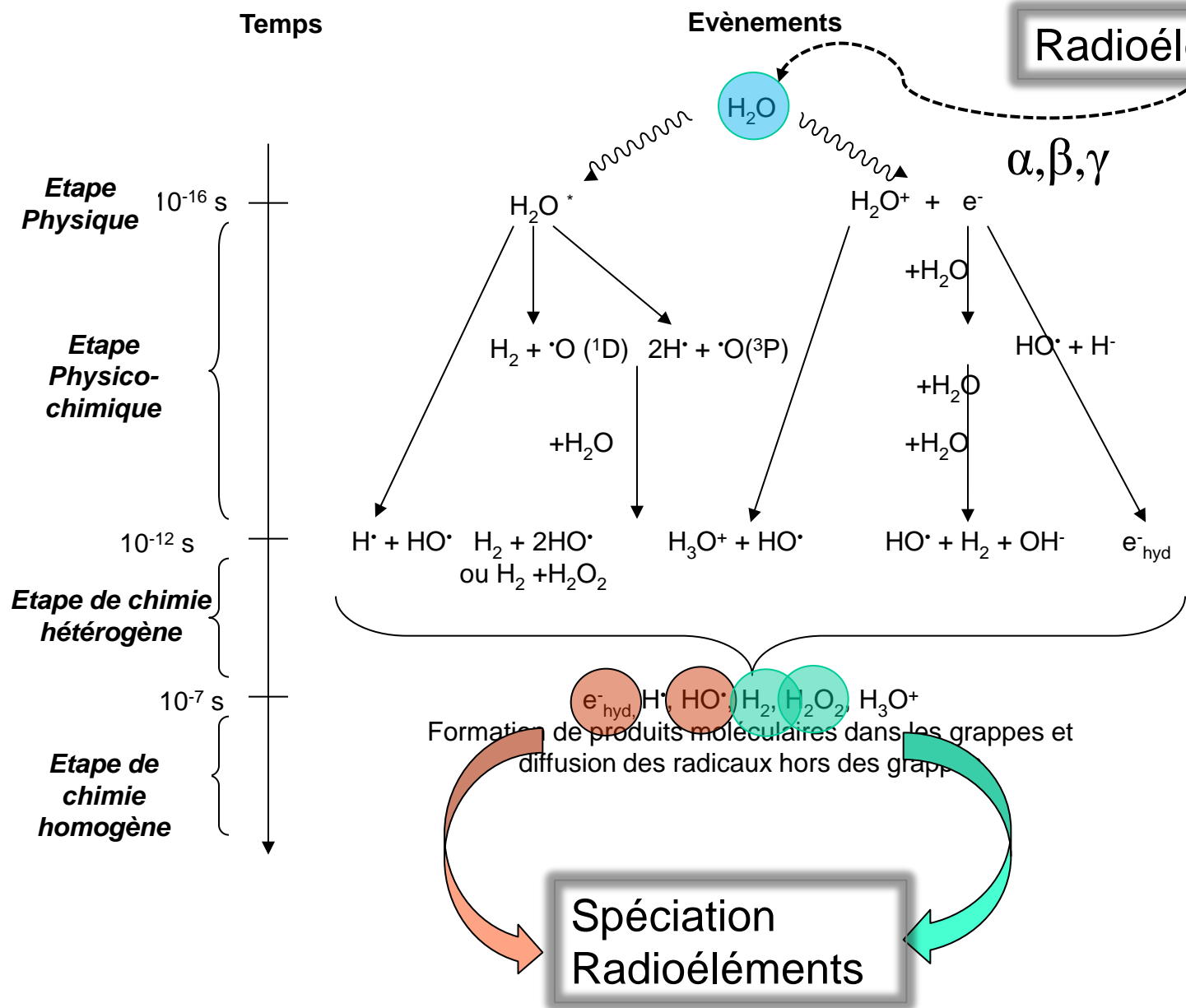




De la Radiolyse à la Radiochimie : La Physico-Chimie sous Rayonnement

J.Vandenborre,
A.Traboulsi,
S.Noirault,
H.Badet,
M.Ghalei,
G.Blain,
M.Fattahi



De la Radiolyse à la Radiochimie

La Radiolyse à SUBATECH : Axe de Recherche

Rendement
Radiolytique
 $G(H_2)$

Irradiation: ARRONAX (He^{2+}, H^+, γ)
Spectro: *In situ* RAMAN + UV-VIS
Radiolyse α Pulsée

Tc en solution
U à l'interface sol/liq

2009

***SPECIATION des (RADIO)ELEMENTS
sous IRRADIATION***

2014

Dosimétrie $G(Fe^{3+})$

Chimie des Eléments à
l'interface sol/liq : Ti, Fe

La Radiolyse γ dans le Stockage des Déchets

La Radiolyse α dans le Cycle du Combustible

Financements et Collaborations

CPER
ALPHA-RAD



EQUIPEX: ARRONAX+



7th PCRD: FIRSTNUCLIDES



***SPECIATION des (RADIO)ELEMENTS
sous IRRADIATION***

2009

2014

ANR: CISSRAD



ANR: TESAMI



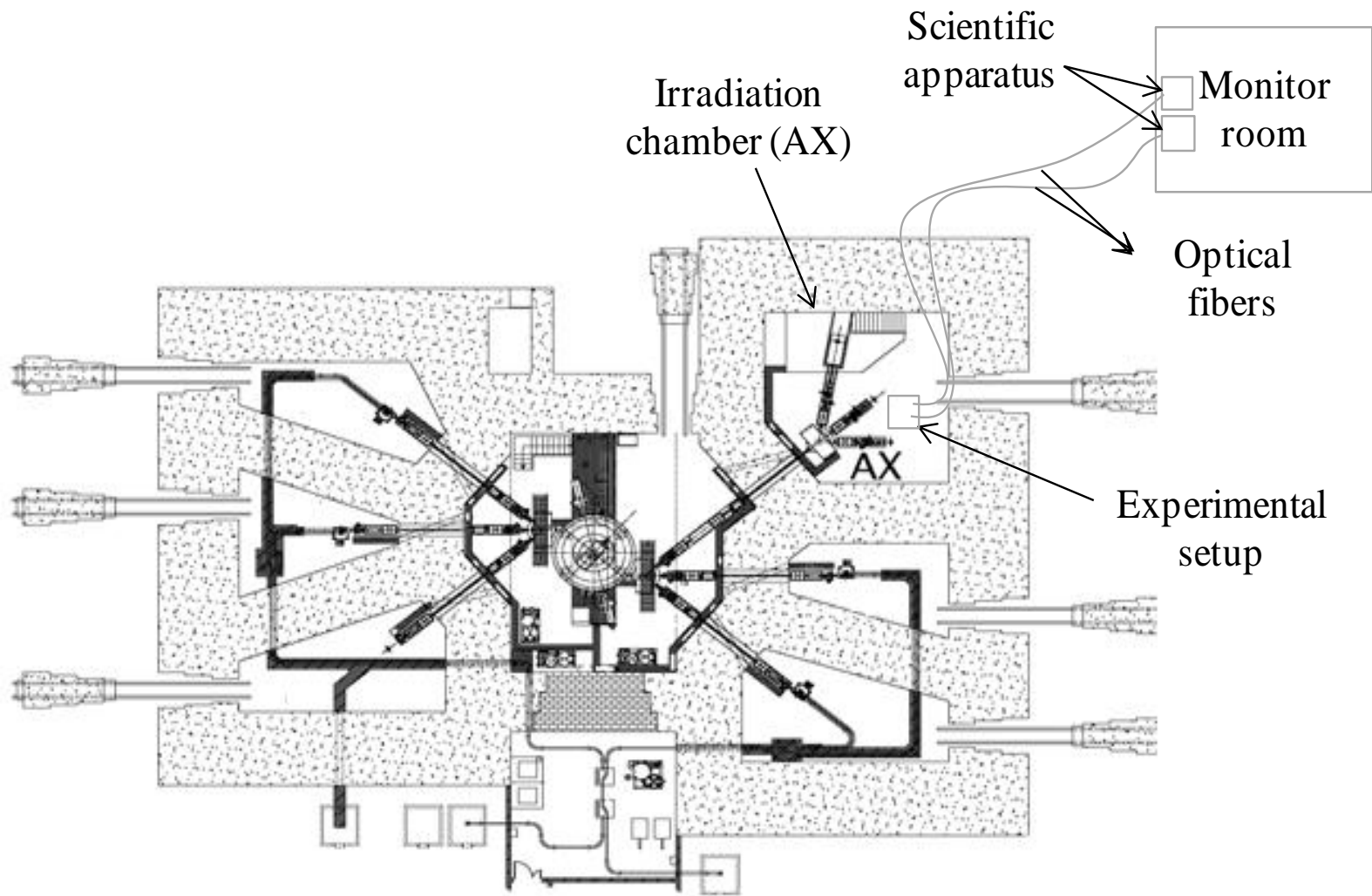
ANDRA



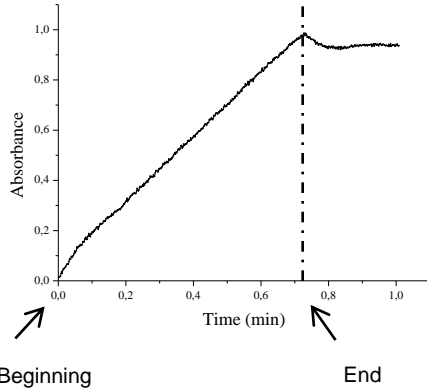
Consortium NEEDS

CEA





Projet : Dosimétrie Fricke



Moyens Humains : 1 Postdoc

Systèmes : Solutions de Super Fricke

Sujet : Etude *in situ* de l'oxydation $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

Conditions d'Irradiation : Faisceau ${}^4\text{He}^{2+}$ continu produit par le cyclotron ARRONAX

Détection : Spectrophotométrie UV-VIS In situ

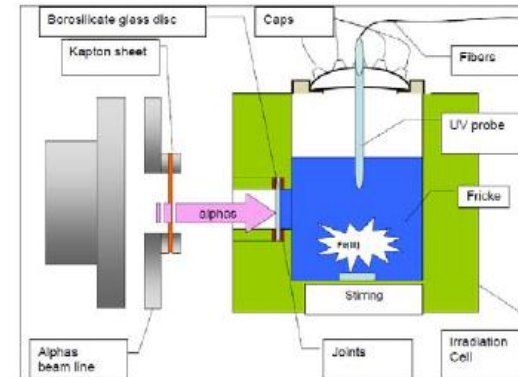
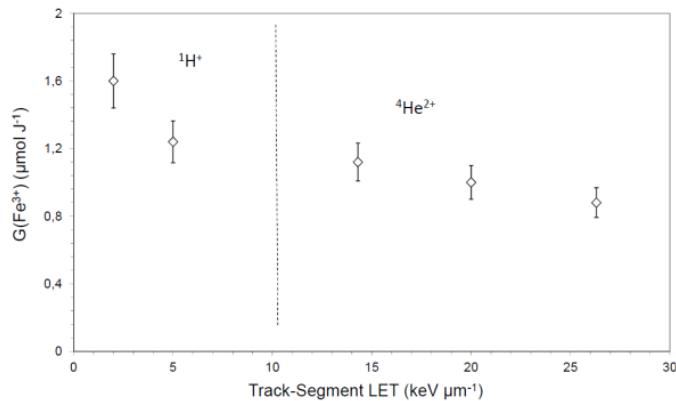
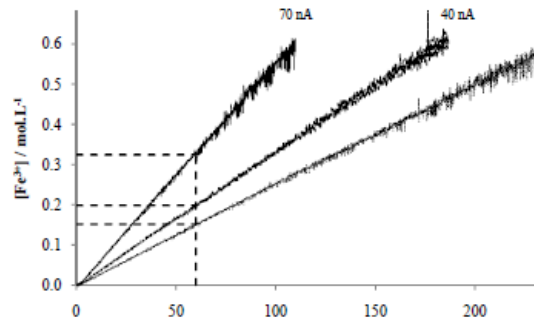
Objectifs :

Dosimétrie In situ sous rayonnement

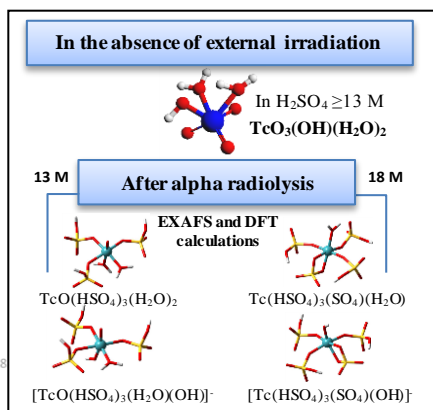
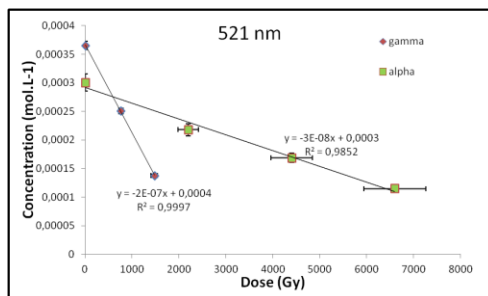
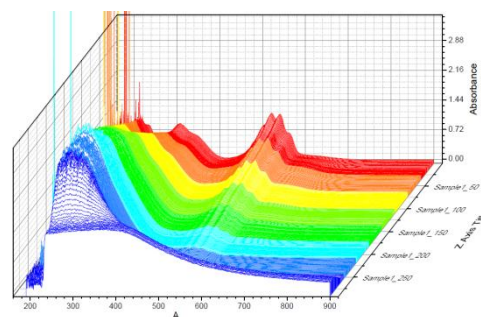
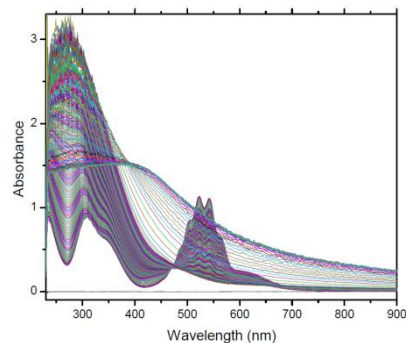
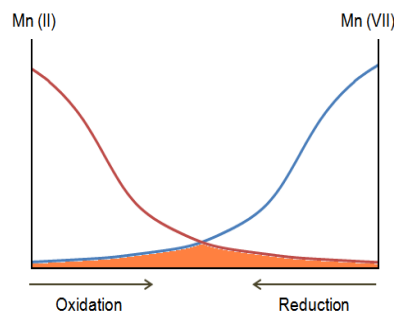
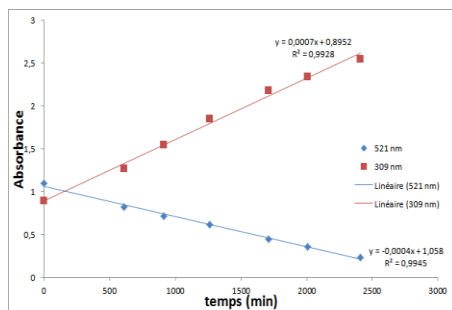
Détermination des $G(\text{Fe}^{3+})$

Publications :

- 1) C. Costa et al., Am. J. Anal.Chem., 3 (2012) 6-11.
- 2) A. Traboulsi et al., Analytical Chemistry, in submission (2014).



Projet : Spéciation de Radioléléments en Solution



Moyens Humains : 2 PhD.

Systemes : Spéciation du Tc et analogues (Mn, Re) sous irradiation en milieu acide et carbonate

Sujet : Etude *in situ* des réactions de réduction et/ou oxydation du Mn, Tc, Re sous irradiation

Conditions d'Irradiation : Faisceau $^4\text{He}^{2+}$ continu produit par le cyclotron ARRONAX + radiolyse γ

Détection : Spectrophotométrie UV-VIS In situ

Objectifs :

Comprendre le comportement sous faisceau des radioéléments

Publications :

1. Denden et al., Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, (2012) 1-7.
2. I. Denden et al J. Phys. Chem. A, 118 (2014) 1568-1575.
3. I. Denden, La chimie du Tc en milieux très acides, effet des rayonnements alpha et gamma in: Ph.D., Université de Nantes, Nantes, 2013.
4. M. Ghalei, Reduction of Mn, Tc, Re species in highly concentrated carbonate media by electrochemistry and radiolysis, in: Ph.D., Université de Nantes, Nantes, started in 2012.

Coll. P-L.Solari



Coll. J.Roques

Coll. M.Mostafavi



Poster M.Ghalei



Moyens Humains : 1 Doctorant + 1 Postdoc

Systèmes : Gaz produits par la radiolyse de l'Eau Ultrapure (en particulier H₂)

Sujet : Etudes de l'effet des rayonnements ionisants sur l'eau : Rendements radiolytiques de l'hydrogène moléculaire (Effet de TEL)

Conditions d'Irradiation : Faisceau ⁴He²⁺ continu produit par le cyclotron ARRONAX + Irradiation γ

Détection : μ -GC dans cellule d'irradiation

Objectifs :

Etude de l'effet de TEL (moyen ou quasiconstant) sur g(H₂)

Comparaison avec les simulations Monte-Carlo

Etudes complémentaires sur les systèmes solides/solution (TiO₂, UO₂)

Publications :

- 1) Essehli, et al., Int J of Hydrogen Energy, 36 (2011) 14342-14348.
- 2) Crumière, et al., Radiat. Phys. Chem., 82 (2013) 74-79.
- 3) F. Crumière, in: Ph.D., Université de Nantes, Nantes, 2012.
- 4) F. Crumière et al., J. Phys.Chem A, in submission (2014).

Coll. V.Cobut

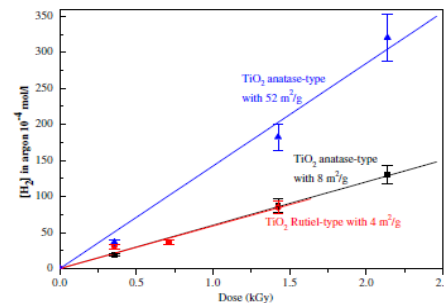
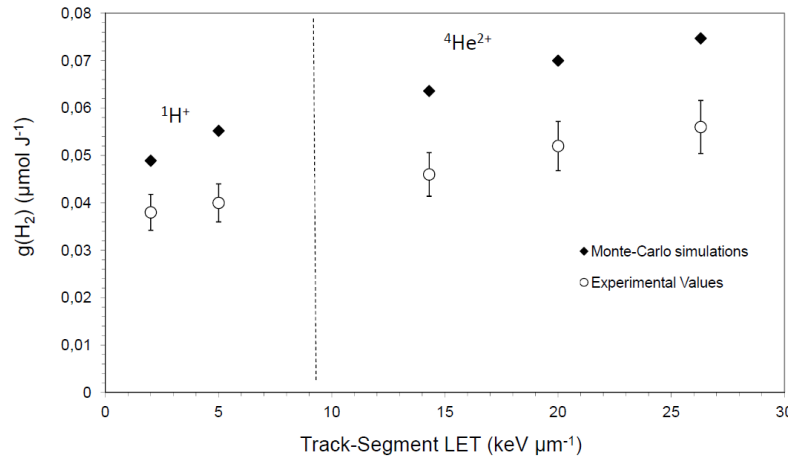
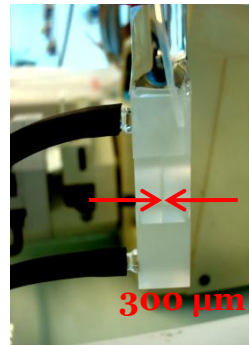
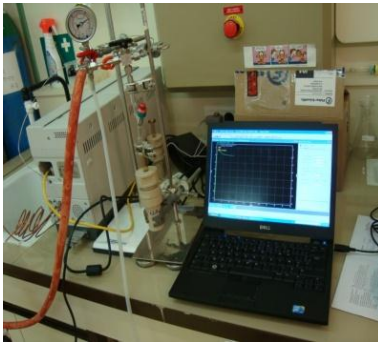
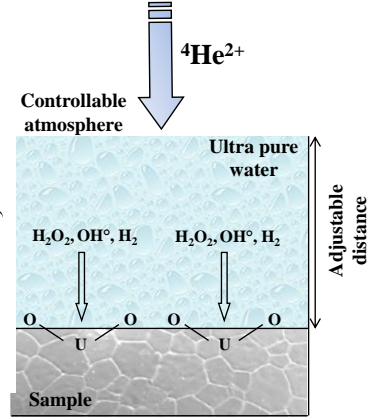
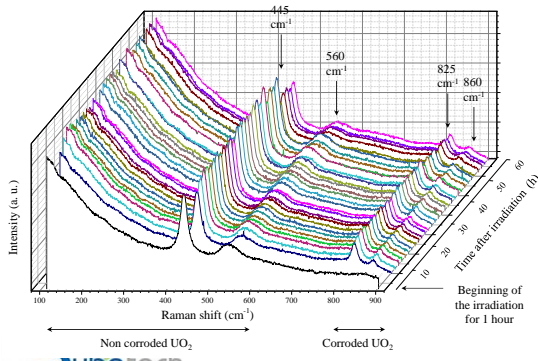
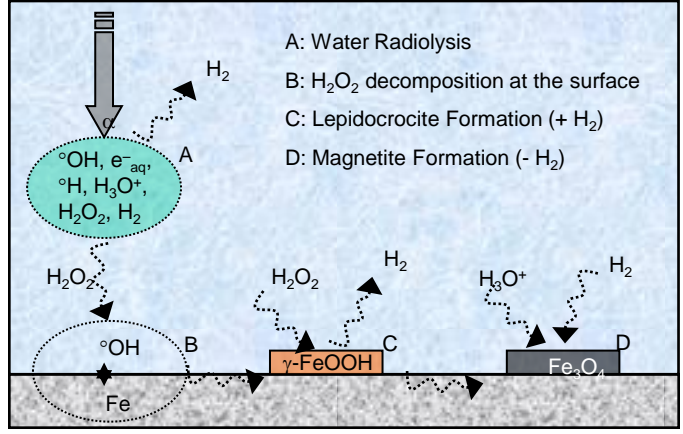
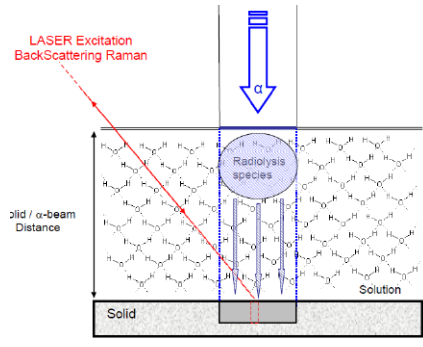
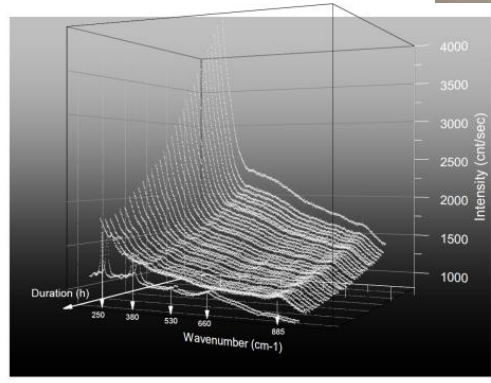


Fig. 7 – Dose dependence of H₂ formation upon He ions-radiolysis of water adsorbed on TiO₂ anatase and Rutile type with different specific surface areas.

Projet : Spéciation à l'interface sol/liq



Moyens Humains : 2 Postdocs

Systèmes : (UO₂ / Fe / Ti) + H₂O
 Atmosphère Contrôlée (Ar, Ar/H₂)

Sujet : Etude *in situ* de la corrosion radiolytique du solide sous faisceau

Conditions d'Irradiation : Faisceau ⁴He²⁺ continu produit par le cyclotron ARRONAX

Détection : Spectroscopie Raman In situ (caractérisation des phases secondaires et/ou Produits de corrosion)

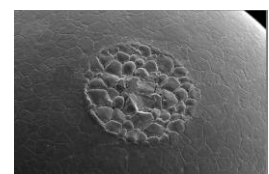
Lasers à 633/532 nm

Objectifs :
 Cinétique de formation/consommation
 Résolution temporelle (100 ns)
 Résolution spatiale (10 µm)

Publications :

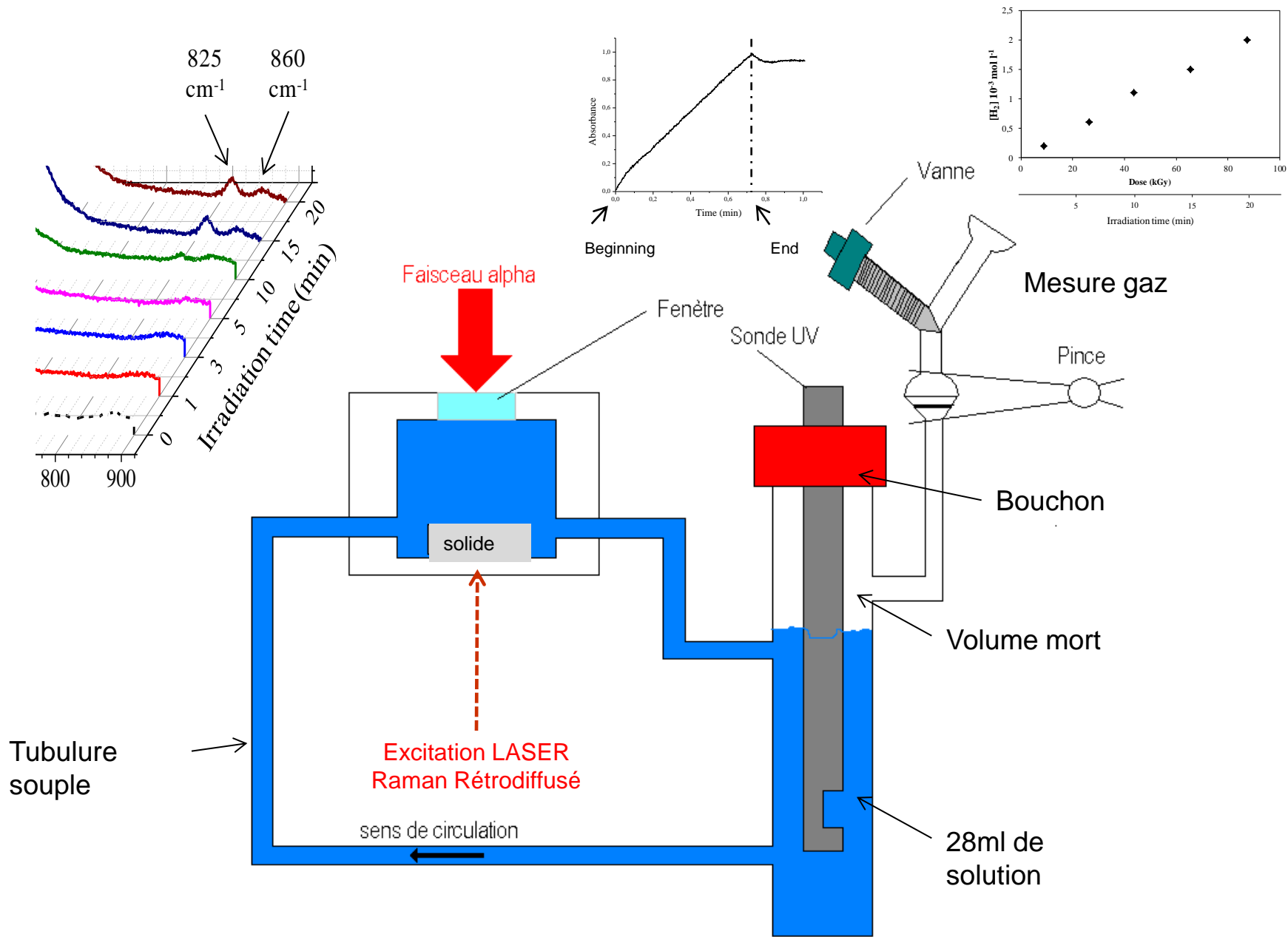
- 1) Vandendorre et al., J. Nucl. Mat., 433 (2013) 124-131.
- 2) Traboulsi, et al., J. Phys. Chem. C, 118 (2014) 1071-1080.
- 3) Traboulsi, et al. J, Analytical Chemistry, in submission (2014).

Coll. B.Humbert

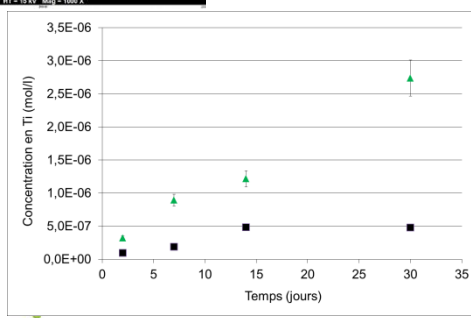
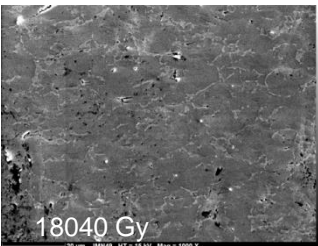
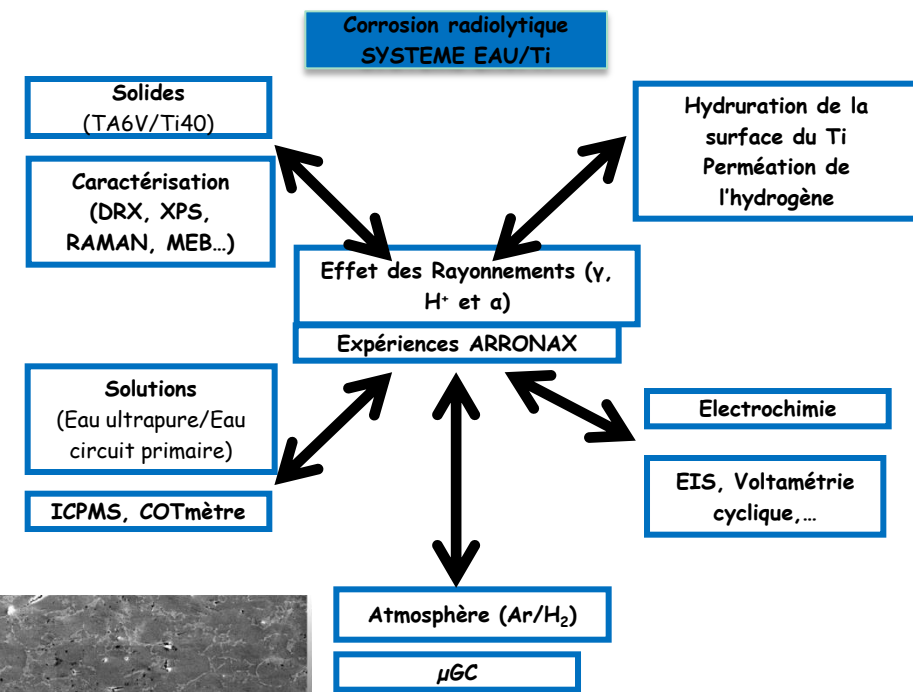


Système sous irradiation (Schéma)

10



TESAMI : Titane et Ses Alliages en Milieux Irradiants



Relâchement Ti

Moyens Humains : 1 Postdoc + 1 Master

Systèmes : (Ti + Alliages) + H₂O
Atmosphère Contrôlée (Ar, Ar/H₂)

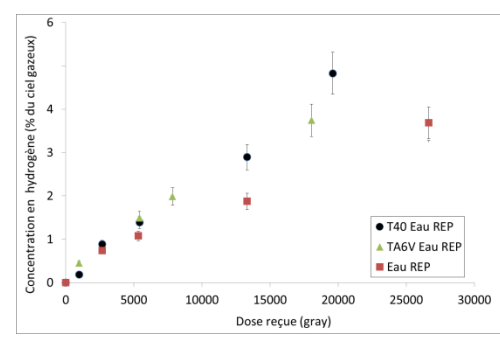
Sujet : Etude de la corrosion radiolytique du solide sous faisceau

Conditions d'Irradiation : Faisceau ⁴He²⁺ continu produit par le cyclotron ARRONAX

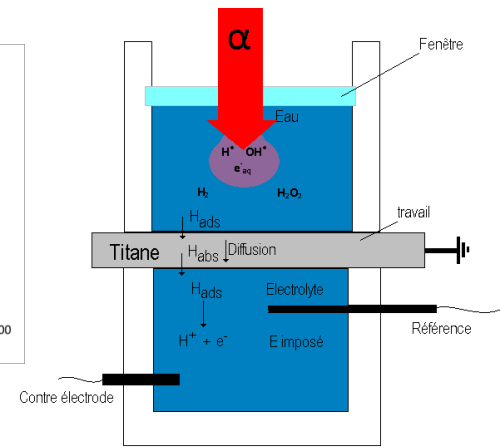
Détection : Spectroscopie Raman In situ (caractérisation des phases secondaires et/ou Produits de corrosion)

Lasers à 633/532 nm

Objectifs :
Mécanismes de corrosion du Ti sous faisceau
Rôle du H₂ radiolytique (Hydrure)

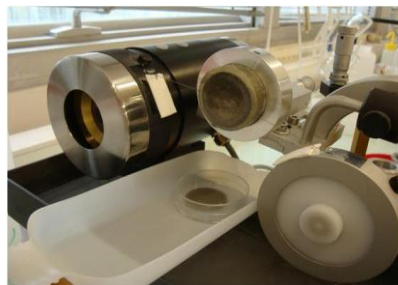


Production H₂



Projet : Effet des α/γ sur les pâtes cimentaires

| Constituants | % massique |
|--|------------|
| Clinker | 97 |
| C ₃ S | 68 |
| C ₂ S | 11,3 |
| C ₃ A | 0,6 |
| C ₄ AF | 14,6 |
| Filler | 3 |
| Régulateur de prise (gypse ou anhydrite) | 4 |
| Additifs (FeSO₄) | 0,3 |



Moyens Humains : 1 PhD.

Systèmes : Pâtes cimentaires

Sujet : Etude des propriétés physico-chimiques des phases cimentaires sous irradiation

Conditions d'Irradiation : Faisceau $^4\text{He}^{2+}$ continu produit par le cyclotron ARRONAX + radiolyse γ

Détection :

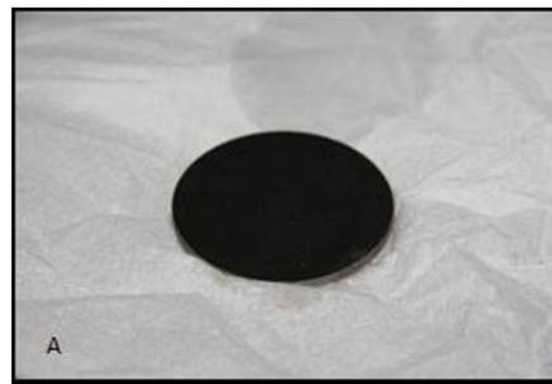
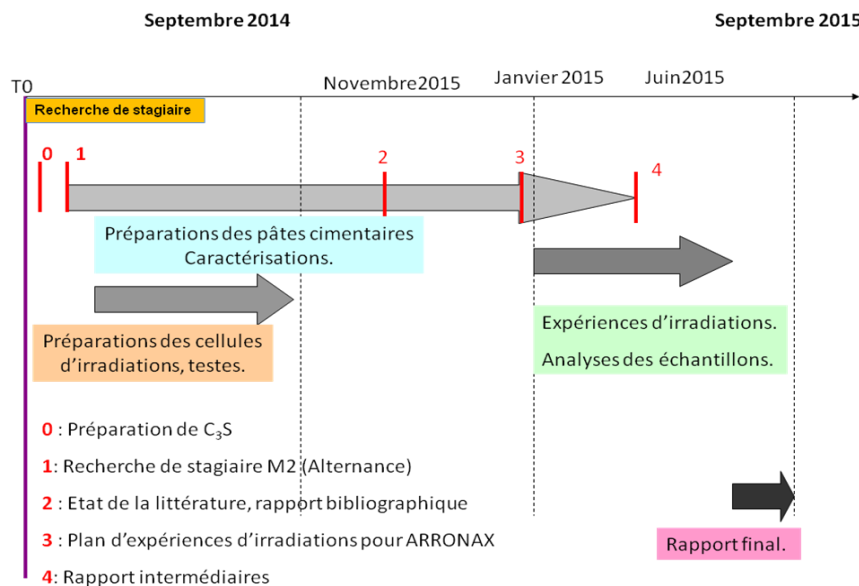
Caractérisation des phases secondaires par DRX, Raman, IR/ATR, XPS, MEB

Mesures des gaz (H₂, CO₂, CH₄)

Quantification en solution (ICP-MS)

Objectifs :

Tenues des pâtes cimentaires sous irradiation α/γ



Projet : Radiolyse γ dans le stockage des déchets

Projet : Radiolyse γ dans le stockage des déchets



Moyens Humains : 2 PostDocs

Systèmes : Phase Argileuse, Acier des Colis

Sujet : Etude des propriétés physico-chimiques des phases argileuses et aciers sous irradiation γ

Conditions d'Irradiation : radiolyse γ par Irradiateur installé à ARRONAX

Détection :

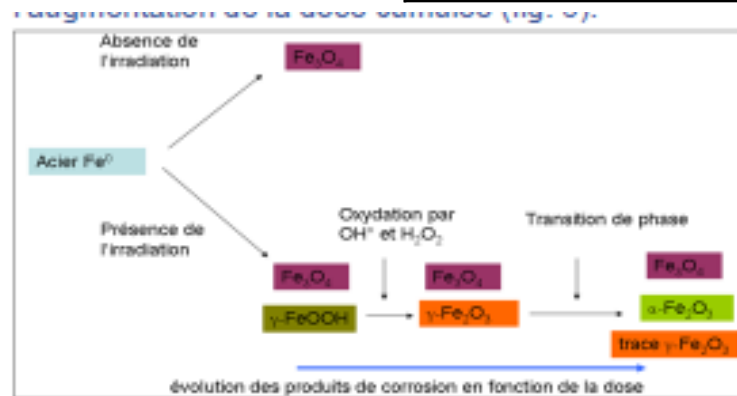
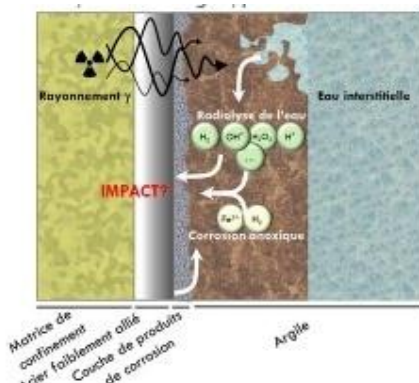
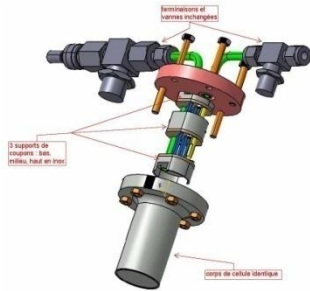
Caractérisation des phases secondaires par DRX, Raman, IR/ATR, XPS, MEB

Mesures des gaz (H_2 , CO_2 , CH_4)

Quantification en solution (ICP-MS)

Objectifs :

Tenues du colis de stockage des Déchets sous irradiation γ

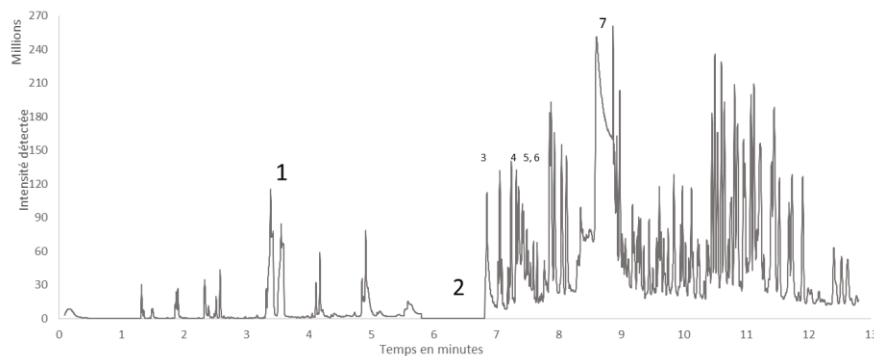
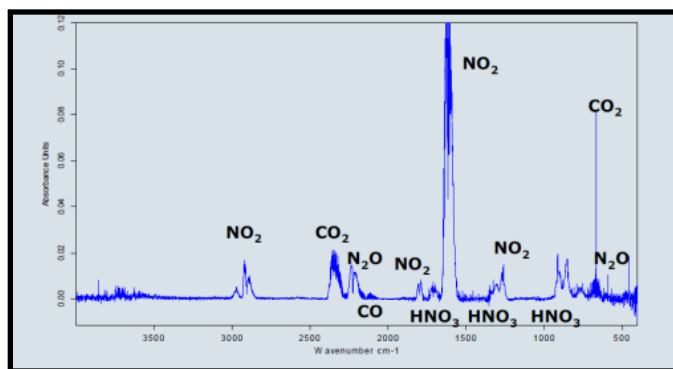


Coll. C.Martin



Projet : Radiolyse α dans le Cycle du combustible

Projet: Radiolyse α dans le cycle du combustible



Moyens Humains : 2 Doctorants + 1 Master

Systèmes : Gaz (C_xH_y , NO_x) issus de la radiolyse de Solutions Organiques

Sujet : Impact de la radiolyse α sur le comportement redox des actinides en solutions aqueuse et organique

Conditions d'Irradiation : Faisceau $^4He^{2+}$ continu produit par le cyclotron ARRONAX + Irradiation γ

Détection : Spectroscopie IR des gaz azotés

Objectifs :

Etude du comportement des substituants au nitrate d'hydrazinium et/ou de l'acide nitrique sous rayonnement

Dégradation radiolytique de ces composés

Publications :

- 1) A. Costagliola, Impact de la radiolyse α des substituants potentiels au nitrate d'hydrazinium sur le comportement redox des actinides en solutions aqueuse et organique, in: Ph.D., Université de Nantes, Nantes, started in 2012.
- 2) G. Garaix, L. Venault, A. Costagliola, J. Maurin, M. Guigue, R. Omnee, G. Blain, J. Vandendorre, M. Fattahi, N. Vigier, P. Moisy, Alpha radiolysis of nitric acid and sodium nitrate with $^4He^{2+}$ beam of 13.5MeV energy, Radiat. Phys. Chem.

Coll. L.Venault, Ph.Moisy

