

# DE LA RADIOLYSE A LA RADIOCHIMIE :

## LA SPECIATION DES RADIOELEMENTS SOUS RAYONNEMENT $\alpha$ , $\gamma$

J.Vandenborre<sup>1</sup>, A.Traboulsi<sup>1</sup>, S.Noirault<sup>1</sup>, M.Ghalei<sup>1</sup>, G.Blain<sup>1</sup>, F.Haddad<sup>1,2</sup>, M.Fattahi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 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

<sup>2</sup> ARRONAX cyclotron – 1, rue Arronax – CS 10112, 44817 Saint Herblain cedex – France  
johan.vandenborre@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  $\gamma$ . 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 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et réductrices ( $\text{H}_2$ ) 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' $\text{UO}_2$  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 Costa, C., et al., *American Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 3, 2012, pp. 6-11.

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

3 Ghalei, M., *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 Vandenborre, J., et al., *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 433, N<sup>o</sup>(1-3), 2013, pp. 124-131.

5 Traboulsi, A., et al., *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 118, N<sup>o</sup>(2), 2014, pp. 1071-1080.