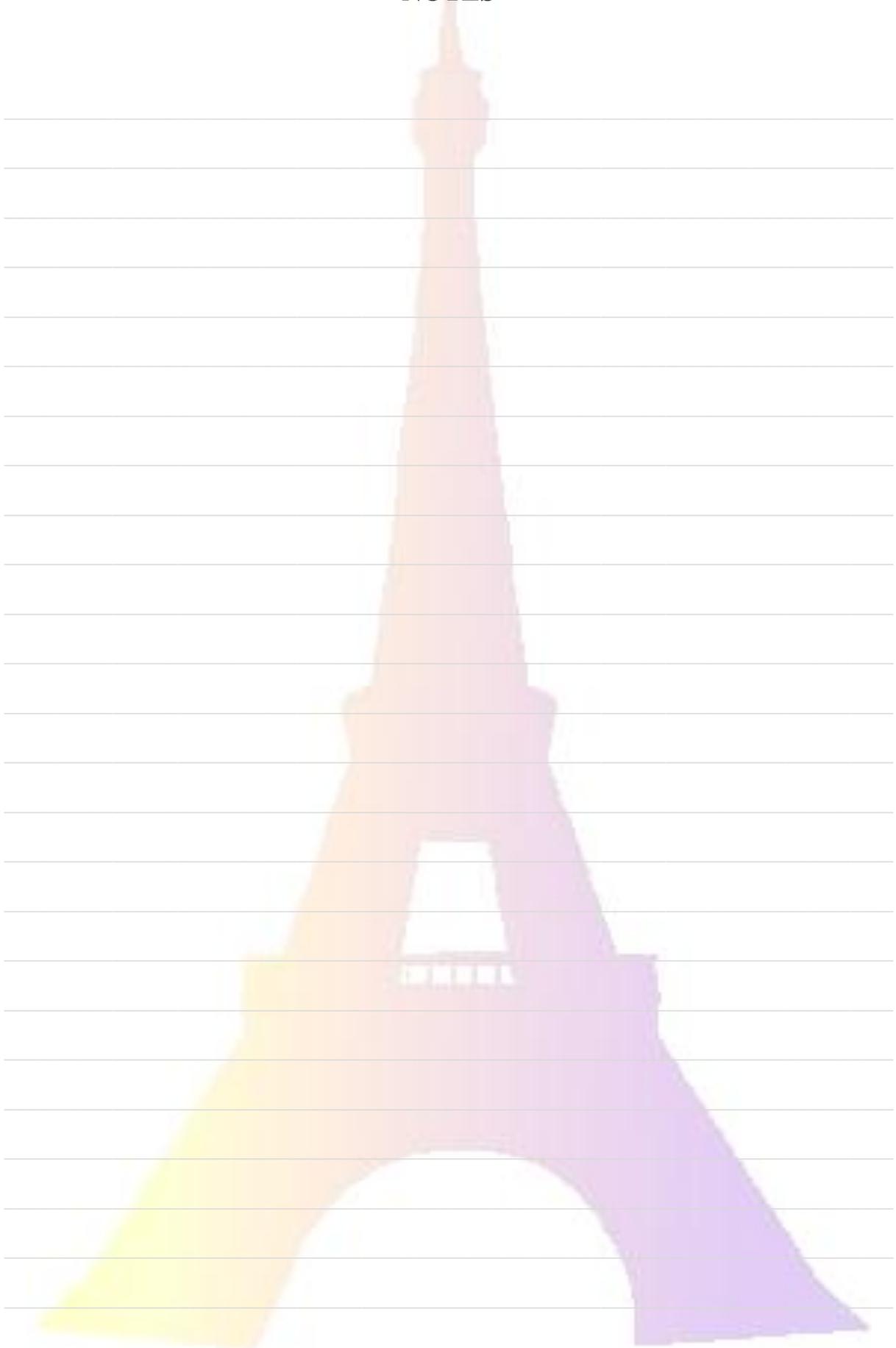
² ARRONAX cyclotron – 1, rue Arronax – CS 10112, 44817 Saint Herblain cedex – France
mohammad.ghalei@subatech.in2p3.fr

Le technétium (Tc, demi-vie = 211000 ans) présente un intérêt considérable dans des contextes divers tel que la médecine nucléaire, le retraitement et le stockage du combustible nucléaire. La compréhension de la chimie de cet élément de transition est essentielle pour optimiser l'extraction des produits de fission au cours du retraitement des combustibles nucléaires usés [1]. Une seconde raison de l'importance du Tc consiste en sa très grande versatilité vis-à-vis de la migration en fonction de son état rédox. En effet, certaines espèces du Tc sont considérées comme très mobiles d'où l'importance de la connaissance de sa chimie [2]. L'objet de cette étude est donc l'utilisation de la radiolyse α et γ pour initier et contrôler les mécanismes d'oxydo/réduction du Tc, ainsi que de ses analogues Mn et Re, en milieu carbonate concentré. Ainsi, cette étude privilégie l'utilisation d'une part du cyclotron ARRONAX ($E_\alpha = 67$ MeV) et d'autre part l'utilisation d'un irradiateur γ sur le même site afin de couvrir une large gamme de TEL pour ces expériences d'oxydo/réduction sous faisceau. Dans la première étape de cette étude, les expériences d'électrochimie ont été effectuées pour réduire le Mn(VII) avec différentes concentrations en carbonate et Mn, sous atmosphère contrôlée, afin d'obtenir les meilleures conditions expérimentales de réduction électrochimique. La seconde expérience consiste en l'étude de la spéciation du Mn sous rayonnement avec, d'une part, la réduction radiolytique du Mn(VII) et, d'autre part, l'oxydation radiolytique du Mn(II) par sous irradiations α et γ . Les spectres UV-Vis, assurant le suivi *in situ* des espèces en solution, dans les deux cas présentent les mêmes bandes UV caractérisant les mêmes espèces en solution que celles observées lors de l'expérience de réduction électrochimique. La réduction du Mn(VII) en fonction de la dose montre que le taux de réduction lors de la radiolyse γ est 6 fois plus rapide que lors de la radiolyse α bien que le débit de dose en α soit 1000 fois plus que γ indiquant que ces mécanismes de réduction du Mn sous irradiation sont du type radicalaire et non moléculaire. De plus, le rendement en H₂ mesuré est supérieur dans le cas de la radiolyse α . Le rendement radiolytique en H₂ en milieu carbonate seul est supérieur à celles déterminées sur les systèmes contenant le Mn. Certaines espèces radicalaires, telles que les radicaux hydrogènes, participent donc à la réduction de Mn (VII) ou aux réactions intermédiaires. De plus, à la fin des expériences d'irradiation, il est observé une précipitation de colloïdes de type Mn_xCO_y caractérisés par RPE, DRX, XPS et ATR/IR afin d'apporter des données complémentaires concernant les différents états d'oxydation du Mn sous rayonnement. L'étape suivante consiste à appliquer le même protocole pour la réduction électrochimique ainsi que pour les expériences d'oxydation et réduction radiolytique du Tc. Les espèces réduites et/ou oxydées du Tc seront caractérisées par EXAFS en complément de calculs *ab initio* de type DFT. Enfin, l'utilisation de la radiolyse pulsée, couplée à une analyse *in situ* par spectrophotométrie UV-Vis, pourra donner des informations sur les espèces transitoires (< 1 μ s) en solution du Mn et du Tc.

1 D.L. Nosco, J.A. Beaty-Nosco, *Coord. Chem. Rev.*, **184**, (1999), 91-123.

2 S.B. Jenkinson, D. McCubbin, P.H.W. Kennedy, A. Dewar, R. Bonfield, K.S. Leonard, *Journal of Environmental Radioactivity* (2013).

NOTES



COMPORTEMENT DES GAZ RARES DANS DES COMBUSTIBLES NUCLÉAIRES À BASE D'URANIUM

E. Gilabert¹, G. Carlot², G. Raveu², P. Desgardin³

¹ CENBG/CNRS-Route du Solarium-33175 Gradignan Cedex

² LLCC-CEA Cadarache 13108 Saint Paul les Durance Cedex

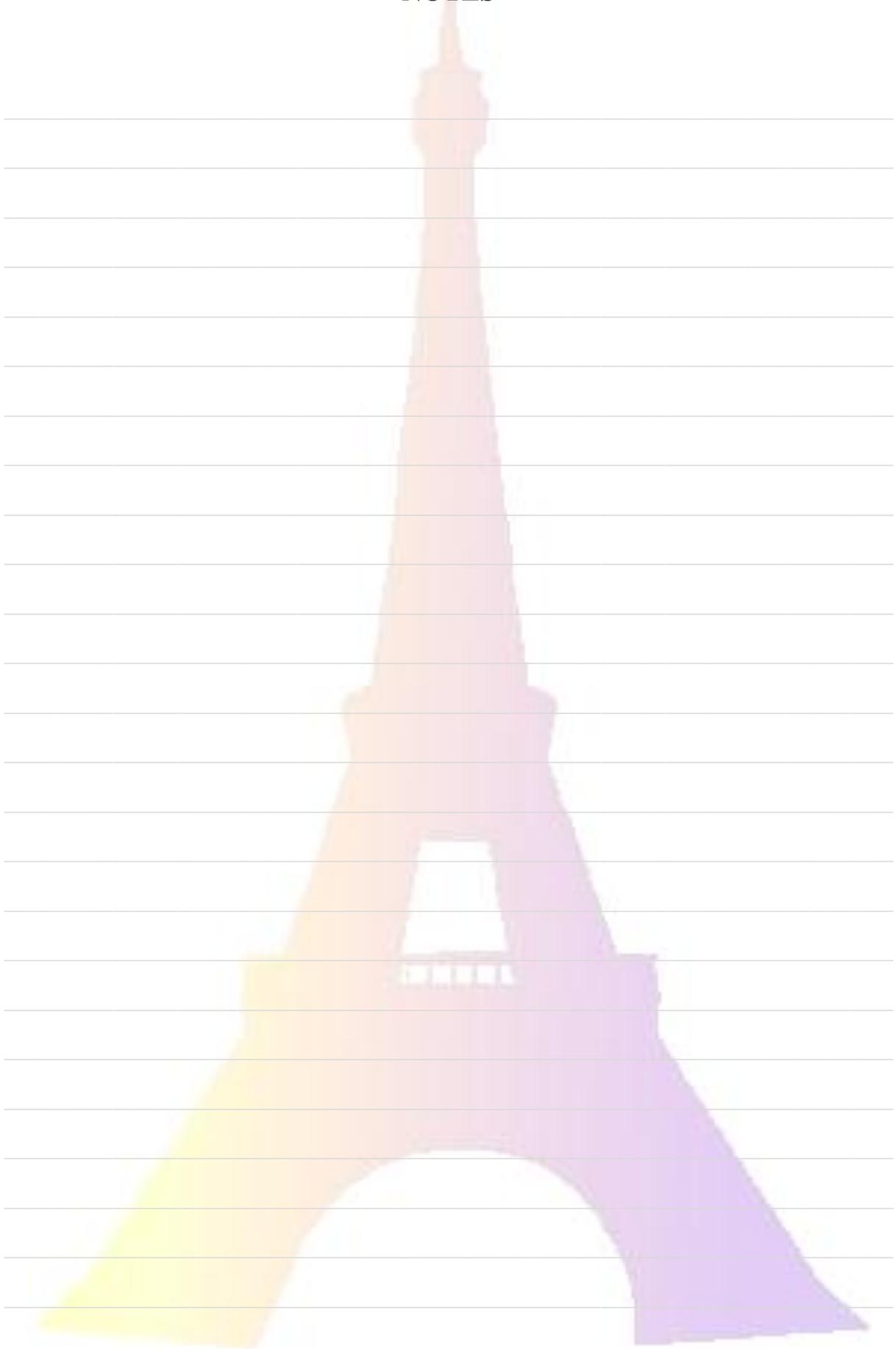
³ CEMHTI/CNRS, 3A rue de la Férollerie, 45071 Orléans Cedex 2

gilabert@cenbg.in2p3.fr

Ce travail fait partie du projet NEEDS-Matériaux ClrCombUra qui a pour objectif de comprendre le comportement sous irradiation des combustibles envisagés pour les réacteurs à neutrons rapides de la génération IV. Il s'agit d'identifier les défauts d'irradiation ainsi que les mécanismes de diffusion et d'agglomération dans UO_2 et UC. L'étude des gaz rares dans UO_2 et UC requiert une procédure expérimentale en trois étapes. Tout d'abord, les gaz rares sont introduits dans les échantillons à étudier. Ensuite, les échantillons subissent un cycle thermique afin d'activer la diffusion au sein du matériau. Enfin, un bilan des gaz rares présents dans le matériau ou relâchés est effectué pendant le recuit. La désorption thermique des gaz rares couplée à la spectrométrie de masse haute sensibilité (TDS) installée sur la plateforme PIAGARA (Plateforme Interdisciplinaire pour l'Analyse des GAZ RARES) du CENBG permet d'étudier le comportement des gaz rares de façon complémentaire par rapport aux analyses généralement utilisées (MET, PAS, NRA, Raman). Les échantillons d' UO_2 et UC sont préparés et caractérisés au LLCC du CEA Cadarache. Des analyses MET ou par microfaisceau (NRA) au CEMHTI complètent les analyses. Pour que ces techniques donnent des résultats, il est nécessaire d'introduire le gaz à des fluences de l'ordre de 10^{14} - 10^{15} at/cm². À ces valeurs, il est difficile de séparer les effets de diffusion et de précipitation dans le matériau. L'apport de la TDS permet d'abaisser les doses d'implantation des gaz à des valeurs aussi faibles que 10^{11} at/cm². À cette fluence, les phénomènes de précipitation et de diffusion sont davantage découplés et donc observables plus facilement.

La présentation portera sur une description rapide des techniques expérimentales mises en œuvre ainsi que les résultats concernant l'effet du temps de stockage à l'air sur le relâchement du Kr dans UO_2 . L' UO_2 est une céramique stable, mais extrêmement sensible à l'oxydation. Pendant son stockage à l'air, une fine couche d'oxydation se forme. Elle est estimée à quelques dizaines de nm et elle est corrélée au temps et condition de stockages des échantillons. Cette couche disparaît après recuit à haute température. Pour mettre en évidence cette couche, des expériences sur des échantillons d' UO_2 subissant des remises à l'air et recuits sous vide successifs ont été menées sur la plateforme PIAGARA du CENBG par TDS. Entre chaque recuit, l'échantillon est stocké à l'air. Le premier recuit, effectué quelques mois après sa fabrication, présente un profil avec 2 parties. Un relâchement rapide qui peut être attribué à un effet de surface suivi d'un relâchement plus lent caractéristique de l'échantillon. Les recuits suivants effectués de 2 à 2.5 ans plus tard montrent un effet de surface de moins en moins important, mais toujours présent. Pour le dernier recuit, l'effet de surface a été éliminé. La diffusion du Kr se fait sans perturbation. Des études supplémentaires sont en cours pour caractériser la corrélation qui existe entre le temps de stockage, à l'air ou sous azote, les gaz rares implantés, la pression partielle d'oxygène pendant le recuit, les dimensions de cette couche de surface et les coefficients de diffusion. Enfin, les premiers relâchements d'hélium dans UC par TDS seront présentés et comparés à UO_2 .

NOTES



PROPRIETES REDOX DU SAMARIUM DANS DES LIQUIDES IONIQUES PROTIQUES ET APROTIQUES.

G. Hernández-Sánchez¹, C. Cannes², V. Zinovyeva², C. Le Naour², G. Trejo-Córdova¹,
Y. Meas-Vong¹, R. Ortega-Borges¹, J. de Sanoit³

¹ CIDETEQ, Parque Tecnológico Qro. Sanfandila, Pedro Escobedo, Qro. México CP 76703

² Institut de Physique Nucléaire, CNRS IN2P3, Univ. Paris-Sud, 91406 Orsay, France

³ CEA, LIST, DISC, Laboratoire Images Tomographie et Traitement, 91191 Gif-sur Yvette, France
ghernandez@cideteq.mx

Les liquides ioniques (LIs), composés d'un cation organique volumineux et d'un anion organique ou inorganique, ont un point de fusion inférieur à 100°C. Ils sont caractérisés par une bonne stabilité chimique, thermique, électrochimique et radiolytique. Ils sont aussi intéressants pour leur faible pression de vapeur et leur caractère non-inflammable. Ainsi, cette nouvelle classe de solvants est actuellement à l'étude pour remplacer les solvants organiques traditionnels dans de nombreuses applications telles que la synthèse, la catalyse, la polymérisation et divers procédés d'électrochimie. Ils pourraient également être utilisés pour le retraitement du combustible usé, notamment dans des étapes de séparation par électrodépôt, puisque les LIs présentent un large domaine d'électroactivité. Cependant, les propriétés redox des actinides et lanthanides dans les LIs sont encore mal connues. Dans ce contexte, notre travail est consacré à l'étude du comportement électrochimique du samarium dans les LIs. Deux types de LIs ont été sélectionnés : des LIs aprotiques basés sur l'anion bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (TFSI) et des LIs protiques basés sur l'anion carboxylate (CH₃COO⁻). Les LIs basés sur l'anion TFSI⁻ sont commerciaux et l'influence de la nature du cation (imidazolium, pyrrolidinium, ammonium, phosphonium, sulfonium) sur les propriétés redox du samarium a été examinée. Les LIs protiques sont synthétisés par réaction de neutralisation de l'éthanolamine avec l'acide acétique. Ces LIs permettent une bonne solubilisation des lanthanides par complexation avec les fonctions amine et carboxylate. Le comportement électrochimique du samarium a été étudié par voltammétrie cyclique sur différents matériaux d'électrode (platine, or, carbone vitreux et diamant dopé au bore), à différentes températures et pour différentes concentrations. Nous observons une forte influence du LI. Dans les LIs aprotiques, un dépôt se forme à la surface de l'électrode. Les résultats montrent que la formation de ce dépôt dépend de la nature du matériau de l'électrode et il s'avère nécessaire d'activer l'électrode de travail avant l'analyse par voltammétrie.

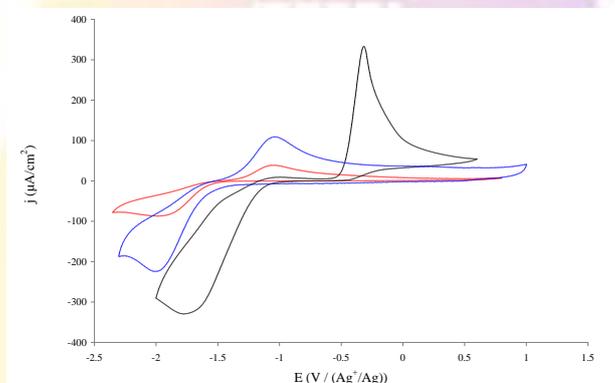
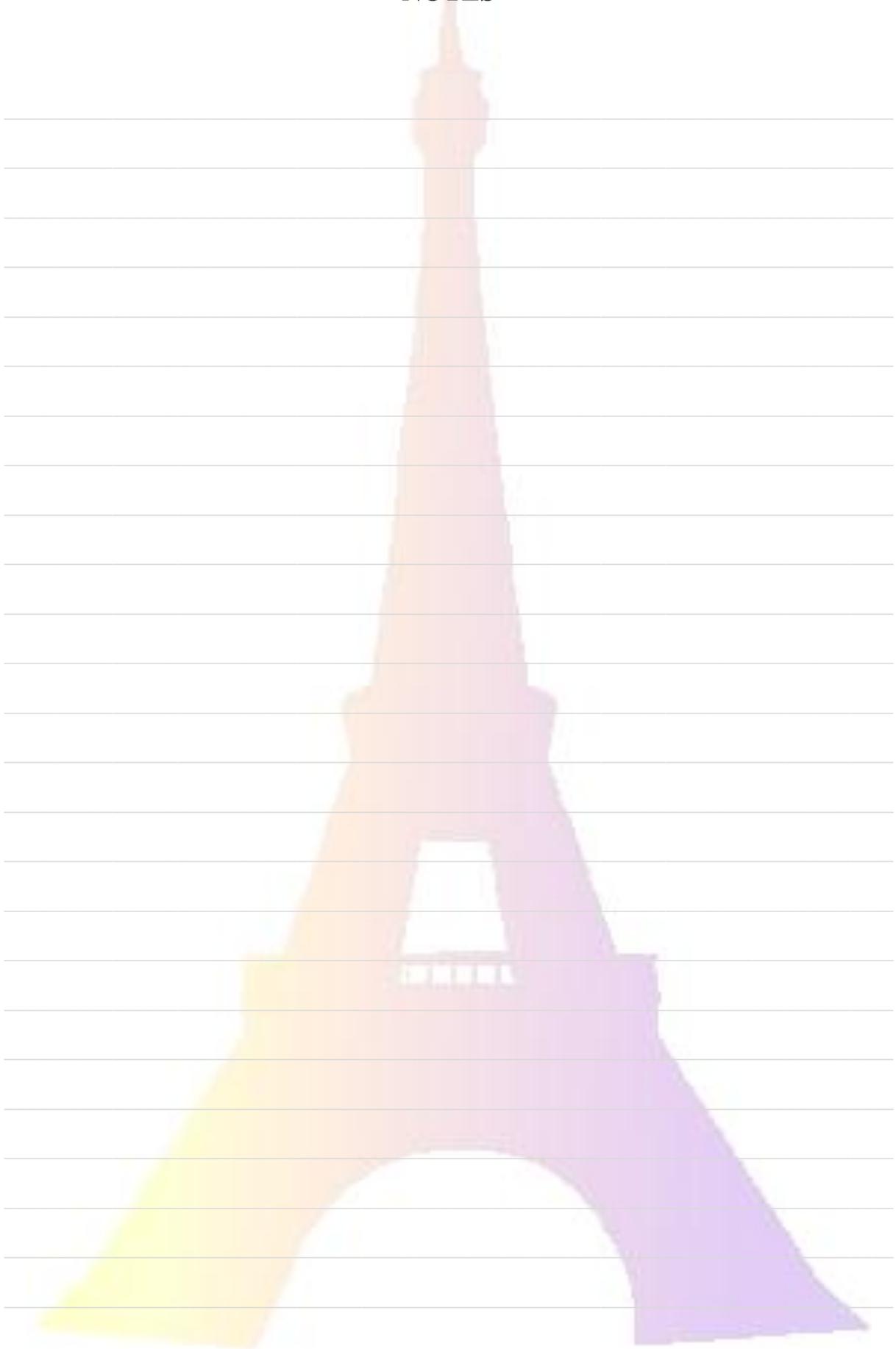


Figure 1 : Voltammogrammes cycliques d'une solution de Sm(TFSI)₃ (0,04 M) dans du 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide sur électrode de platine, carbone vitreux et diamant dopé au bore, à 25°C et 0,1 V.s⁻¹.

NOTES



Quelques séparations chimiques par chromatographie mises au point à des fins analytiques

Ch. Maillard

CEA Centre de Marcoule DEN/DRCP/SERA BP17171 30207 Bagnols sur Cèze

christophe.maillard@cea.fr

Dans le cadre de divers programmes réalisés dans l'installation Atalante (procédés d'extraction hydro métallurgiques, dissolution de coques), l'analyse d'éléments minoritaires est souvent indispensable.

La présence conjointe d'éléments en forte concentration interférant avec les méthodes d'analyse habituelles, nécessite de récupérer sélectivement ces éléments minoritaires, de manière quantitative, en diminuant de manière considérable la proportion des éléments initialement majoritaire

La technique mise en œuvre pour les diverses séparations est la chromatographie utilisant les résines échangeuses d'ions ou les supports inertes sur lesquels sont greffées des molécules extractantes. Le grand avantage est la simplicité de mise en œuvre, y compris dans un environnement en « haute activité ».

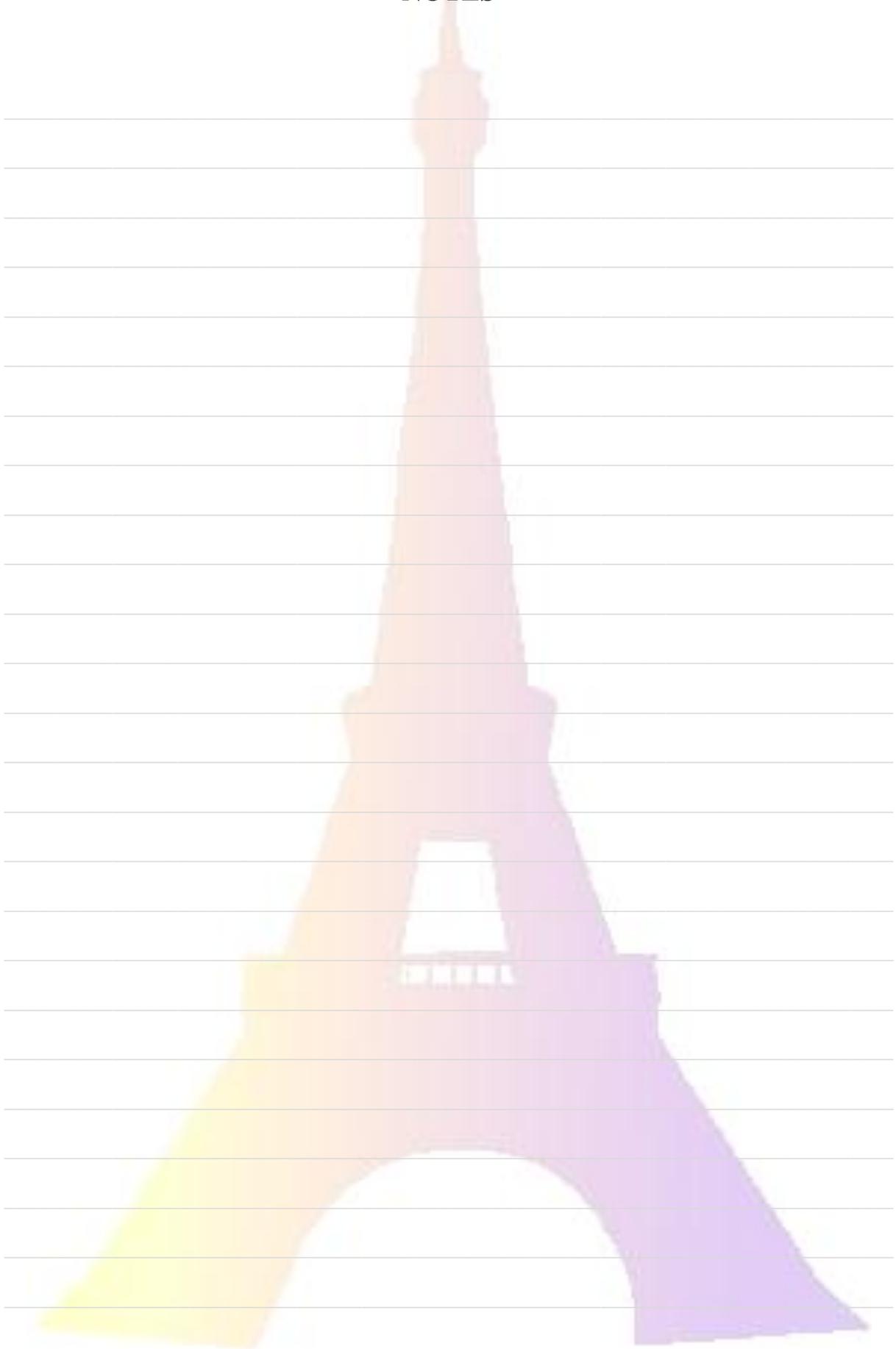
Les séparations mises au point ont été réalisées en milieu nitrique en présence ou non de complexant, utilisent la résine anionique macroporeuse AGM-P1 ou les supports greffés UTEVA et TEVA et ont nécessité pour certaines une étape d'ajustage valenciel.

Elles concernaient la séparation :

- de traces de Pu dans une solution d'U majoritaire,
- de traces d'U dans une solution de Pu majoritaire,
- de traces d'U et de Pu dans une solution nitro-fluorhydrique chargée en zirconium,
- de cations (Tc, Fe, Ni, Cr, Mn) dans une solution majoritaire d'U et de Pu majoritaires,
- du zirconium vis-à-vis de U + Mo + Y + Sr + Nb pour la détermination de l'isotope de Zr

et ont conduit aux objectifs recherchés en terme de rendement de récupération et de décontamination.

NOTES



APATITE COMPOSITION EFFECT ON (U-Th)/He THERMOCHRONOMETER: A QUANTUM POINT OF VIEW

D. Mbongo Djimbi¹, C. Gautheron², J. Roques¹, L. Tassan-Got¹, C. Gerin², E. Simoni¹

¹ *Institut de Physique Nucléaire, Université Paris Sud, 91405 Orsay, France*

² *UMR GEOPS, Université Paris Sud, 91405 Orsay, France*

mbongo@ipno.in2p3.fr

Periodic Density Functional Theory (DFT) calculations on apatite lattice have been performed to investigate the chemical composition effect on He diffusion and its impact on the (U-Th)/He thermochronometer, this He atom coming from the radioactive decay of the latter actinides. We determine the helium diffusion for a pure F-apatite lattice and for a lattice where a fluorine atom is substituted by a chlorine one. Two preferential diffusion directions in both structures have been identified, one along the fluorine atoms and the other one in the plane orthogonal to the later direction. A NEB (Nudged elastic band) approach has been used to determine the activation energy, which range from 95,000 to 106,000 kJ/mol for the F-apatite and from 95,000 to 169,000 kJ/mol for the Cl_{0.25}-apatite. According to the energy barriers a small anisotropy is noticed in the case of the pure F-apatite and a more pronounced anisotropy in Cl_{0.25}-apatite. Consequently He diffuses preferentially in the plane in case of Cl_{0.25}-apatite and a 3D diffusion is observed in the pure F-apatite at low temperature.

Kinetic Monte Carlo diffusion calculation in 3D for the two-apatite compositions has been performed and the Arrhenius law gives us access to the diffusion coefficient for infinite crystal such as:

$$D \text{ (cm}^2\text{/s)} = 2.810^{-4} \text{ (cm}^2\text{/s)} \exp(-98.94 \text{ (kJ/mol)} / RT) \text{ pure F-apatite}$$

$$D \text{ (cm}^2\text{/s)} = 3.010^{-4} \text{ (cm}^2\text{/s)} \exp(-108.00 \text{ (kJ/mol)} / RT) \text{ Cl}_{0.25}\text{-apatite}$$

He diffusion in F-apatite is significantly different that for the Cl_{0.25}-apatite, with calculated closure temperature of 41 to 71°C, for a 50 micron grain size and a cooling rate of 10°C/Ma. Then the closure temperature calculated from our DFT results is significantly different from the single existing DFT calculation¹, but is in good agreement with experimental results²⁻³ in the case of F-apatite for non-damaged apatite³. One can conclude that (1) the apatite grain shape and size is so an important parameter, as even the slight anisotropic He behavior of the F-apatite has some impact on the He age. The use of the active radius⁴ allows taking account of this behavior and will reduce the age dispersion. And (2) for high chlorine content ($\geq 25\%$), He diffusion behavior is significantly different compared to F-apatite and can explain some not understood He age variations.

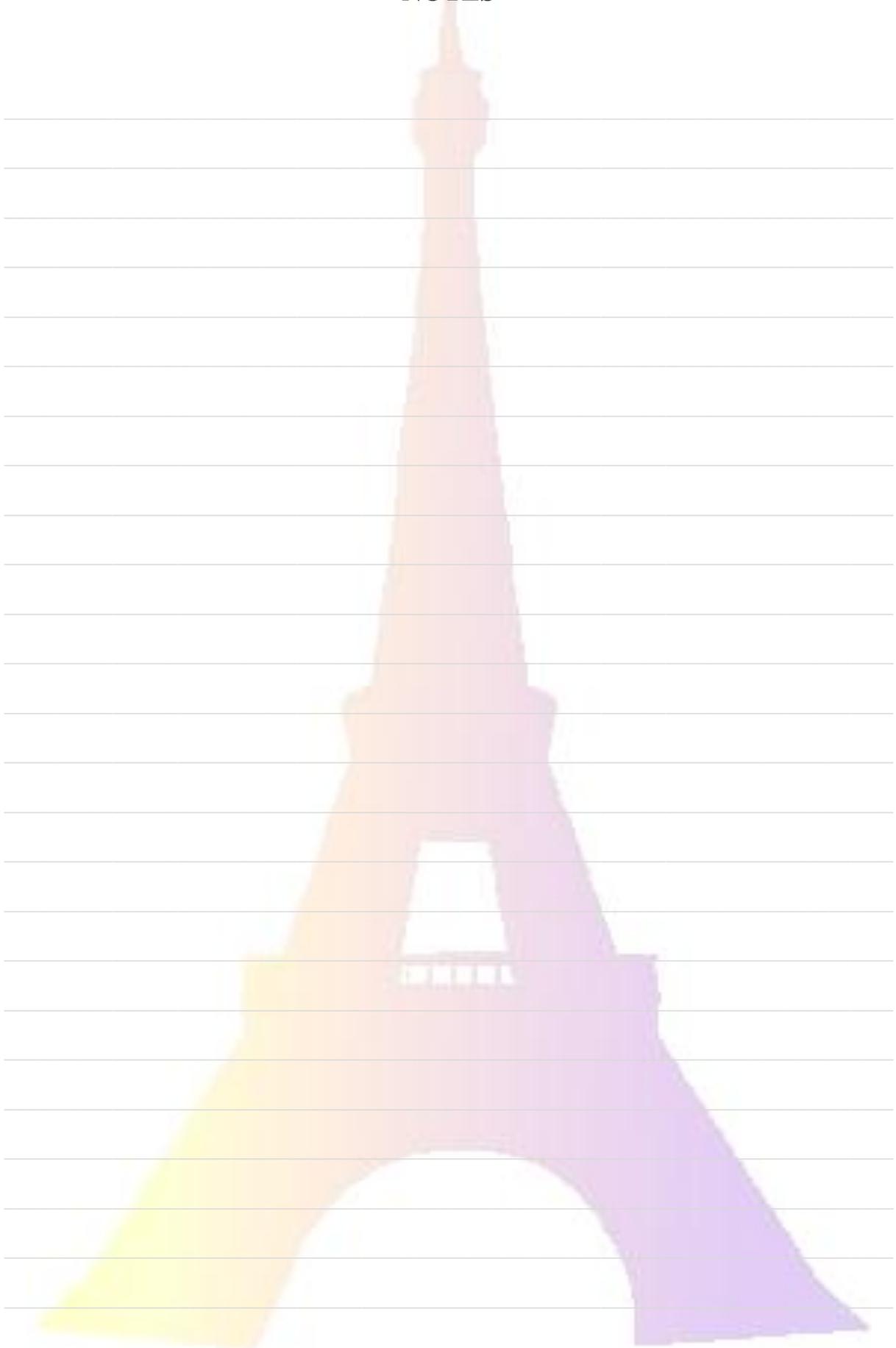
1 A. Bengston, R.C. Ewing, U. Becker, *GCA*, **86**, (2012), 228-238

2 K.A. Farley, *J. Geophys. Res.*, **105**, (2000), 2903-2914

3 D. Shuster, K.A. Farley, *GCA*, **73**, (2009), 183-196

4 C. Gautheron, L. Tassan-Got, *Chem. Geol.*, **273**, (2010), 212-224

NOTES



COORDINATION CHEMISTRY OF URANIUM(VI) WITH HYDROXAMIC SIDEROCHELATES

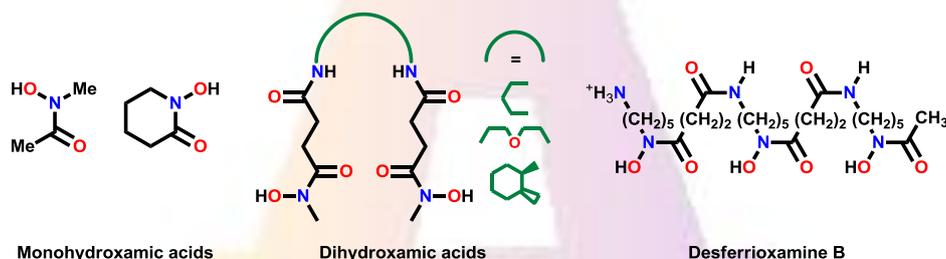
M. Meyer,¹ A. Sornosa-Ten,¹ S. Amarasinghe,¹ L. Nguyen,¹ P. Jewula,¹ M. Bourdillon,¹ S. Brandès,¹
C. Stern,¹ Y. Rousselin,¹ J.-C. Chambron,¹ V. Sladkov²

¹ Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB), UMR CNRS 6302,
9 avenue A. Savary, B.P. 47870, 21078 Dijon Cedex, France

² Institut de Physique Nucléaire d'Orsay (IPNO), UMR CNRS 8608, 15 rue G. Clemenceau,
91406 Orsay Cedex, France
michel.meyer@u-bourgogne.fr

The management and remediation of uranium-contaminated fields and the disposal of nuclear wastes in deep geological repositories are societal issues of great concern. Predicting the behavior of actinides under environmental conditions is of paramount importance, but modeling their speciation in waters and soils requires an accurate knowledge of the thermodynamic and kinetic parameters related to their complex formation and dissociation equilibria. In particular, migration and bioavailability of actinides in the biosphere are highly dependent upon the presence of organic ligands.¹ Because such data are scarce and often unreliable in the case of the transuranium cations, considerable research efforts are still required.²

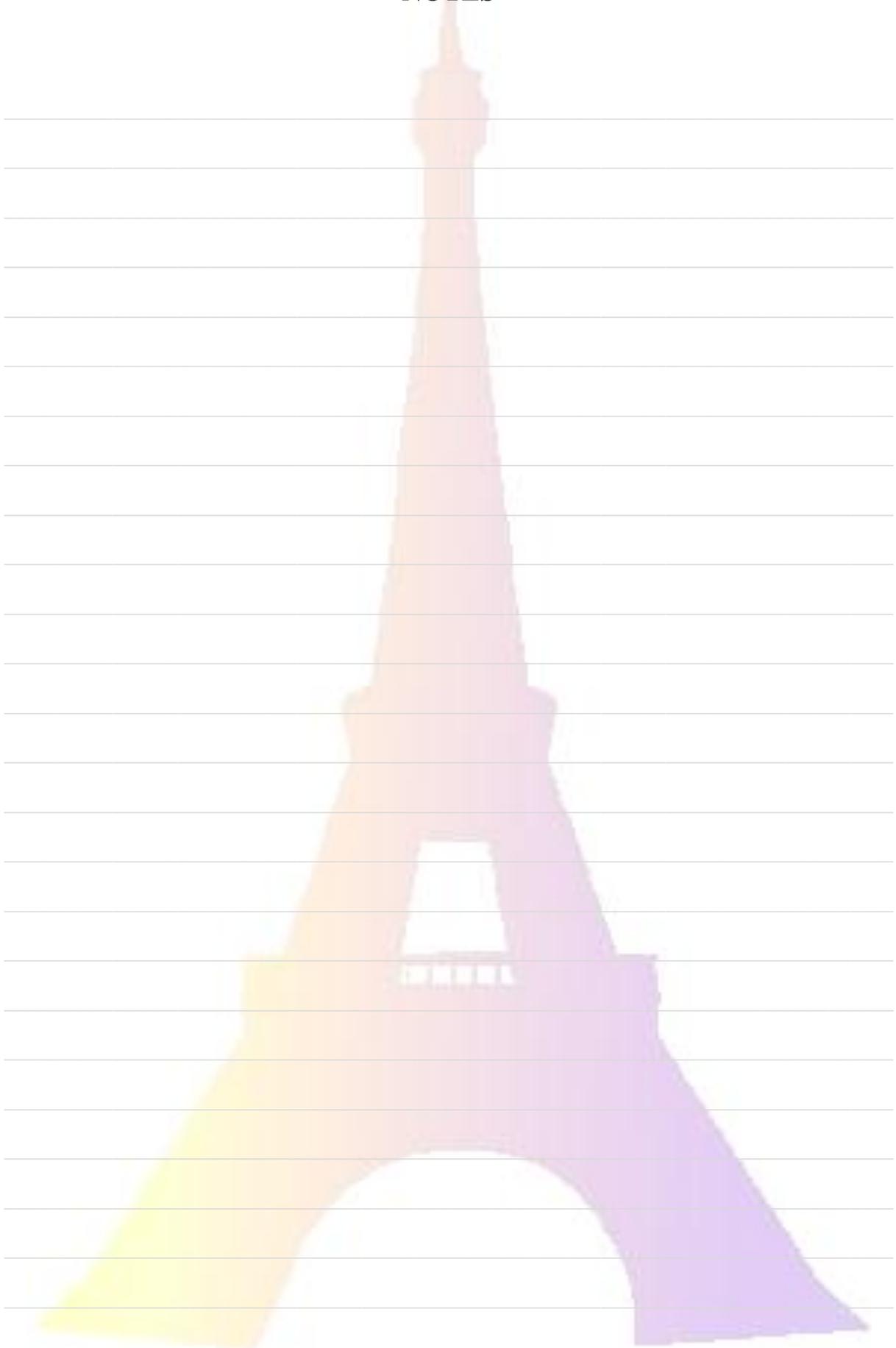
Our aim is to investigate the coordination chemistry in aqueous media of selected 4f and 5f elements with environmentally-relevant, widespread chelators, namely natural and abiotic hydroxamic acids. The former, also called siderophores, are excreted by most bacteria and some yeasts to supply them with iron(III). However, desferrioxamines, pyoverdines, and rhodotorulic acid have recently been shown to form stable complexes with various actinides and to efficiently mediate plutonium uptake by several bacterial strains.³



By combining potentiometric and spectrophotometric titration techniques with capillary zone electrophoresis, the speciation of linear and cyclic monohydroxamates, abiotic dihydroxamates, and desferrioxamine B in the presence of uranyl could be unraveled. X-ray absorption and RAMAN spectroscopies enabled to probe the chemical environment around the uranium center in the different species prevailing in solution. Finally, the proton-assisted step-by-step dissociation mechanism of the $[\text{UO}_2(\text{DFB})\text{H}_2]^+$ complex, as established by stopped-flow spectrophotometry, will be presented.

1. J. L. Means, D. A. Crerar, J. O. Duguid, *Science*, **200**, (1978), 1477
2. M. Meyer, R. Burgat, S. Faure, B. Batifol, J.-C. Hubinois, H. Chollet, R. Guilard, *C. R. Chimie*, **10**, (2007), 929
3. M. P. Neu, G. A. Icopini, H. Boukhalfa, *Radiochim. Acta*, **93**, (2005), 705

NOTES



IN-SITU RAMAN SPECTROSCOPY FOR THE STUDY OF NUCLEAR FUEL SALTS AT HIGH TEMPERATURE

M. Naji, O. Beneš, E. Capelli, J.-Y. Colle, R. Konings

European Commission, Joint Research Centre, Institute for Transuranium Elements,

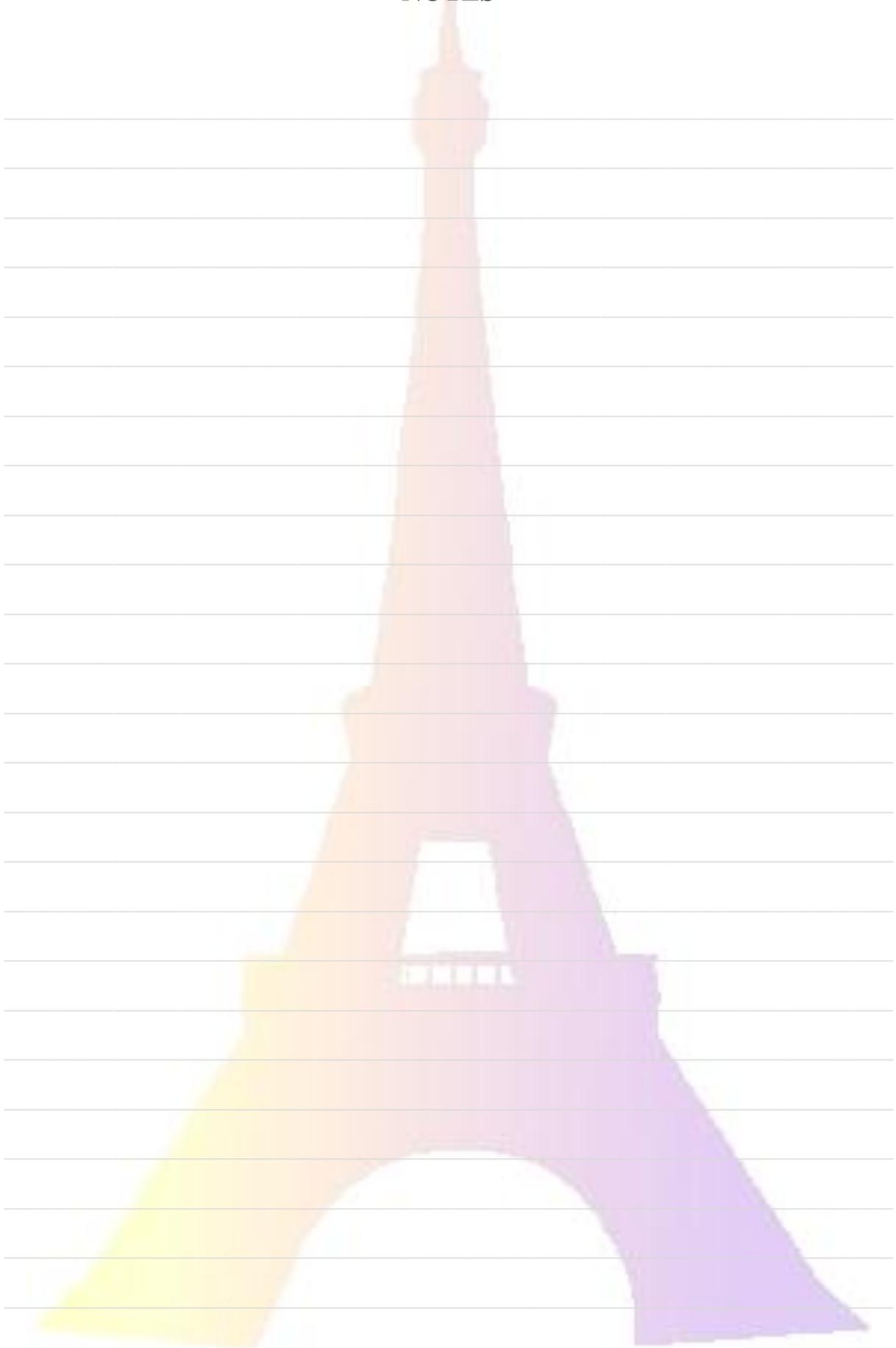
P.O. Box 2340, D-76125 Karlsruhe, Germany

mohamed.naji@ec.europa.eu

Raman spectroscopy is known as an excellent tool to probe the local structure of a material under extreme conditions, which may be different than the average structure usually probed by X-ray diffraction or other techniques. The idiom ‘extreme conditions’ means very high pressures and/or temperatures. In this presentation, we will focus our attention on the less-studied extreme condition of radioactivity and corrosivity. Fluoride Molten salts are potential candidates to be used as a fuel in the advanced molten salt reactor (generation IV concept). Due to their strong reactivity at high temperature, and their sensitivity to moisture and oxygen, experiments involving molten fluorides are extremely difficult to conduct, therefore requiring some specific developments.

Here we propose a new approach for the study of the structure and reaction mechanisms of nuclear fuel salts at high temperature. We use in-situ Raman spectroscopy to monitor the structural evolution of the local and medium range order of nuclear fuel salts from room temperature to the melt state. Our approach is mainly based on the development of a high temperature set-up adapted for the in-situ study of fluoride molten salt nuclear fuel by means of Raman spectroscopy.

NOTES



DISSOLUTION DES OXYDES DE THORIUM

M. Simonnet, N. Barré, R. Drot, C. Le Naour, V. Sladkov, S. Delpéch
Institut National de Physique d'Orsay, 15 rue Georges Clémenceau 91400 Orsay
simonnet@ipno.in2p3.fr

Pour faire face à la demande énergétique mondiale toujours plus grande, les sources d'énergie actuellement utilisées doivent être mieux exploitées ou de nouvelles sources recherchées. Dans le domaine de l'énergie nucléaire, certains pays tels que l'Inde ou la Chine s'intéressent à nouveau au cycle thorium-uranium pour remplacer le combustible U par du combustible Th, très abondant dans leurs pays. Toutefois des recherches supplémentaires sont nécessaires avant l'aboutissement industriel de ce projet. Au niveau du retraitement, le procédé THOREX reste très similaire au procédé PUREX, c'est-à-dire une dissolution du combustible solide suivie d'une extraction liquide-liquide par le TBP-dodécane. A la différence de l'uranium, le thorium n'est pas soluble dans l'acide nitrique concentré (10M-15M). Cependant, un ajout de petites quantités d'acide fluorhydrique (0.03M à 0.1M) permet d'obtenir une dissolution totale. La dissolution est très lente (plus de 10h) et le milieu HNO₃-HF est très corrosif. Cette étude a donc pour but de proposer une méthode de dissolution plus efficace qui supprime ou réduit les quantités de HF introduites tout en améliorant la cinétique de dissolution.

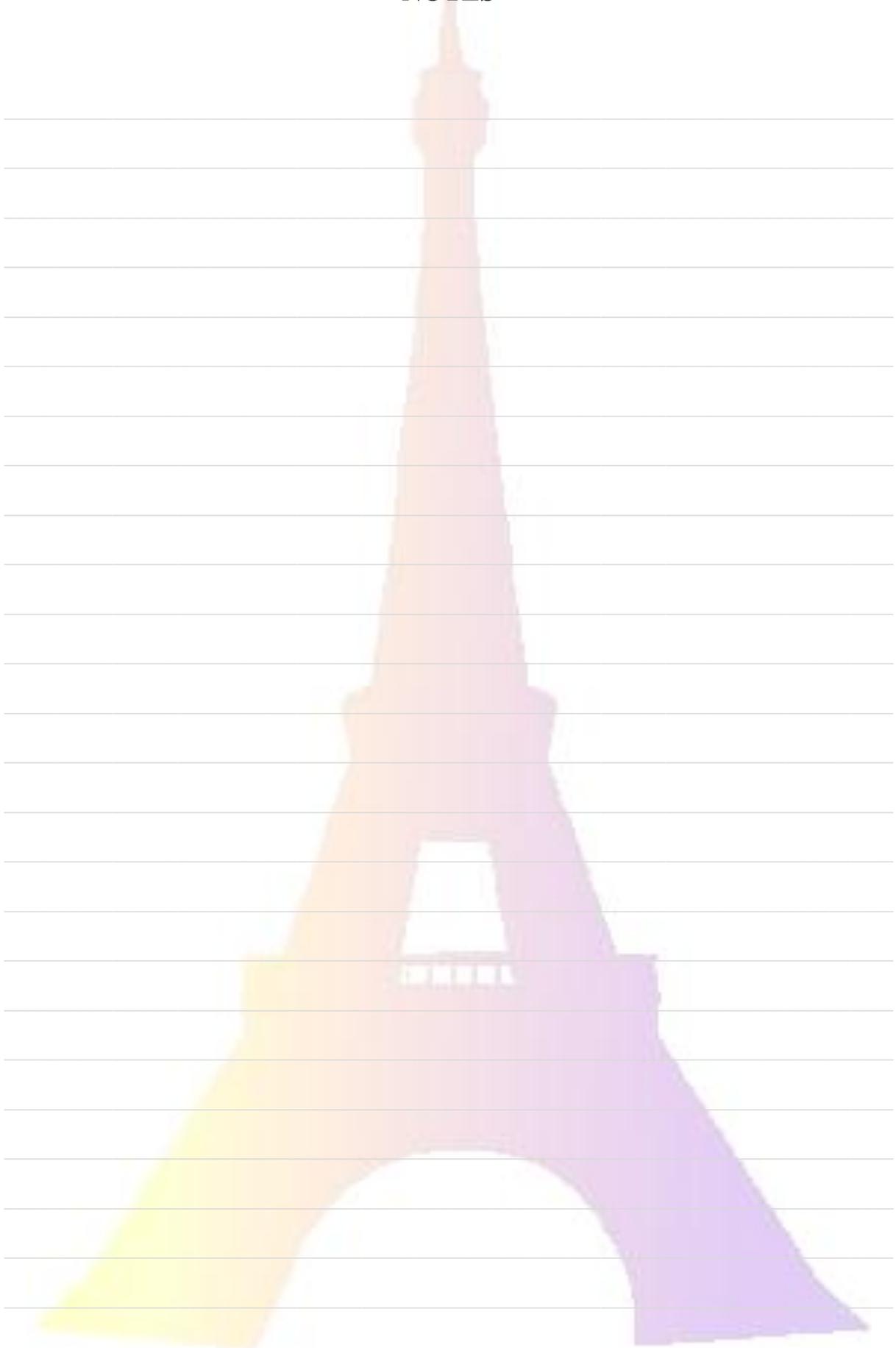
Sur la base d'une étude bibliographique, plusieurs milieux de dissolution ont été choisis. Un mélange d'acide fort et de complexants est nécessaire pour obtenir la dissolution totale. Deux acides forts, l'acide sulfurique et l'acide nitrique ont été testés. Les complexants étudiés sont l'acide oxalique et l'acide fluorhydrique.

Deux méthodes d'agitation ont été utilisées : l'agitation mécanique avec un turbula ou un agitateur magnétique et l'agitation ultrasonore à l'aide d'un sonoréacteur. Cette dernière méthode, appelée sonochimie, induit des effets chimiques supplémentaires. En effet, lorsqu'une onde sonore traverse un liquide avec une puissance supérieure aux forces de cohésion du milieu, elle peut créer le phénomène de cavitation, formation de bulles de vapeur qui croissent jusqu'à implosion, fournissant alors en milieu aqueux des températures avoisinant 5000°C et des pressions de l'ordre de quelques centaines de bars sur quelques dizaines de µm autour de l'implosion. Ces conditions extrêmes, en plus de fragmenter les petites particules solides à proximité, favorisent la création de radicaux chimiques qui peuvent augmenter les cinétiques chimiques.

Le protocole expérimental se déroule en quatre étapes : synthèse du ThO₂ par précipitation de précurseurs oxalates suivi de leur traitement thermique, caractérisation du solide par Diffraction aux Rayons X, dissolution de la poudre dans le milieu défini avec une technique d'agitation choisie, analyse du surnageant pour déterminer la concentration en thorium par spectroscopie UV/vis par complexation avec l'Arsenazo III, par scintillation liquide (PERALS) ou par ICP/AES.

Les résultats montrent une nette augmentation de la cinétique de dissolution avec la température. Avec agitation ultrasonore, une dissolution totale a pu être atteinte avec une concentration en HF de 1mM. L'étude se poursuit désormais par une étude du mécanisme de dissolution et une recherche d'optimisation des principaux paramètres : les concentrations du milieu, la température et le rapport masse/volume.

NOTES



DETECTEUR BDD/Si-PIN POUR LA SPECTROMETRIE DIRECTE DES ACTINIDES EN SOLUTION AQUEUSE

Q.T. Tran^{1,2}, J. de Sanoit², M. Pomorski², C. Mer-Calfati², P. Bergonzo²

¹ Institut de Physique Nucléaire - Groupe Radiochimie, 91406 Orsay

² CEA, LIST, Laboratoire Capteurs Diamant, Centre d'Etude de Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette
thuan@ipno.in2p3.fr ou tranquangthuan2008@gmail.com

La détection spectrométrique des actinides en solution est une opération très délicate au vu de l'absorption rapide du rayonnement alpha par la matière. Pour exemple, le parcours des particules alpha dans l'eau n'est seulement que de quelques micromètres. Nous proposons ici un capteur particulièrement innovant permettant d'effectuer la spectroscopie directe des actinides à l'état traces en solution aqueuse^[1,2]. Ce dispositif, véritable rupture technologique, est conçu autour d'un détecteur de rayonnement α en silicium (Si-PIN) dont la fenêtre d'entrée est constituée par une très fine couche de BDD (Diamant dopé au bore). Le principe de fonctionnement du dispositif consiste dans une première étape à concentrer les actinides par voie électrochimique (électro-précipitation) sur la surface du diamant dopé au bore. Cette étape est réalisée en polarisant négativement le BDD sous un faible courant cathodique. La seconde étape consiste à mesurer les émetteurs alpha déposés sur le BDD de manière classique comme s'il s'agissait d'une source radioactive traditionnelle. Notons qu'ici, aucune mise sous vide du dispositif n'est requise, aucune couche d'air n'étant présente entre le dépôt radioactif et le détecteur.

Une étude paramétrique visant à optimiser le rendement d'électro-précipitation (R %) a été réalisée. Les différents paramètres étudiés ont été : le pH de travail ($2 < \text{pH} < 4$), la densité du courant cathodique ($1 < J \text{ (mA/cm}^2) < 20$), la surface du détecteur ($0.25 < S \text{ (cm}^2) < 1.00$), la nature et le volume de électrolyte (SO_4^{2-} et NO_3^-), la durée d'électrolyse ($15 < t \text{ (min)} < 120$) ainsi que la géométrie de la cellule électrochimique^[3]. Des valeurs de R proches de 80 % ont été approchés permettant d'atteindre une limite de détection pouvant aller jusqu'à 0.24 (Bq/L). Nous avons démontré également que le détecteur pouvait être rapidement décontaminé par voie électrochimique avec une efficacité supérieure à 99.5 % en vue de sa réutilisation immédiate. Après 30 cycles détection/décontamination, aucune dégradation spectroscopique du système n'a été mise en évidence démontrant ainsi sa parfaite stabilité.

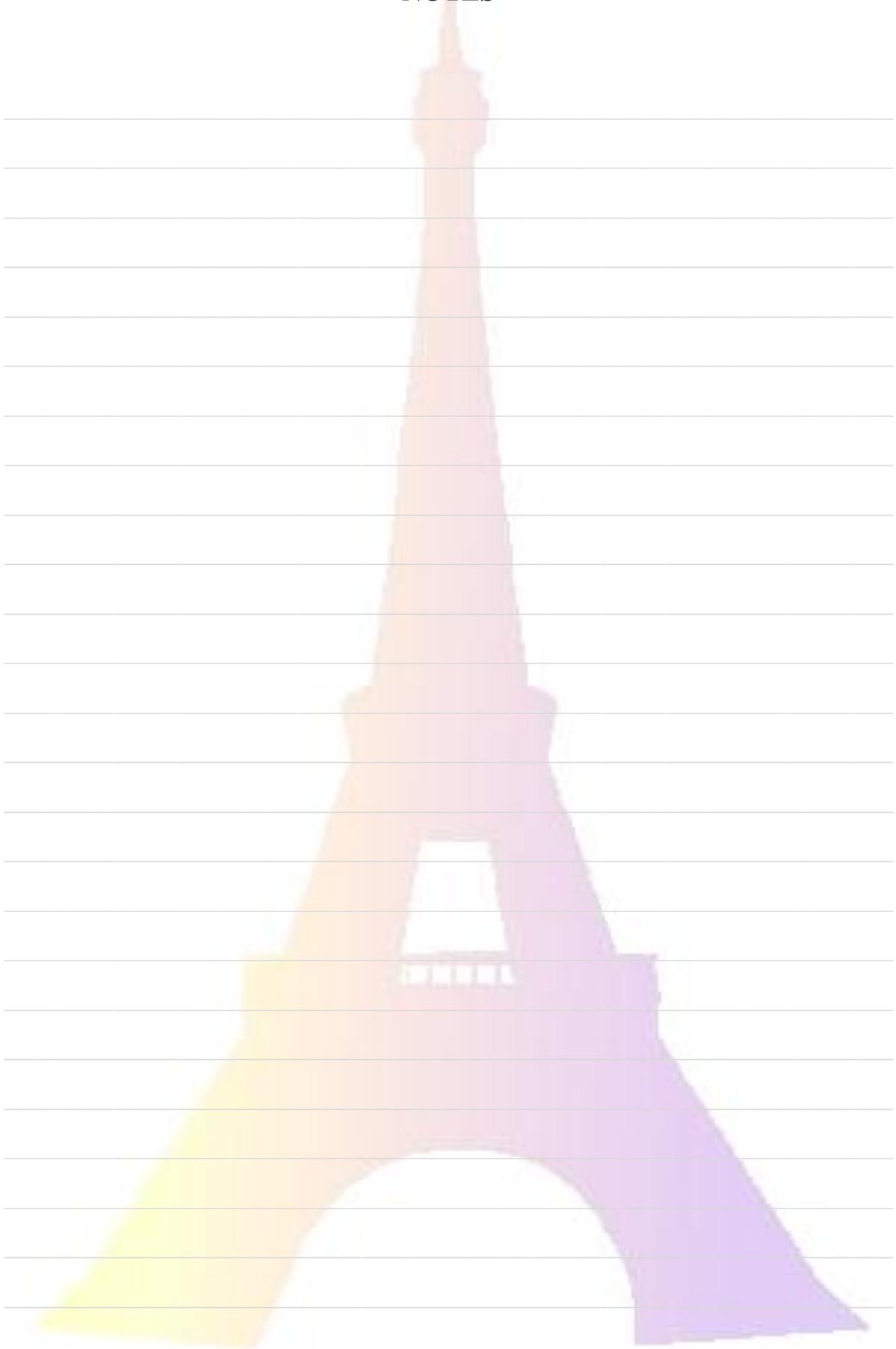
Mots clés: actinides, électro-précipitation, diamant dopé au bore (BDD), spectrométrie alpha

1 J. de Sanoit, M. Pomorski, C. Mer-Calfati, *Patent* WO2012045872 A1, (2010).

2 J. de Sanoit, Q. T. Tran, M. Pomorski, S. Pierre, C. Mer-Calfati, P. Bergonzo, *J. Appl. Radiat. Isot.*, **80** (2013) 32-41.

3 Q.T. Tran, M. Pomorski, J. de Sanoit, C. Mer-Calfati, E. Scorsone, P. Bergonzo, *IEEE - Trans. Nucl. Sci.*, **Vol PP**, (2014) 1-8.

NOTES



COMPETITIONS BETWEEN CHELATING AGENTS AND IDENTIFIED TARGET PROTEINS OF ACTINIDES: A SCREENING METHOD FOR A FIRST EVALUATION OF THEIR THERAPEUTIC EFFICIENCY

A. Younes¹, C. Den Auwer², J. Aupiais³, R. J. Abergel⁴, C. Basset¹, C. Vidaud¹

¹ CEA Valrhô, DSV/IBEB/Service de Biochimie et de Toxicologie Nucléaire, BP17171, F-30207 Bagnols sur Céze, France

² Université de Nice Sophia Antipolis, Institut de Chimie de Nice, Campus Valrose, Nice, France

³ CEA DAM-Ile de France, F-91297 Arpajon, France

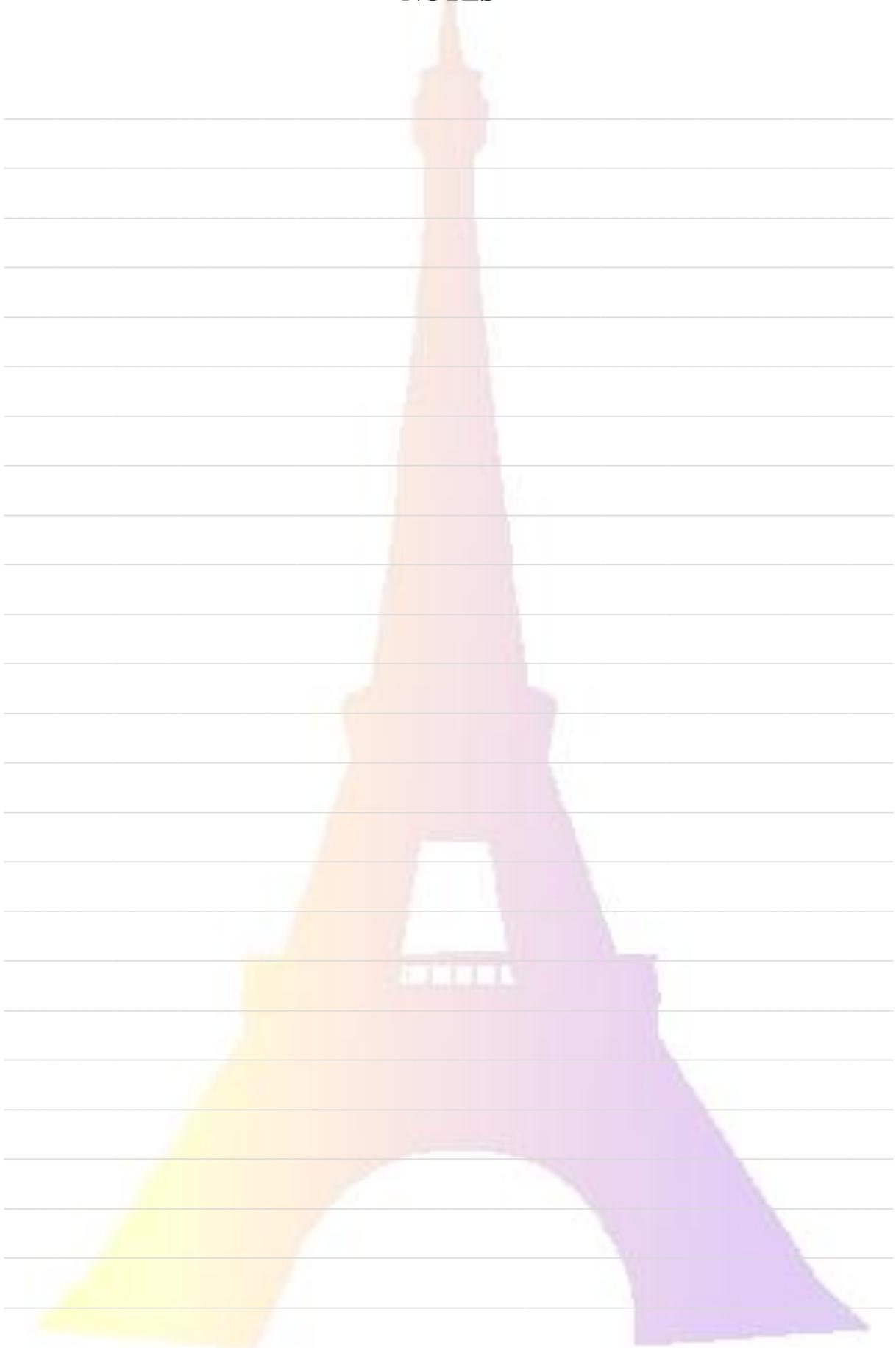
⁴ Chemical Science Division, Glenn t. Seaborg Center, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA 94720, USA

ali.younes@cea.fr

Uranium and thorium are toxic heavy elements in addition to their natural radioactivity. After internal contamination, uranium (UO_2^{2+}) and thorium (Th^{4+}) reach the blood, react with proteins to form strong complexes[1]. In case of contamination or extensive exposure to these elements, the available chelating and sequestering therapies are of limited efficiency. In the present work, among the entire siderophore chelating agents, some hydroxypyridinonates such as 3,4,3-LI(1,2-HOPO) were selected as promising competitors to sequester UO_2^{2+} and Th^{4+} ions in biological medium. Previous studies in our laboratory allowed identify serum proteins displaying high affinities for UO_2^{2+} [2] and Th^{4+} [3], explaining thus some of their accumulation behavior in their target organs. The purpose of this work is to investigate competitions between the hydroxypyridinonates and these proteins for both metals, to evaluate their ability to inhibit/limit the formation of UO_2^{2+} / Th^{4+} -protein complexes. Furthermore, complementary molecular characterizations close to physiological pH of the UO_2^{2+} / Th^{4+} -3,4,3-LI(1,2-HOPO) complexes were obtained by using IR and X ray Absorption Spectroscopy.

- 1 C. Vidaud et al., *Chem. Res. Toxicol.*, **25**, (2012), 1161-1175.
- 2 C. Basset et al. *Chem. Res. Toxicol.* **26**, (2013), 645-653.
- 3 A. Jeanson et al. *Chem. Eur. J.* **16**, (2010), 1378-1387

NOTES



NANO-SIZE METALLIC OXIDE CLUSTER FORMATION IN HIGH-PURITY Fe-10%Cr ALLOY BY ION IMPLANTATION

C. Zheng¹, A. Gentils¹, J. Ribis², O. Kaïtasov¹, V.A. Borodin³, F. Garrido¹

¹ CSNSM, Univ Paris-Sud, CNRS, 91405 Orsay Campus, France

² CEA, DEN, DMN, SRMA, F-91191 Gif sur Yvette, France

³ NRC Kurchatov Institute, Kurchatov Sq., 1, 123182 Moscow, Russia

ce.zheng@csnsm.in2p3.fr

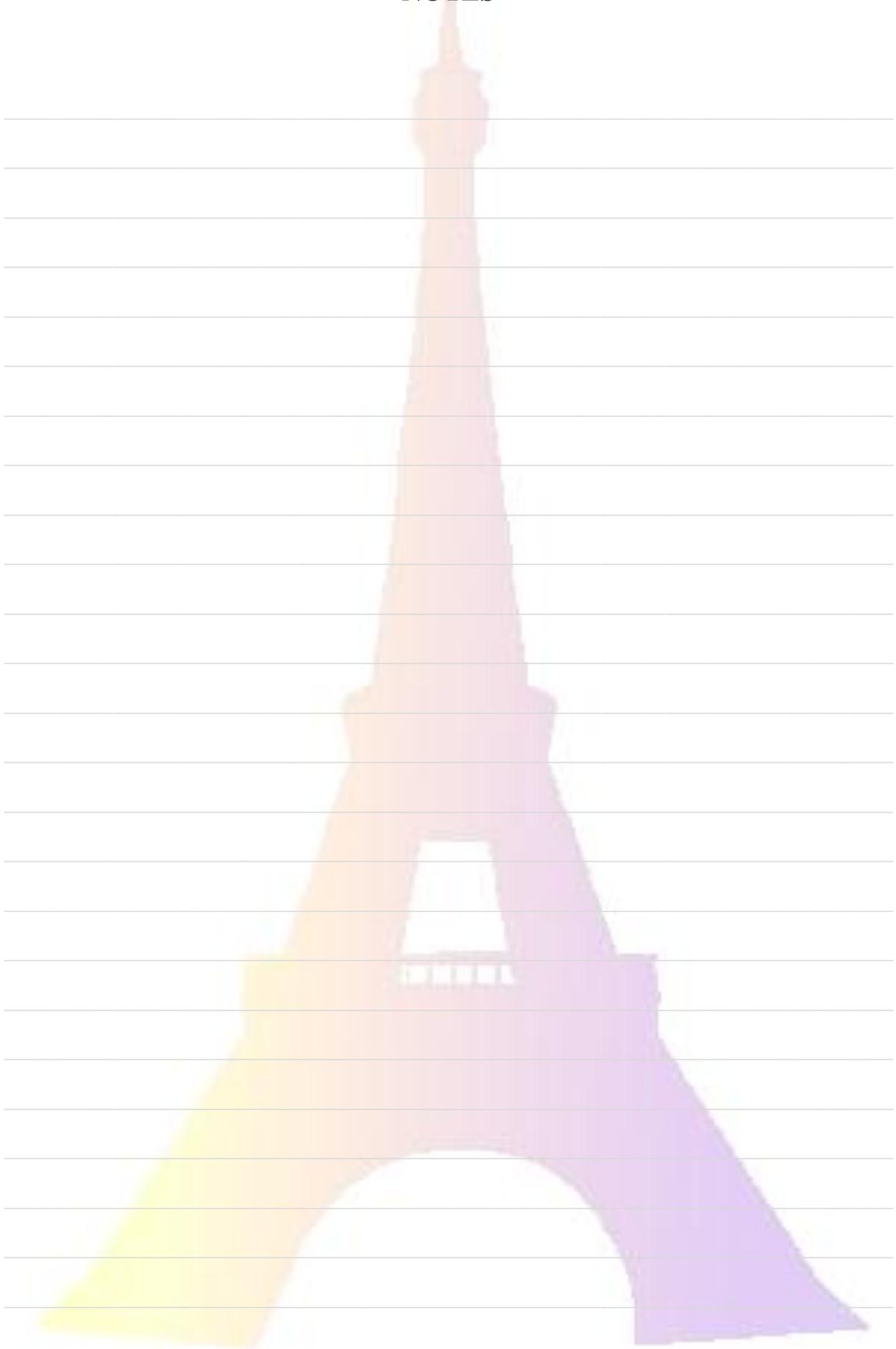
Controlling the synthesis of nano-particles (size, distribution and composition) in a material is a fundamental problem for a broad variety of applications from electronics and photonics to nuclear industry. Ion implantation is a powerful technique to synthesize nano-particles under well-controlled conditions. In this presentation we demonstrate that ion implantation can be successfully applied to create nano-size oxide precipitates in Fe-Cr steel.

We report the results of the metal-oxide particle formation in a high purity Fe-10wt.%Cr steel by ion implantation (using JANNuS-Orsay facility, where two accelerators are linked to a Transmission Electron Microscope (TEM)), together with a structural characterization of these nano-oxide clusters [1]. The behaviour of these particles under *in situ* thermal annealing will be also addressed.

A dispersion of nano-size precipitates of metallic oxides is known to strongly improve mechanical properties of ferritic-martensitic steels, especially at high temperature. The Oxide Dispersion Strengthened (ODS) steels are promising candidates for fuel assembly cladding and structural components of future nuclear reactors, where high-temperature creep strength is paramount. The broad application of these steels is however hindered by the relatively complicated and expensive production technology (powder co-grinding and high-pressure thermomechanical treatment). Our experimental results indicate the feasibility of unconventional ways for nano-size oxide ensemble creation with high potential for control over the steel property amelioration by tailoring the parameters of oxide ensembles.

1 C. Zheng et al., in press in *Philosophical Magazine* (2014).

NOTES





LISTE DES PARTICIPANTS

AUPIAIS Jean	CEA	jean.aupiais@cea.fr
AUTILLO Matthieu	CEA	matthieu.autillo@cea.fr
AZAIÉZ Faïçal	IPN Orsay	azaiez@ipno.in2p3.fr
BACRI Charles-Olivier	CNRS	bacri@ipno.in2p3.fr
BAGLAN Nicolas	CEA	nicolas.baglan@cea.fr
BAHRI Mohamed Ali	CEA	mohamed-ali.bahri@ens.fr
BARRE nicole	IPN Orsay	barren@ipno.in2p3.fr
BENAMRANE Yasmine	CEA	yasmine.benamrane@cea.fr
BERTHOMIEU Catherine	CEA-Cadarache	catherine.berthomieu@cea.fr
BRULFERT Florian	IPN Orsay	brulfert@ipno.in2p3.fr
BRUNEL Benoit	CEA	benoit.brunel@cea.fr
CAGNIANT Antoine	CEA	antoine.cagniant@cea.fr
CAMARCAT Noël	EDF	noel.camarcat@edf.fr
CANNES Céline	IPN Orsay	cannes@ipno.in2p3.fr
CLAVIER Nicolas	ICSM	nicolas.clavier@icsm.fr
COSTAGLIOLA Amaury	CEA	amaury.costagliola@cea.fr
DA SILVA Isidro	CNRS CEMHTI	isidro.dasilva@cnrs-orleans.fr
DACHEUX Nicolas	Université Montpellier 2	nicolas.dacheux@univ-montp2.fr
DAVANTES Athénaïs	IRCP	athenais.davantes@chimie-paristech.fr
DE SANOIT Jacques	CEA	jacques.desanoit@cea.fr
DELLOYE Thierry	Solvay	thierry.delloye@solvay.com
DELPECH Marc	CEA Saclay	marc.delpech@cea.fr
DELPECH Sylvie	IPN Orsay	delpech@ipno.in2p3.fr
DEN AUWER Christophe	Institut de Chimie de Nice	christophe.denauwer@unice.fr
DI GIANDOMENICO Maria Vita	EDF	maria-vita.di-giandomenico@edf.fr
DROT Romuald	IPN Orsay	romuald.drot@u-psud.fr
FALLET Alexis	CEA	alexis.fallet@cea.fr
FATTAHI Massoud	subatech	fattahi@subatech.in2p3.fr
FICHET Pascal	CEA SACLAY	pascal.fichet@cea.fr
FLEURY Benjamin	EDF R&D	benjamin.fleury@edf.fr
FLEURY Guillaume	CNRS - IPHC	guillaume.fleury@iphc.cnrs.fr
FRANCES Laëtitia	Laboratoire Chrono-Environnement	laetitia.frances@univ-fcomte.fr
FROIS Valérie	IPN Orsay	valerie.frois@ipno.in2p3.fr
GALINDO Catherine	IPHC	catherine.galindo@iphc.cnrs.fr
GAUSSE Clémence	CEA	clemence.gausse@cea.fr
GENTILS Aurélie	CSNSM, Univ Paris-Sud, CNRS/IN2P3	aurelie.gentils@csnsm.in2p3.fr
GEORGETTE Sélim	CEA Marcoule	selim.georgette@cea.fr
GHALEI Mohammad	Laboratoire SUBATECH, Ecole des Mines de Nantes	mohammad.ghalei@subatech.in2p3.fr
GIFFAUT Eric	ANDRA	eric.giffaut@andra.fr
GILABERT Eric	CENBG	gilabert@cenbg.in2p3.fr
GRAMBOW Bernd	Laboratoire Subatech UMR 6457	grambow@subatech.in2p3.fr
GRIVET manuel	Université de Franche-Comté	manuel.grivet@univ-fcomte.fr
GUILLAUMONT dominique	CEA	dominique.guillaumont@cea.fr
GUILLAUMONT Robert	Université Paris XI/Académie des sciences/CNE	robert.guillaumont0663@orange.fr
HEISBOURG Guillaume	EDF	guillaume.heisbourg@edf.fr
HERNANDEZ-SANCHEZ Gerardo Raymundo	CIDETEQ (Mexique)	ghernandez@cideteq.mx

JEANSON Aurélie	IPN Orsay	jeanson@ipno.in2p3.fr
LE Kim-Khanh	IPN Orsay	lekimkhanh@ipno.in2p3.fr
LE GUILLOU Mael	IPNL	mael.leguillou@gmail.com
LECOMTE Michaël	CEA	michael.lecomte@cea.fr
LEFEVRE Gregory	IRCP	gregory.lefevre@chimie-paristech.fr
LEONI Elisa	AREVA NP - E&P	elisa.leoni@areva.com
LOPEZ-LEON Servando	IPN Orsay	slopez@ipno.in2p3.fr
MAILLARD Christophe	CEA	christophe.maillard@cea.fr
MALOUBIER Melody	Institut de Chimie de Nice	melody.maloubier@unice.fr
MARTINEZ Julien	CEA	julien.martinez@cea.fr
MARTINO Jacques	IN2P3	jmartino@admin.in2p3.fr
MAURICE Rémi	SUBATECH	remi.maurice@subatech.in2p3.fr
MBONGO Duval	IPN Orsay	mbongo@ipno.in2p3.fr
MEYER Michel	Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogn	michel.meyer@u-bourgogne.fr
MICHEL HERVE	Université de Nice Sophia Antipolis, Institut de Chimie de Nice	hmichel@unice.fr
MONCOFFRE Nathalie	Institut de Physique Nucléaire de Lyon, Lyon 1	n.moncoffre@ipnl.in2p3.fr
MONTAVON Gilles	Subatech	montavon@subatech.in2p3.fr
MOSTAFAVI Mehran	Université Paris Sud	mehran.mostafavi@u-psud.fr
NAJI Mohamed	JRC-Institute for Transuranium Elements (ITU)	mohamed.naji@ec.europa.eu
NKOU BOUALA Galy Ingrid	CEA Marcoule	GalyIngrid.nkoubouala@cea.fr
NOIRAULT Samuel	SUBATECH Ecole des Mines de Nantes	samuel.noirault@subatech.in2p3.fr
REBIERE Francois	IRSN	francois.rebiere@irsn.fr
RODRIGUES Davide	IPN Orsay	rodrigues@ipno.in2p3.fr
ROQUES Jérôme	IPN Orsay	roques@ipno.in2p3.fr
SAFI samir	IPN Orsay	safi@ipno.in2p3.fr
SAUVAGE Thierry	CEMHTI	thierry.sauvage@cnrs-orleans.fr
SEIBERT Elisabeth	IPN Orsay	seibert@ipno.in2p3.fr
SIMONI Eric	Université Paris-sud	simoni@ipno.in2p3.fr
SIMONNET Marie	IPN Orsay	simonnet@ipno.in2p3.fr
SLADKOV Vladimir	IPN Orsay	sladkov@ipno.in2p3.fr
SMITH Anna	Institut des Elements Transuraniens, Joint Research Center	als77@cam.ac.uk
SOLARI Pier Lorenzo	Synchrotron Soleil	pier-lorenzo.solari@synchrotron-soleil.fr
SUZUKI-MURESAN Tomo	Subatech	tomo.suzuki@subatech.in2p3.fr
SZENKNECT Stéphanie	ICSM	stephanie.szenknect@cea.fr
TOULHOAT Nelly	IPNL	nelly.toulhoat@univ-lyon1.fr
TRABOULSI Ali	SUBATECH	ali.traboulsi@subatech.in2p3.fr
TRAN Quang Thuan	IPN Orsay	thuan@ipno.in2p3.fr
VAN DEN DURPEL Luc	AREVA	luc.vandendurpel@areva.com
VANDENBORRE Johan	SUBATECH	johan.vandenborre@subatech.in2p3.fr
VILLARD Arnaud	Université Montpellier 2	arnaudvillard@hotmail.com
VOISIN Pierre-Julien	AMETEK	PierreJulien.Voisin@ametek.com
XU yu	IPN Orsay	xu@ipno.in2p3.fr
YOUNES Ali	CEA	ali.younes@cea.fr

ZHENG Ce

ZINOVYEVA Veronika

Centre de Sciences
Nucléaires et de Sciences de
la Matière
IPN Orsay

ce.zheng@csnsm.in2p3.fr

zinovyeva@ipno.in2p3.fr



