

## Autoradiolyse de l'eau tritiée adsorbée sur zéolithes

Si les irradiations externes apportent des indications qualitatives sur les phénomènes susceptibles de se produire lors de la radiolyse, seul un suivi de la radiolyse dans des systèmes zéolithes 4A / eau tritiée permet d'obtenir des données quantitatives applicables aux colis réels.

### 2.1. Présentation du montage et du mode opératoire

#### a. Montage

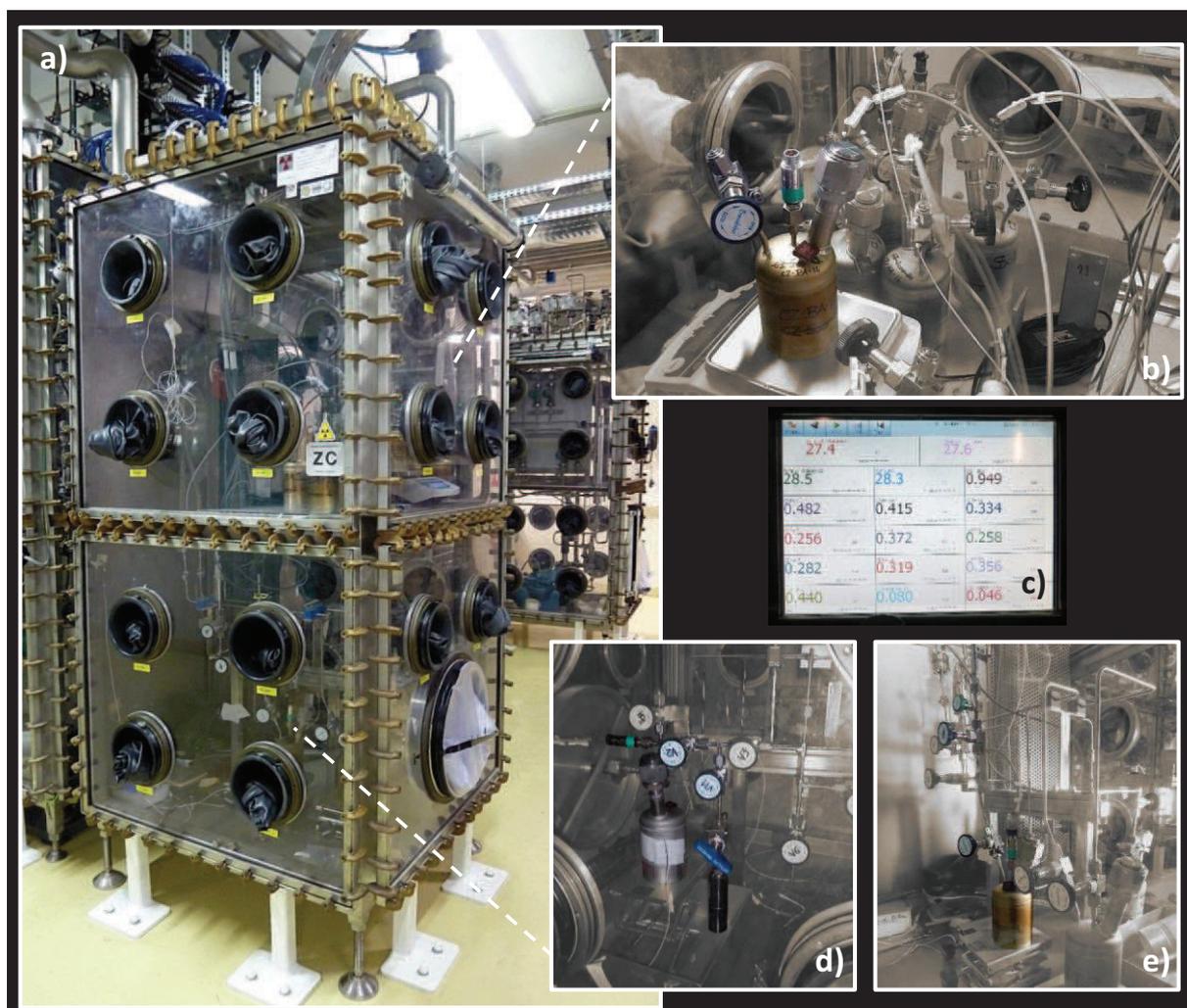
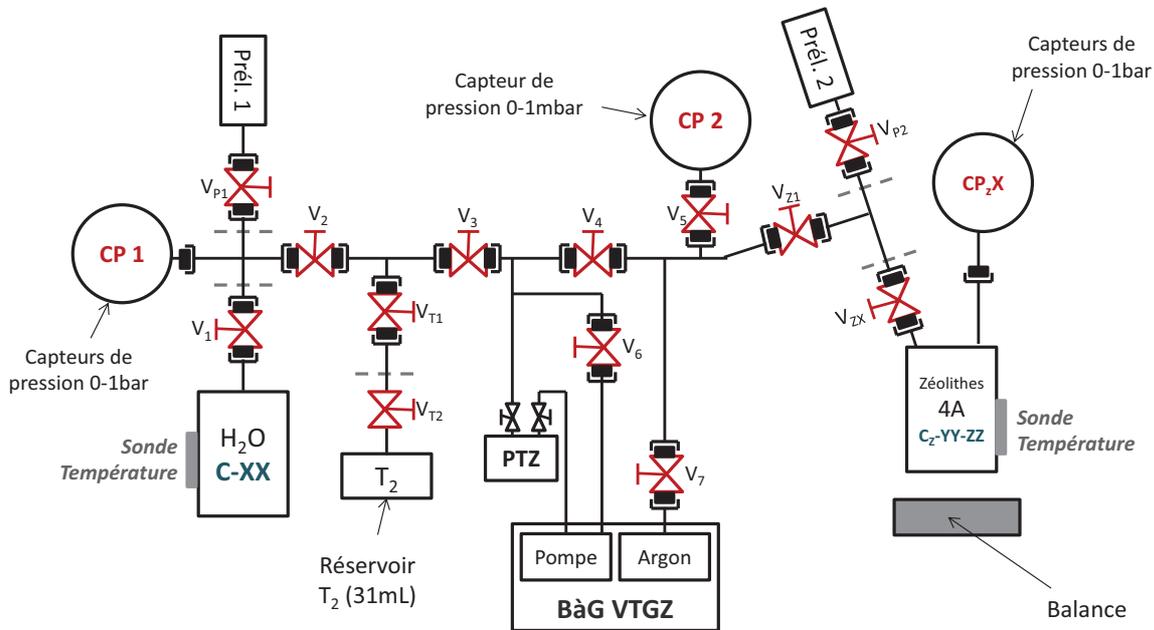


Figure II-1 : Suivi de l'autoradiolyse de l'eau tritiée adsorbée dans des zéolithes 4A, photographie des manipulations. a) Boîte à Gants d'implantation des manipulations, b) Pesée d'un réservoir entreposé en partie haute de la boîte à gants, c) Affichage et enregistrement de la pression dans les réservoirs et à différents points du montage, ainsi que de la température, d) Synthèse d'eau tritiée par échange isotopique, e) Prélèvement dans le ciel gazeux d'un système eau/zéolithes

Nous avons développé et mis en place, au sein du Laboratoire AER du CEA de Valduc, un montage destiné à réaliser l'étude de l'autoradiolyse de l'eau tritiée adsorbée sur zéolithes (Figure II-1 et

Figure II-2). Sa mise en place a fait l'objet d'une analyse complète des risques pouvant être associés aux différentes étapes du protocole expérimental. Ce montage a été pensé de manière à répondre aux besoins du suivi de la radiolyse *in-situ* / en situation d'entreposage tout en prenant en compte les contraintes liées aux manipulations en milieu nucléaire. Le schéma est représenté en respectant les règles de perspective isométrique en annexe 2.



**Prél. 1 et Prél. 2** : éprouvettes de prélèvement  
**V<sub>P1</sub>, V<sub>P2</sub>** : Vannes des éprouvettes de prélèvements  
**PTZ** : Tamis zéolithique (adsorption de l'eau résiduelle dans le montage)  
**V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub>, V<sub>3</sub>, V<sub>4</sub>, V<sub>5</sub>, V<sub>6</sub>, V<sub>7</sub>, V<sub>Z1</sub>** : Vannes montage  
**V<sub>T1</sub>, V<sub>T2</sub>** : Vannes de régulation utilisées pour l'introduction de T<sub>2</sub>  
**CP 1, CP 2** : Capteurs de pression montage (différentes précisions)

**C-XX** : Réservoirs d'eau (deux réservoirs interchangeables)  
**CZ-YY-ZZ** : Réservoirs de zéolithes (onze réservoirs interchangeables)  
**V<sub>ZX</sub>** : Vannes associées à chaque réservoir de zéolithes  
**CP<sub>ZX</sub>** : Capteurs de pression associés à chaque réservoir de zéolithes  
**V<sub>ZX</sub>** : Vannes associées à chaque réservoir de zéolithes

Figure II-2 : Schéma du montage développé pour l'étude de l'autoradiolyse de l'eau tritiée adsorbée sur zéolithes 4A, avec localisation et numérotation des vannes, des réservoirs, des capteurs et repérage des zones de connexion/déconnexion (en pointillés).

Le pouvoir contaminant de l'eau tritiée étant plus important que celui des gaz T<sub>2</sub> et HT [16], nous avons d'abord mis au point un protocole expérimental permettant d'éviter sa manipulation. La synthèse d'eau tritiée est réalisée au sein même du montage à partir d'eau non tritiée, qui n'est donc pas contaminante au moment où elle est manipulée. Lorsque cette eau est enrichie en tritium, elle est mobilisée dans le montage en utilisant le système des vannes que nous avons mis au point. Ainsi le risque de contact entre un opérateur et l'eau tritiée est minimisé, à la fois par le dispositif expérimental en lui-même et par son implantation en boîte à gants.

Par ailleurs, nous avons cherché à limiter l'élévation de température au moment de l'adsorption d'eau sur les zéolithes, fortement exothermique. Nous avons opté pour une adsorption d'eau à l'état de

vapeur, qui limite l'élévation de température et évite la mobilisation d'eau tritiée liquide, plus contaminante en cas de contact, que la vapeur d'eau tritiée.

L'utilisation d'acier inoxydable 316L est préconisée en milieu nucléaire pour la manipulation de matière radioactive. Nous avons donc choisi cet acier pour la conception de notre dispositif. Le positionnement des différents éléments de montage a été optimisé pour limiter les volumes morts, en vue de réduire les pertes de matières et les quantités de tritium mises en œuvre.

De l'eau pure initialement non tritiée est introduite dans deux capacités C-XX, où XX désigne l'activité volumique finale en tritium (« BA » pour Basse Activité, « HA » pour Haute Activité). L'eau est alors mise au contact de ditritium gazeux ( $T_2$ ), qui est introduit dans la phase gazeuse des réservoirs d'eau C-XX par détente (Figure II-1d et Figure II-2, ouverture des vannes  $VT_2$ ,  $VT_1$ ,  $V_2$ ,  $V_1$ ). La phase gazeuse s'appauvrit en tritium au cours du temps au profit de la phase liquide, dont l'activité volumique en tritium augmente. Des prélèvements et des analyses de gaz sont réalisés régulièrement dans les deux réservoirs C-XX, par détente du ciel gazeux dans une éprouvette d'analyse (« Prél 1 » sur la Figure II-2). La quantité de tritium dans l'eau correspond à la quantité de tritium perdue dans la phase gazeuse. La composition du gaz dans chacun des réservoirs permet de calculer l'activité volumique de l'eau. Lorsque celle-ci atteint la valeur souhaitée, l'échange isotopique est interrompu. Pour arrêter l'enrichissement de l'eau en atomes de tritium, le gaz contenu dans le réservoir d'eau est éliminé grâce à plusieurs détentes. Lorsque celui-ci est essentiellement composé de vapeur d'eau, la pression après détente diminue, puis reprend sa valeur initiale, égale à la pression de vapeur saturante de l'eau à la température de la boîte à gants.

Les zéolithes préalablement déshydratées, contenues dans les réservoirs  $C_Z$ -YY-ZZ (où YY désigne l'activité de l'eau qui sera chargée et ZZ le taux de chargement visé) sont exposées à la vapeur d'eau détendue dans les lignes du montage (ouverture des vannes  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$ ,  $V_4$ ,  $VZ_1$ ,  $VZ_X$ ). Le taux de chargement dépend du temps d'exposition, qui est utilisé pour maîtriser la quantité d'eau adsorbée. Celle-ci est vérifiée par pesée (Figure II-1, b). Les systèmes restent ensuite entreposés en boîte à gants. Des analyses de gaz sont réalisées régulièrement pour suivre durant près de quinze mois, la nature et la quantité des gaz dégagés, pour chacun des taux de chargement impliqués.

### Caractéristiques des réservoirs

Deux types de réservoirs sont utilisés : les réservoirs C-XX, contenant l'eau à adsorber et les réservoirs  $C_Z$ -YY-ZZ contenant les zéolithes. Ce sont des réservoirs en acier inoxydable 316L, équipés de piquages (Figure II-3).

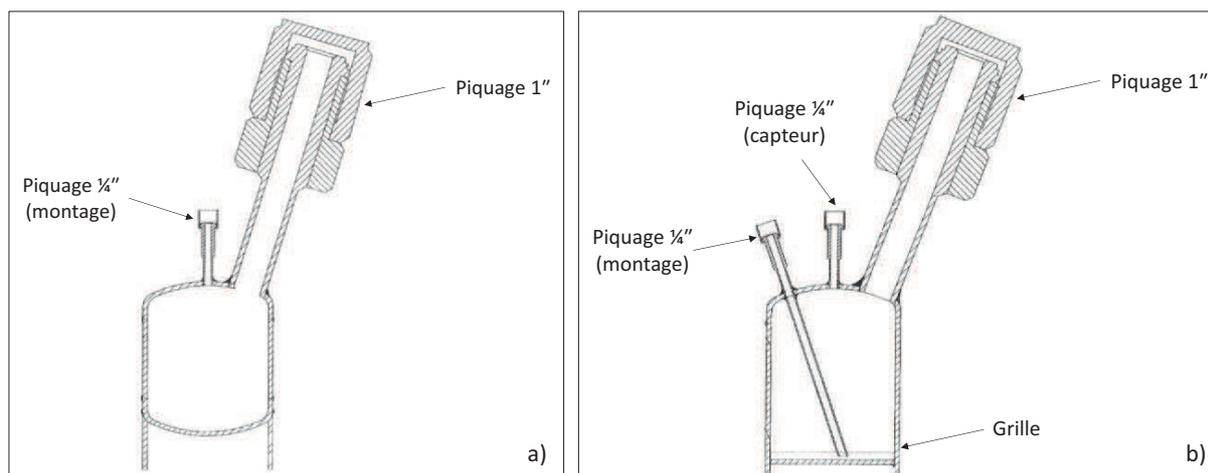


Figure II-3 : Dessins techniques légendés des réservoirs a) C-XX (C-BA et C-HA), réservoirs d'eau b) Cz-YY-ZZ (Cz-BA-4, Cz-BA-7...), réservoirs de zéolithes

### c. Capteurs

L'utilisation d'un enregistreur analogique 20 voies permet de suivre et d'enregistrer les pressions et températures à différents endroits du montage (Figure II-1 c et Figure II-2), durant les phases de manipulation, ainsi que durant la phase de suivi de la radiolyse.

#### ***Capteurs de pression***

Le montage est équipé de deux capteurs de pression fixes, de précisions différentes. Le capteur CP<sub>1</sub>, fonctionne sur une gamme de pression de 0 à 1 bar. Le second, CP<sub>2</sub>, fonctionne sur une gamme de pression de 0 à 1 mbar. Il permet de suivre avec précision la remontée de pression éventuelle et de juger de l'étanchéité après le raccordement des différents éléments amovibles (réservoirs, éprouvettes).

Un capteur 0 – 1 bar est par ailleurs raccordé durant toute la durée des manipulations à chacun des réservoirs de zéolithes, permettant d'enregistrer la pression, durant les phases de radiolyse, sans manipulation.

#### ***Sondes de température***

Quatre sondes de température sont incluses au montage et la température est enregistrée en différents points de la boîte à gants, en particulier parce qu'elle est susceptible de faire varier les pressions dans les différents réservoirs. La température sur le flanc du réservoir d'eau ainsi que sur le flanc du réservoir de zéolithes est suivie au cours des phases d'adsorption, offrant une visibilité sur l'adsorption exothermique de l'eau dans les zéolithes d'une part et le refroidissement de l'eau due la vaporisation d'autre part. (Ces deux dernières apparaissent sur la Figure II-2 et le suivi de la température durant le chargement en eau est représenté sur la Figure II-5, page 85). Une quatrième sonde est fixée sur le flanc

du réservoir CZ-HA-Sat, susceptible de produire les plus grandes quantités de gaz. Cette sonde permet de relever un éventuel échauffement au cours de la radiolyse s'il est significatif.

d. Conditions expérimentales

*Taux de chargement*

Afin de déterminer la possible influence du taux de chargement des zéolithes sur les rendements de radiolyse, nous avons fixé cinq taux de chargement en eau, destinés à couvrir toute la gamme de remplissage des zéolithes 4A, tout en offrant des points de comparaison avec les taux de chargement appliqués pour les irradiations externes. Nous avons en particulier choisi de charger un échantillon de zéolithes à 4 %, taux de remplissage correspondant au remplissage des cages  $\beta$  et un échantillon à 19 % environ, correspondant à la saturation des zéolithes. Trois taux de chargement en eau intermédiaires ont été fixés à 7, 11 et 14 %.

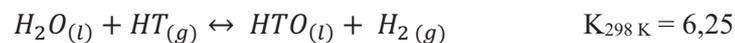
*Activités*

Nous avons souhaité mettre en œuvre deux activités volumiques différentes, pour juger qualitativement de l'influence de ce paramètre. Ces deux activités ont été fixées de manière à être représentatives des taux de chargement en situation d'exploitation, sans dépasser l'activité maximale autorisée dans la boîte à gants. Les activités à atteindre ont été fixées à 750 et 1500 Ci.L<sup>-1</sup>, suffisantes pour obtenir des résultats potentiellement interprétables à l'échelle d'une année et suffisamment différentes l'une de l'autre pour mettre en évidence d'éventuelles différences liées à l'activité volumique de l'eau adsorbée.

## 2.2. Synthèse d'eau tritiée chimiquement pure

Nous nous sommes intéressés au cas idéal de l'eau ne contenant aucune impureté. Ne disposant pas d'eau tritiée chimiquement pure, nous l'avons synthétisée. La synthèse d'eau tritiée chimiquement pure, peut être réalisée grâce à plusieurs méthodes différentes : la purification, l'oxydation, l'échange isotopique. Nous avons choisi de produire de l'eau tritiée par échange isotopique, méthode la plus simple et la plus sûre dans sa mise en œuvre. De plus, il s'agit d'une méthode qui a été éprouvée dans des conditions similaires [5].

L'échange isotopique consiste à échanger du ditritium gazeux avec de l'eau liquide initialement non tritiée, selon les équilibres suivants [17] :



De l'eau pure non tritiée est introduite dans chacun des deux réservoirs C-XX, dont le volume a préalablement été mesuré par détentes d'hélium. La quantité d'eau est calculée pour correspondre avec une marge de sécurité, au minimum nécessaire pour le chargement des zéolithes. 300,02 g d'eau sont introduits dans le réservoir Haute Activité (HA). 250,97 g sont introduits dans le réservoir d'eau dite Basse Activité (BA). Chacun de ces réservoirs est placé sous pression réduite (50 mbar) par de multiples détentes visant à limiter la proportion d'air initialement présente dans le réservoir. Nous cherchons en particulier à éliminer le dioxygène de l'air, susceptible de jouer un rôle actif lors de la radiolyse de l'eau [18].

Du tritium gazeux T<sub>2</sub>, pur à environ 90 % (environ 5 % de N<sub>2</sub>, 2 % de <sup>3</sup>He, 1 % de O<sub>2</sub>, 1 % de DT, 1 % de HT, voir annexe 4), est introduit par détente dans chacun des réservoirs, jusqu'à atteindre une pression de l'ordre de 700 à 800 mbar. Des prélèvements sont réalisés régulièrement dans le ciel gazeux des réservoirs, à l'aide d'une éprouvette en acier inoxydable 316L de volume libre 10 cm<sup>3</sup>. L'analyse par spectrométrie de masse haute résolution, réalisée à chaque prélèvement, nous indique la quantité de tritium perdue en phase gazeuse. Nous la considérons identique à la quantité de tritium présente dans l'eau sous forme HTO. Les quantités de tritium perdues du fait des prélèvements sont déduites. La perte de tritium par décroissance radioactive est en revanche négligée. Un prélèvement de référence est réalisé une heure après introduction du tritium T<sub>2</sub>. Le temps d'attente observé permet une homogénéisation du système et un prélèvement représentatif de l'ensemble de la phase gazeuse.

a. Calcul de l'activité volumique atteinte dans chacun des réservoirs

La composition gazeuse est obtenue par spectrométrie de masse haute résolution (Tableau II-1). Elle est donnée en pourcentages volumiques, ou pourcentages molaires, si l'on considère que le volume molaire est identique pour tous les gaz suivis : H<sub>2</sub> et ses différentes formes isotopiques, <sup>3</sup>He, <sup>4</sup>He, N<sub>2</sub> (qui ne peut pas être distingué de CO), O<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CT<sub>4</sub>. La spectrométrie de masse haute résolution permet de distinguer et de quantifier les différentes formes isotopiques du dihydrogène. La quantité de matière totale en phase gazeuse est calculée en retranchant la pression correspondant à la vapeur d'eau, puisque celle-ci est adsorbée dans la ligne d'analyse, avant arrivée à la chambre d'ionisation (8). La pression de vapeur d'eau, d'après le Handbook of Chemistry [19], ne dépend que de la température et peut être calculée à partir de la température relevée sur le flanc du réservoir d'eau (7).

$$P_{HTO\ vap} = 1013,25 \cdot e^{\left[\frac{-5219,85}{T} + 14,288\right]} \quad (7)$$

$$n_{totale\ sans\ H2O} = \frac{(P_{tue} - P_{HTO\ vap}) \cdot V_{libre} \cdot 100}{R \cdot T} = \frac{\left(P_{tue} - 1013,25 \cdot e^{\left[\frac{-5219,85}{T} + 14,288\right]}\right) \cdot V_{libre} \cdot 100}{R \cdot T} \quad (8)$$

Avec :

$P_{HTO\ vap}$  : la pression de vapeur saturante de l'eau, à une température donnée (en mbar)

T : la température de l'eau (en K)

$n_{totale\ sans\ H_2O}$  : la quantité de matière totale, vapeur d'eau déduite, dans le ciel gazeux des réservoirs d'eau (mol)

$P_{lue}$  : la pression totale qui est relevée dans les réservoirs d'eau au cours de l'échange isotopique (mbar)

$V_{libre}$  : le volume accessible aux gaz dans les réservoirs d'eau (m<sup>3</sup>)

R : la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

	RESERVOIR CZ-BA			
	1 heure (référence)		21 jours	
	% volume	n (mol)	% volume	n (mol)
H <sub>2</sub>	0,03	2,10.10 <sup>-6</sup>	14,60	1,10.10 <sup>-3</sup>
T <sub>2</sub>	90,87	6,36.10 <sup>-3</sup>	39,04	2,94.10 <sup>-3</sup>
HT	0,56	3,92.10 <sup>-5</sup>	38,89	2,93.10 <sup>-3</sup>
$\sum n_T$ (phase vapeur)		1,53.10 <sup>-2</sup>		8,82.10 <sup>-3</sup>
$\sum n_T$ (phase liquide)		0		6,37.10 <sup>-3</sup>
Activité volumique eau		0		<b>737 Ci.L<sup>-1</sup></b>

	RESERVOIR CZ-HA							
	1 <sup>er</sup> échange				2 <sup>ème</sup> échange			
	1 heure (référence)		55 jours		1 heure (référence)		38 jours (total 93)	
	% volume	n (mol)	% volume	n (mol)	% volume	n (mol)	% volume	n (mol)
H <sub>2</sub>	0,04	2,74.10 <sup>-6</sup>	37,77	2,38.10 <sup>-3</sup>	0,24	1,99.10 <sup>-5</sup>	31,83	2,51.10 <sup>-3</sup>
T <sub>2</sub>	91,49	6,28.10 <sup>-3</sup>	15,53	9,80.10 <sup>-3</sup>	88,27	7,31.10 <sup>-3</sup>	20,52	1,62.10 <sup>-3</sup>
HT	0,54	3,70.10 <sup>-5</sup>	39,44	2,49.10 <sup>-3</sup>	6,68	5,53.10 <sup>-4</sup>	41,56	3,28.10 <sup>-3</sup>
$\sum n_T$ (phase vapeur)		1,26.10 <sup>-2</sup>		4,46.10 <sup>-3</sup>		1,52.10 <sup>-2</sup>		6,53.10 <sup>-3</sup>
$\sum n_T$ (phase liquide)		0		8,10.10 <sup>-3</sup>		8,10.10 <sup>-3</sup>		1,66.10 <sup>-2</sup>
Activité volumique eau		0		<b>784 Ci.L<sup>-1</sup></b>		<b>784 Ci.L<sup>-1</sup></b>		<b>1619 Ci.L<sup>-1</sup></b>

Tableau II-1 : Suivi des échanges isotopiques au cours des synthèses d'eau tritiée BA et HA, proportions des trois gaz majoritaires

Lorsque l'activité déterminée à partir des résultats d'analyses de gaz atteint l'objectif fixé, l'échange isotopique est interrompu en éliminant la phase gazeuse par cinq à six détentés. Etant donnée la cinétique d'ordre 2 pressentie au regard de la littérature [5], [20], un ralentissement de l'échange isotopique est attendu. Aussi, pour accélérer l'échange isotopique « Haute Activité », la phase gazeuse est renouvelée après 55 jours, pour être enrichie en tritium  $T_2$ . Les résultats des analyses initiales et finales, utilisées pour calculer l'activité volumique de l'eau dans les deux réservoirs de synthèse C-BA et C-HA, sont donnés dans le Tableau II-1. La cinétique de l'échange isotopique est étudiée et un mécanisme est proposé dans l'annexe 3.

#### b. Caractérisation de l'eau synthétisée

L'activité volumique de l'eau synthétisée a été vérifiée par scintillation liquide. L'activité volumique mesurée est de  $879 \pm 87,9 \text{ Ci.L}^{-1}$  pour l'eau basse activité et  $1769 \pm 177 \text{ Ci.L}^{-1}$  pour l'eau haute activité. Les incertitudes de mesures viennent des nombreuses dilutions nécessaires pour éviter une saturation au moment de la mesure. Les activités calculées à partir des résultats d'analyses de gaz sont en relatif accord avec les activités mesurées.

A l'issue du chargement en eau des réservoirs de zéolithes, les traces d'une éventuelle pollution, qui aurait pu être engendrée par la corrosion des réservoirs ont été recherchées. Les analyses réalisées en ICP-AES n'ont pas mis en évidence d'ions métalliques en concentration significative. Ces résultats d'analyses indiquent une bonne résistance à la corrosion des réservoirs sur la durée des échanges isotopiques et du chargement en eau de l'ensemble des réservoirs, malgré l'activité relativement élevée de l'eau tritiée, directement au contact du réservoir.

### **2.3. Chargement des zéolithes : contrôle du taux de chargement**

#### a. Choix du mode de chargement

Avant d'être chargées en eau, les zéolithes ont été déshydratées. Un premier chauffage sous balayage d'argon, à  $450^\circ\text{C}$ , durant environ 7h, assuré par un cordon chauffant placé autour du réservoir de zéolithes, a permis de retirer la majeure partie de l'eau adsorbée. Une seconde journée de chauffage à  $450^\circ\text{C}$ , sous vide dynamique, est appliquée.

Un chargement des zéolithes se fondant sur la pression d'équilibre entre les zéolithes et l'eau, a d'abord été préconisé. Si les pressions d'équilibre à atteindre sont extrêmement faibles, l'utilisation de vannes micrométriques et d'un capteur de précision permet une connaissance et un contrôle suffisant de la pression au sein du montage. Toutefois, la présence de gaz de radiolyse ne permet pas de connaître avec suffisamment de précision la pression partielle en vapeur d'eau au moment du chargement. Aussi, le chargement par manométrie a été revu en faveur d'un chargement fondé sur le temps d'exposition de

la zéolithe activée à la vapeur d'eau, détendue dans le montage. Deux étalonnages ont été réalisés avec de l'eau non tritiée, destinés à connaître le comportement des zéolithes dans deux cas extrêmes (Figure II-4).

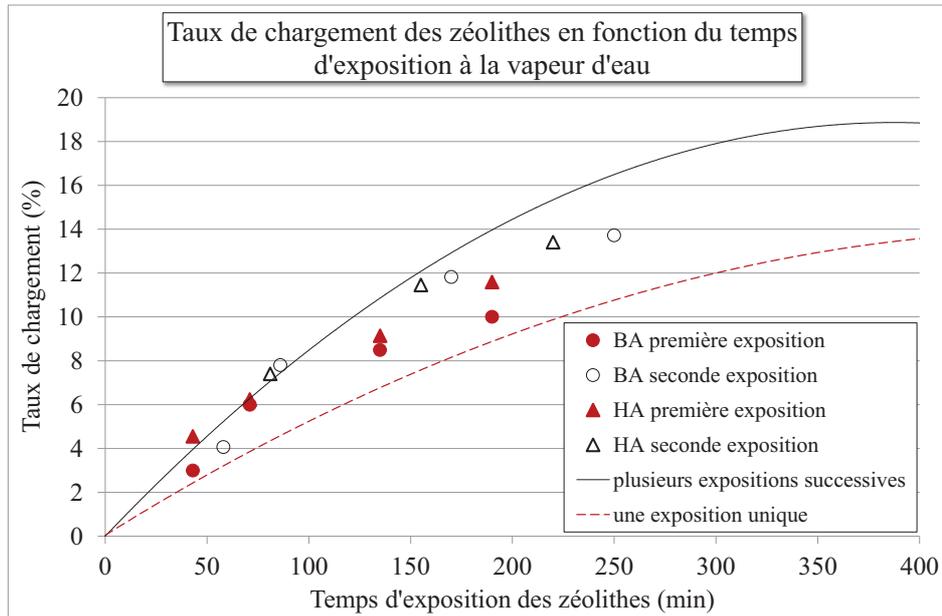


Figure II-4 : Taux de chargement des zéolithes en fonction du temps d'exposition à la vapeur d'eau détendue dans le montage et étalonnages utilisés (ligne continue, dans le cas d'un seul réservoir exposé à la vapeur d'eau durant des temps cumulés, en pointillés dans le cas de plusieurs réservoirs subissant uniquement une exposition à la vapeur d'eau)

Le premier étalonnage a été réalisé en exposant plusieurs fois un réservoir unique à la vapeur d'eau (ligne continue sur la Figure II-4). Le taux de chargement, déterminé par pesée, a été reporté en fonction du temps d'exposition cumulé. Ce mode opératoire implique un refroidissement des zéolithes, du fait de l'interruption de l'adsorption d'eau, qui favorise l'adsorption durant l'exposition suivante. Un deuxième étalonnage a donc été réalisé en exposant chaque fois un nouveau réservoir contenant des zéolithes activées, à la vapeur d'eau, durant un temps unique propre à chaque réservoir (en pointillés sur la Figure II-4). La vitesse de chargement se trouve alors significativement réduite puisque l'élévation de température, due à l'adsorption exothermique d'eau, limite l'adsorption.

A l'issue de ces deux étalonnages, le temps d'exposition nécessaire pour le chargement des zéolithes en eau tritiée, a été évalué. Le premier temps d'exposition a été déterminé à partir de l'étalonnage pour une exposition unique. Le temps d'ajustement a été déterminé à partir de la cinétique de chargement en plusieurs expositions d'un même réservoir.

#### b. Conditionnement des réservoirs et chargement des zéolithes en eau tritiée

Le volume libre dans chacun des réservoirs a été déterminé par dix détentes d'hélium, d'un volume connu, à une pression lue, vers les réservoirs. Une masse de  $238,2 \pm 0,5$  g de zéolithes, en équilibre

avec l'atmosphère ambiante, a été introduite dans chacun d'eux. Cette masse a été choisie de manière à introduire 200 g de zéolithes sèches, en sachant que le taux de chargement à saturation de nos échantillons est d'environ 19 % (indication fournisseur). Les zéolithes ont ensuite été activées. La différence de masse avant et après activation a permis de déterminer le taux de chargement initial des zéolithes et de vérifier qu'il correspondait au taux de chargement à saturation. Les zéolithes ont ensuite été introduites en Boîte à Gants (BàG) en Zone Réglementée (ZR), pour y être chargées en eau tritiée. La masse des réservoirs sous vide avant chargement en eau a été relevée et conservée comme masse de référence pour chacun des réservoirs.

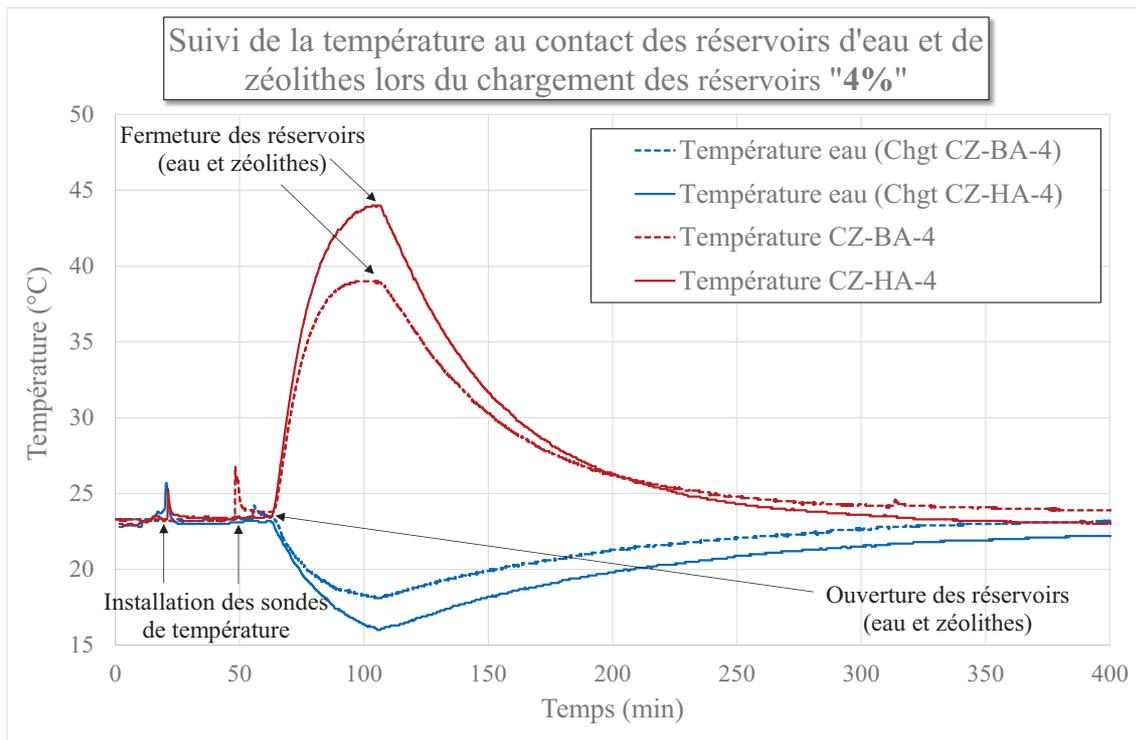


Figure II-5 : Suivi de la température sur le flanc des réservoirs d'eau et sur le flanc des réservoirs de zéolithes au cours du chargement en eau des réservoirs CZ-BA-4 (pointillés) et CZ-HA-4 (trait continu)

Le suivi de la température au contact des réservoirs d'eau et de zéolithes permet de suivre l'adsorption d'eau en temps réel (Figure II-5). La variation de température, initialement très rapide, connaît un ralentissement après une vingtaine de minutes, quel que soit le réservoir. Ce phénomène est vraisemblablement lié à une interaction eau/zéolithes dont la force diminue au fil du chargement en eau. L'élévation de température au contact du réservoir de zéolithes est alors compensée par le refroidissement au contact de l'air ambiant. Puis, lorsque l'adsorption d'eau est terminée ou interrompue (isolation des réservoirs d'eau et de zéolithes) la température diminue jusqu'à revenir à la température ambiante. La température au contact du réservoir d'eau présente un comportement opposé, mais synchrone, avec une

stabilisation de la température après une vingtaine de minutes également, marquant un ralentissement de l'adsorption, pour revenir ensuite à la température ambiante après interruption de l'adsorption.

Les sondes de température sont disposées sur les réservoirs au cours de leur chargement. Durant la phase de suivi de la radiolyse, seule la température au contact du réservoir présentant la plus haute activité en tritium (Cz-HA-Sat) est suivie. Celle-ci ne montre pas de variation significative au cours du temps. Le bilan du chargement en eau des zéolithes est donné dans le Tableau II-2. Le volume accessible aux gaz est calculé à partir du volume mesuré par détente d'hélium pour chaque réservoir vide. Le volume occupé par les zéolithes sèches est déduit ( $0,448 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  de zéolithes). Il est également déterminé par détentes d'hélium, pour un réservoir d'abord vide, puis contenant une masse donnée de zéolithes déshydratées. Nous nous sommes appuyés sur les volumes cristallographiques donnés dans la bibliographie et sur le taux de chargement pour estimer le volume occupé par l'eau.

Réservoir :	Activité de l'eau adsorbée ( $\text{Ci} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Temps total d'exposition vapeur d'eau (min)	Taux de chargement en eau atteint (%)	Volume accessible aux gaz ( $\text{cm}^3$ )	Pression de remplissage en Argon (mbar)	Date référence début radiolyse
CZ-BA-4	737	58	4,1	549,5	420	6 février 2013
CZ-BA-7	737	86	7,8	531,1	423	5 mars 2013
CZ-BA-11	737	170	11,8	529,2	426	8 mars 2013
CZ-BA-14	737	250	13,7	521,2	420	14 mars 2013
CZ-BA-Sat	737	3 jours	18,5	511,8	421	22 mars 2013
CZ-HA-4	1619	43	4,6	543,2	425	27 mars 2013
CZ-HA-7	1619	81	7,4	539,0	422	2 avril 2013
CZ-HA-11	1619	155	11,5	523,2	420	9 avril 2013
CZ-HA-14	1619	220	13,4	519,3	420	11 avril 2013
CZ-HA-Sat	1619	3 jours	18,4	509,2	422	19 avril 2013
CZ-HA-témoin	1619	3 jours	18,8	509,4	Néant	24 avril 2013

Tableau II-2 : Bilan des conditions d'entreposage dans les différents réservoirs, à l'issue du chargement en une ou deux exposition(s) à la vapeur d'eau (quantités d'eau adsorbée déterminées par pesée, à partir de la variation de masse avant et après exposition à la vapeur d'eau)

### c. Remplissage en argon

Des prévisions de dégagements gazeux sont réalisées à partir des résultats obtenus lors des irradiations externes. Il s'agit uniquement d'obtenir des ordres de grandeur, puisque la source de rayonnement et les conditions d'irradiations sont différentes. Nous avons alors estimé la production de dihydrogène à  $8 \mu\text{moles}$  environ après un an de radiolyse d'un système contenant une zéolithe chargée à 5 %, avec une eau à  $500 \text{ Ci} \cdot \text{L}^{-1}$ . L'augmentation de pression associée est alors inférieure à 1 mbar. L'étude de ce cas, volontairement pénalisant en termes de production de dihydrogène, nous a orientés vers

l'utilisation d'un gaz vecteur inerte : l'argon. En effet, s'il est nécessaire d'atteindre une concentration minimale en dihydrogène de 0,01 % pour pouvoir le détecter, la fiabilité de l'analyse de gaz nécessite également une pression de détente suffisante après ouverture de l'éprouvette de prélèvement.

L'argon a été choisi pour son inertie chimique. La pression de remplissage a été fixée à 400 mbar, laissant une marge raisonnable avant d'atteindre la pression limite de 900 mbar, qui nécessite, pour des questions de sûreté et de sécurité, une élimination des gaz contenus dans les réservoirs. Toutefois, l'un d'eux a été désigné pour être utilisé comme réservoir « témoin » et éventuellement juger de l'influence potentielle de l'argon. Il s'agit du réservoir CZ-HA-Témoin, chargé à saturation avec l'eau de plus forte activité, mais sans introduction d'argon à l'issue du chargement en eau.

A l'issue du remplissage en argon, une forte diminution de la pression a été relevée. L'importance de cette chute de pression est d'autant plus faible que la zéolithe est chargée en eau (Figure II-6). Les analyses révèlent une diminution de la quantité d'Argon dans tous les réservoirs où il est utilisé comme gaz vecteur. La chute de pression associée à la diminution de la quantité d'argon dans la phase gazeuse correspond bien à la chute de pression constatée expérimentalement, aux incertitudes de mesures et aux fluctuations liées à la température près (Tableau II-3).

Le comportement du réservoir CZ-BA-4 se distingue des autres, avec une chute de pression amoindrie, attribuée à une microfuite mise en évidence par les résultats d'analyses qui lui sont associés. Les résultats des analyses de la composition de la phase gazeuse en spectrométrie de masse haute résolution présentent notamment une augmentation conjointe de la quantité de diazote et de dioxygène dans des proportions proches de celles de l'air (annexe 4)

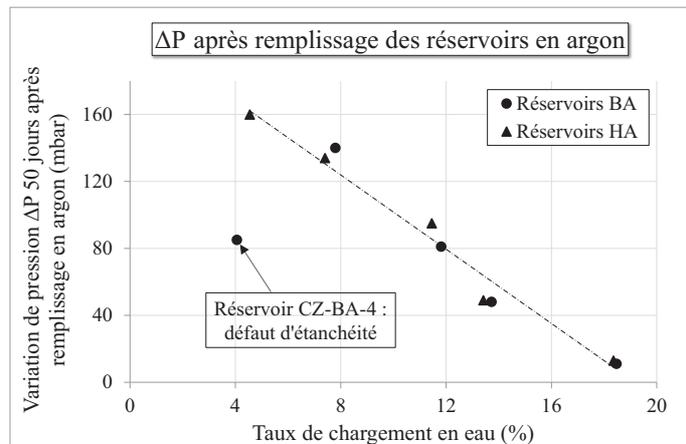


Figure II-6 : Chute de pression 50 jours après remplissage en argon en fonction du taux de chargement en eau des zéolithes 4A

Le temps nécessaire à la stabilisation de la pression et donc à la diffusion de l'argon dans les volumes microporeux internes des zéolithes 4A, paraît long (plusieurs jours). La différence entre la pression de remplissage en argon et la pression stabilisée est trop importante pour être simplement expliquée par une diffusion lente de l'argon au sein des volumes microporeux. Par exemple, dans le cas du réservoir CZ-HA-4, si la pression de remplissage en argon correspond au remplissage hors volumes microporeux, après diffusion de l'argon dans les cages  $\alpha$  et  $\beta$ , la pression dans ces dernières serait de 33 bar. Cette pression théorique est calculée pour la diminution de  $2,26 \cdot 10^{-3}$  moles d'argon déterminée par

les analyses de gaz. L'Argon semble donc se présenter sous forme condensée au sein de la zéolithe 4A, après diffusion.

Réservoir :	$\Delta t_{an1-an2}$	Variation de pression relevée expérimentalement			Variation de pression théorique calculée à partir de $\Delta n_{Ar}$ entre les deux premières analyses		
		$P_{analyse1}$ (mbar)	$P_{analyse2}$ (mbar)	$\Delta P_{an1-an2}$ (mbar)	$n_{Ar}$ analyse 1 (mol)	$n_{Ar}$ analyse 2 (mol)	$\Delta P_{Ar}$ (mbar)
CZ-BA-4	34 jours	395	322	73	$8,45 \cdot 10^{-3}$	$6,42 \cdot 10^{-3}$	95
CZ-BA-7	59 jours	387	281	106	$6,56 \cdot 10^{-3}$	$4,97 \cdot 10^{-3}$	74
CZ-BA-11	56 jours	405	344	61	$8,60 \cdot 10^{-3}$	$7,34 \cdot 10^{-3}$	59
CZ-BA-14	50 jours	406	377	29	$8,46 \cdot 10^{-3}$	$7,85 \cdot 10^{-3}$	29
CZ-BA-Sat	68 jours	417	410	7	$7,89 \cdot 10^{-3}$	$7,73 \cdot 10^{-3}$	8
CZ-HA-4	63 jours	375	263	112	$8,09 \cdot 10^{-3}$	$5,83 \cdot 10^{-3}$	106
CZ-HA-7	57 jours	378	288	90	$8,22 \cdot 10^{-3}$	$6,33 \cdot 10^{-3}$	88
CZ-HA-11	50 jours	379	327	52	$7,91 \cdot 10^{-3}$	$6,78 \cdot 10^{-3}$	53
CZ-HA-14	63 jours	400	373	27	$8,39 \cdot 10^{-3}$	$7,69 \cdot 10^{-3}$	33
CZ-HA-Sat	55 jours	418	414	4	$7,84 \cdot 10^{-3}$	$7,61 \cdot 10^{-3}$	11

Tableau II-3 : Comparaison de la chute de pression attendue étant donné la diminution de la quantité d'argon dans les réservoirs entre l'analyse de référence et la première analyse de suivi de la radiolyse, avec la chute de pression relevée expérimentalement

Plusieurs références font état d'adsorption d'argon dans des zéolithes structurellement proches des zéolithes 4A, mais à une température de 77 K. Une référence décrit une entrée d'Argon dans des natrolites, dont le volume microporeux peut sensiblement augmenter sous l'effet de fortes pressions [21]. 6 atomes d'argon peuvent entrer dans une pseudo-maille de natrolite qui contient déjà 16 molécules d'eau (saturation à atmosphère ambiante). Néanmoins, cette entrée d'argon n'est constatée qu'après exposition des échantillons de zéolithes à des pressions partielles en Argon extrêmement élevées (supérieures à 10 000 bar) et très éloignées de nos conditions expérimentales.

Etant donnée la forte interaction existant entre la zéolithe et l'eau, l'argon ne réduit sans doute pas la capacité d'adsorption de nos échantillons et ne modifie probablement pas la localisation de l'eau. Néanmoins, il pourrait modifier la diffusion des produits intermédiaires de radiolyse et ainsi jouer un rôle dans les réactions de recombinaison en impactant les concentrations locales en réactifs.

## 2.4. Suivi de l'autoradiolyse de l'eau tritiée adsorbée sur zéolithes

La composition de la phase gazeuse au-dessus des systèmes zéolithes 4A/eau est suivie au fil du temps grâce à des analyses régulières en spectrométrie de masse à haute résolution. La représentation des résultats en fonction du temps permet d'obtenir des données exploitables en situations d'entreposage. En

particulier, le suivi de la pression ou de la quantité de matière en phase gazeuse au cours du temps, permet de juger de l'étanchéité des réservoirs. Cependant, la transposition à d'autres activités ainsi qu'à des systèmes de plus grande dimension, nécessite une représentation en fonction de l'énergie déposée, grandeur clé pour l'étude des effets de la radiolyse. Nous avons, de même que pour les irradiations externes, considéré tantôt le dépôt primaire d'énergie dans l'eau, tantôt le dépôt d'énergie dans tout le système.

a. Evolution de la quantité de matière totale dans les réservoirs

La connexion d'un capteur de pression individuel à chaque réservoir, pour toute la durée du suivi de la radiolyse *in-situ* permet à tout instant de connaître la pression et donc la quantité de matière dans le ciel gazeux, au-dessus de chacun de nos systèmes (Figure II-7 et Figure II-8). Il s'agit d'abord de sécuriser nos réservoirs, en s'assurant qu'ils restent en constante dépression par rapport à la boîte à gants. Ce suivi en temps réel apporte également des informations précieuses quant au comportement des systèmes zéolithes 4A/eau étudiés en situation d'entreposage.

Une augmentation de la quantité de matière dans le ciel gazeux du réservoir CZ-BA-4, de l'ordre de  $5.10^{-3}$  moles en 14 mois, est observée (Figure II-7). Cette augmentation de la quantité de matière est liée à une augmentation de pression d'environ 230 mbar durant cette période. Nous avons déjà constaté une chute de pression, liée à la diffusion de l'argon dans le volume microporeux des zéolithes, amoindrie pour ce réservoir par rapport aux autres. Ces deux observations, qui sont par ailleurs confirmées par les résultats d'analyses, démontrant une augmentation conjointe de la quantité de diazote et de dioxygène, indiquent une micro-fuite de ce réservoir. En effet, après 400 jours de radiolyse, la variation majoritaire dans le ciel gazeux du réservoir CZ-BA-4 est une augmentation des quantités de diazote ( $5,2.10^{-3}$  mol) et de dioxygène ( $1,5.10^{-3}$  mol). Ces deux derniers sont présents dans des proportions qui sont alors proches de celles de l'air, excluant un excès significatif de dioxygène qui serait dû à la décomposition de l'eau

Quelle que soit l'activité volumique de l'eau tritiée adsorbée, les systèmes subissent tous une chute de pression après le remplissage en argon, étape considérée comme le début du suivi de l'autoradiolyse de l'eau tritiée. Cette chute de pression a été attribuée, étant donnés les résultats d'analyse (annexe 4) confrontés à la variation de la quantité de matière, à la diffusion lente de l'argon dans les volumes microporeux des zéolithes. Cette attribution est appuyée par l'absence de diminution de la quantité de matière en phase gazeuse dans le réservoir témoin qui ne contient pas d'argon ajouté après chargement en eau (Figure II-8). Au contraire, le réservoir analogue qui est rempli en argon présente une légère diminution de la quantité de matière totale dans son ciel gazeux de  $2,5.10^{-4}$  moles dans les premiers jours de suivi de la radiolyse.

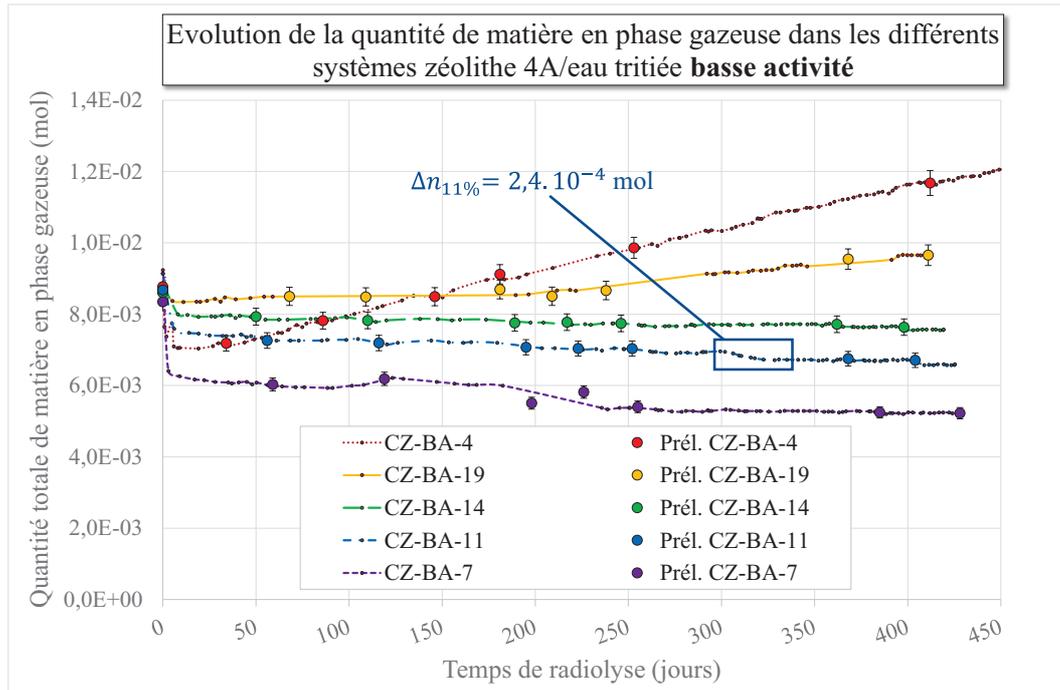


Figure II-7 : Suivi au fil du temps de la quantité de matière totale dans le ciel gazeux des différents systèmes zéolithes 4A/eau, caractérisés par des taux de chargement en eau Basse Activité (BA) différents, étudiés en situation d'entreposage d'eau tritiée. Mise en évidence d'une diminution de la quantité de matière non associées à des prélèvements de gaz.

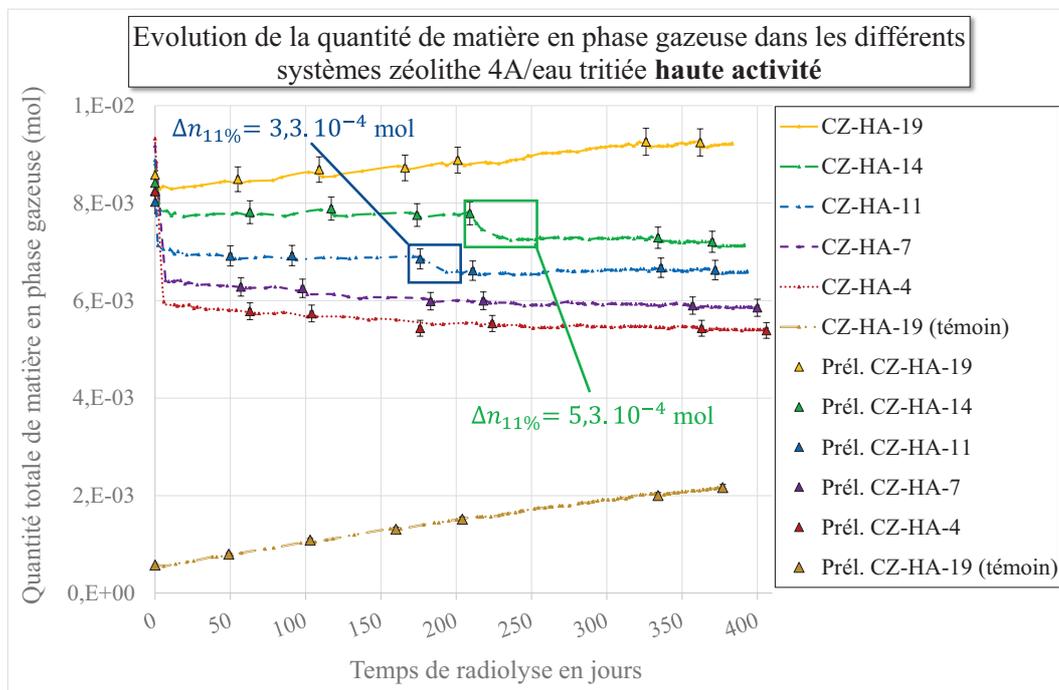


Figure II-8 : Suivi au fil du temps de la quantité de matière totale dans le ciel gazeux des différents systèmes zéolithes 4A/eau, caractérisés par des taux de chargement en eau Haute Activité (HA) différents, étudiés en situation d'entreposage d'eau tritiée. Mise en évidence de deux diminutions de la quantité de matière non associées à des prélèvements de gaz.

D'autres diminutions de la quantité de matière totale dans le ciel gazeux de trois réservoirs sont également constatées. Celles-ci sont encadrées sur les Figure II-7 et Figure II-8. La première concerne le réservoir CZ-HA-11 et intervient entre 175 et 195 jours après le début de l'entreposage. La quantité de matière passe alors de  $6,90 \cdot 10^{-3}$  moles à  $6,57 \cdot 10^{-3}$  mol. Bien que modérée cette diminution est significative devant les incertitudes de mesures et de calculs dont l'estimation majorée est de 3 %. Une diminution de la quantité de matière beaucoup plus marquée intervient ensuite dans le ciel gazeux du réservoir CZ-HA-14 entre 209 et 235 jours de radiolyse. La quantité de matière totale diminue davantage que pour le réservoir CZ-HA-11 puisqu'elle chute de  $7,79 \cdot 10^{-3}$  à  $7,26 \cdot 10^{-3}$  mol. Le troisième réservoir qui semble présenter un comportement analogue est le réservoir CZ-BA-11 avec une diminution de la quantité de matière dans le ciel gazeux de  $6,95 \cdot 10^{-3}$  à  $6,71 \cdot 10^{-3}$  moles entre 300 et 325 jours d'entreposage. Cette diminution est relativement moins importante que les deux précédentes, mais reste légèrement supérieure aux incertitudes de mesures et de calculs. L'attribution de cette diminution de la quantité de matière nécessite de connaître la composition détaillée des gaz présents dans ces réservoirs.

b. Dégagement de  $^3\text{He}$  et étanchéité des réservoirs

L'hélium est un gaz rare inerte et n'entre donc en jeu dans aucune réaction chimique dans les conditions normales de pression et de température. Dans nos systèmes fermés, il est uniquement apporté par la désintégration radioactive du tritium, indépendante des conditions expérimentales. Aussi, connaissant la masse d'eau adsorbée et son activité volumique, la quantité d'  $^3\text{He}$  théoriquement dégagée peut être aisément calculée à tout instant :

$$n_{\text{He produit entre } 0 \text{ et } t_1} = \frac{\int_0^{t_1} A_t}{N_A} = \frac{A_0 \times \frac{-t_{1/2}}{\ln 2} \times \left[ e^{\frac{\ln 2}{t_{1/2}} t_1} - 1 \right]}{N_A} \quad (17)$$

Avec :

- $n_{\text{He produit entre } 0 \text{ et } t_1}$  : la quantité d'hélium produite après un temps d'entreposage  $t_1$  (quantité d'hélium en moles)
- $A_0$  : l'activité (en Bq) de l'eau adsorbée
- $t_{1/2}$  : la période radioactive du tritium (en s)
- $N_A$  : la constante d'Avogadro ( $6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

Les quantités de  $^3\text{He}$  théoriques attendues après 400 jours d'entreposage sont comparées, dans le Tableau II-4, aux quantités relevées expérimentalement.

Réservoir	$m_{\text{eau}}$ (%)	Après 400 jours :		$\frac{n_{3\text{He théorique}} - n_{3\text{He expérimental}}}{n_{3\text{He théorique}}} (\%)$
		$n_{3\text{He théorique}}$ (mol)	$n_{3\text{He expérimental}}$ (mol)	
CZ-BA-7	7,8	$2,37 \cdot 10^{-5}$	$1,88 \cdot 10^{-5}$	20,8
CZ-BA-11	11,8	$3,59 \cdot 10^{-5}$	$2,91 \cdot 10^{-5}$	18,9
CZ-BA-14	13,7	$4,20 \cdot 10^{-5}$	$3,34 \cdot 10^{-5}$	20,6
CZ-BA-Sat	18,5	$5,63 \cdot 10^{-5}$	$4,92 \cdot 10^{-5}$	12,6
CZ-HA-4	4,6	$3,07 \cdot 10^{-5}$	$2,52 \cdot 10^{-5}$	17,9
CZ-HA-7	7,4	$4,93 \cdot 10^{-5}$	$4,52 \cdot 10^{-5}$	8,3
CZ-HA-11	11,5	$7,71 \cdot 10^{-5}$	$6,28 \cdot 10^{-5}$	18,6
CZ-HA-14	13,4	$9,04 \cdot 10^{-5}$	$7,80 \cdot 10^{-5}$	13,7
CZ-HA-Sat	18,4	$1,24 \cdot 10^{-4}$	$9,96 \cdot 10^{-5}$	19,7
CZ-témoin	18,8	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$8,84 \cdot 10^{-5}$	29,3

Tableau II-4 : Comparaison des quantités de  $^3\text{He}$  attendues, déterminées par le calcul, à partir de l'activité volumique et de la masse d'eau tritiée adsorbée, à la quantité de  $^3\text{He}$  obtenue expérimentalement après 400 jours de radiolyse.

Nous avons choisi de représenter les quantités d'hélium 3 relatives, dégagées depuis le début de la radiolyse de chacun des systèmes zéolithe / eau (Figure II-9 et Figure II-10). En effet, une petite quantité de gaz résiduels peut être relevée. Ces gaz sont issus de la radiolyse de l'eau tritiée seule avant qu'elle ne soit adsorbée. Pour s'assurer que seuls les phénomènes liés à l'autoradiolyse de l'eau tritiée adsorbée dans les zéolithes sont pris en compte, nous soustrayons à l'ensemble des résultats d'analyses de suivi de la radiolyse, le résultat d'une analyse initiale effectuée 1h après le chargement en eau des zéolithes. Nous avons procédé de même pour le dihydrogène et le dioxygène.

Nous avons suivi la radiolyse in situ durant une période de l'ordre de 400 jours environ. Ce temps est suffisamment court devant la période radioactive du tritium (12,32 ans), pour que le dégagement de  $^3\text{He}$  puisse apparaître comme linéaire au fil du temps. Tous les systèmes étudiés, quelle que soit leur taux de chargement et l'activité volumique de l'eau adsorbée, présentent effectivement un dégagement de  $^3\text{He}$  qui augmente linéairement au fil du temps d'entreposage.

Seul le réservoir CZ-BA-4 se démarque par un dégagement d'hélium 3 largement inférieur à ceux observés pour les autres systèmes. Il est de plus inférieur aux quantités prévisionnelles déterminées par le calcul (Tableau II-4) et s'écarte d'une évolution linéaire. Cet écart confirme l'existence d'une micro-fuite de ce réservoir. Il est intéressant ici de remarquer que dans ce cas, le dégagement d'hélium 3 est sensible à une fuite de très faible importance et dans un réservoir en dépression par rapport à son environnement.  $^3\text{He}$  est un très bon témoin d'étanchéité qui valide toutes les autres expériences et tout au long du temps

écoulé. En raison de ce défaut d'étanchéité confirmé à plusieurs reprises, nous ne prenons plus en compte cet échantillon dans la présentation de la suite de nos résultats.

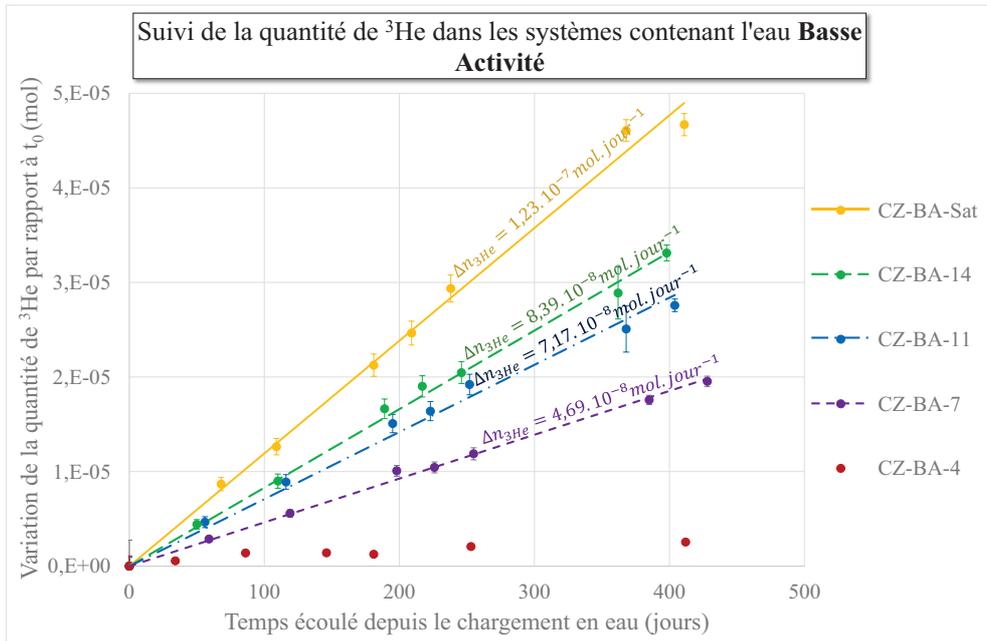


Figure II-9 : Quantité d'Hélium 3 dégagée au cours du temps, depuis le début de la radiolyse (analyse suivant le chargement en eau et le remplissage en Argon) dans les systèmes zéolithes 4A/eau tritiée basse activité ( $737 \text{ Ci.L}^{-1}$ ). Les droites de régression utilisées pour le calcul du taux de dégagement de  $^3\text{He}$  sont matérialisées par des lignes continues ou pointillées.

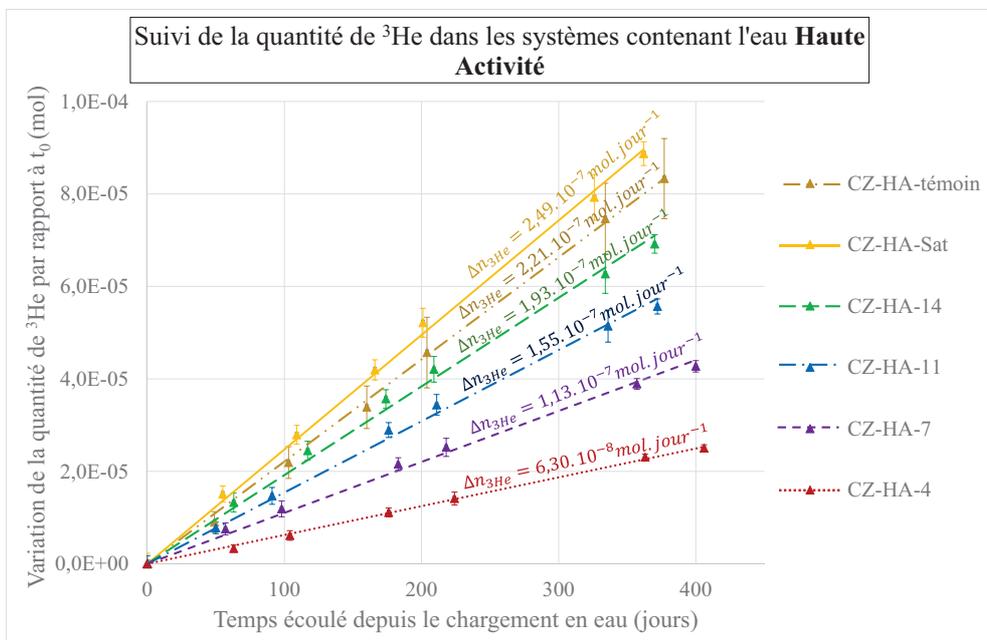


Figure II-10 : Quantité d'Hélium 3 dégagées au cours du temps, depuis le début de la radiolyse (analyse suivant le chargement en eau et le remplissage en Argon le cas échéant) dans les systèmes zéolithes 4A/eau tritiée haute activité ( $1619 \text{ Ci.L}^{-1}$ ). Les droites de régression utilisées pour le calcul du taux de dégagement de  $^3\text{He}$  sont matérialisées par des lignes continues ou pointillées.

Le taux de dégagement de l'hélium 3 augmente d'abord avec la quantité d'eau adsorbée. Le dégagement de  $^3\text{He}$ , entre un système chargé avec l'eau BA et le système analogue chargé avec l'eau HA, est multiplié en moyenne par  $2,20 \pm 0,18$ . Le rapport des activités volumiques déterminées par le calcul ( $737$  et  $1619 \text{ Ci.L}^{-1}$ ) est lui aussi de  $2,20$ . La comparaison du dégagement de  $^3\text{He}$  d'un réservoir à un autre suit donc la logique prescrite par l'activité volumique de l'eau adsorbée d'une part et la quantité d'eau adsorbée par ailleurs (Tableau II-4).

La quantité d'hélium 3 relevée expérimentalement est systématiquement inférieure à la quantité calculée. Cet écart ne peut pas être lié aux incertitudes de mesures et de calculs de l'activité volumique, puisque, exprimé en pourcentage, il n'est pas caractéristique d'une activité volumique donnée (Tableau II-4). Il varie par exemple de 8 à 30 % environ entre les systèmes chargés en eau Haute Activité à des taux respectifs de 7,4 et 18,9 %. Aucun lien ne semble se dessiner entre la proportion d' $^3\text{He}$  théorique qui n'est pas relevée expérimentalement et le taux de chargement. Au contraire, un maximum est observé pour le système CZ-HA-témoin, chargé à 18,8 % en eau, avec 30 % de la quantité d' $^3\text{He}$  théorique qui n'est pas relevée expérimentalement. Celui-ci, connu pour diffuser facilement dans les volumes microporeux, en raison de son inertie chimique et de son diamètre réduit, est probablement gêné dans sa diffusion par l'eau ou l'Argon. Le rôle potentiel de l'argon sur la diffusion de  $^3\text{He}$  soulève également des questions quant au rôle qu'il peut jouer sur la diffusion d'espèces réactives intermédiaires formées par la radiolyse de l'eau. Il sera donc légitime de prendre en compte la présence d'argon lors de la discussion des résultats concernant la décomposition de l'eau et le dégagement de  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$  sous l'effet des rayonnements.

### c. Dégagement de dihydrogène et de dioxygène

De même que pour  $^3\text{He}$ , les quantités initiales de  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$  calculées d'après l'analyse effectuée à  $t=0$  (après le chargement en eau des zéolithes et le remplissage en argon) sont soustraites à l'ensemble des résultats d'analyses. Le chargement en eau des zéolithes contenues dans les onze réservoirs suivis a nécessité plus de cinq semaines, limité par la vitesse d'adsorption de l'eau. Les réservoirs « Basse Activité » sont les premiers à avoir été conditionnés. Notre protocole expérimental impliquait un risque de dépassement du taux de chargement visé. La boîte à gants dans laquelle nous avons réalisé l'entreposage et le suivi de la radiolyse *in-situ*, n'est pas conçue et ne peut pas abriter de source de chaleur nécessaire à la désorption. Pour chaque activité volumique, nous avons donc procédé à l'adsorption de l'eau dans l'ordre croissant des taux de chargement, ce qui aurait permis d'invertir deux réservoirs en cas de dépassement de la quantité d'eau à adsorber. Aussi, les quantités de gaz résiduelles initialement présentes sont différentes d'un réservoir à l'autre, même si elles restent faibles. La représentation des quantités relatives de  $\text{H}_2$  et de  $\text{O}_2$  dégagées explique l'apparition de valeurs légèrement négatives sur les Figure II-11, Figure II-12, Figure II-13 et Figure II-14.

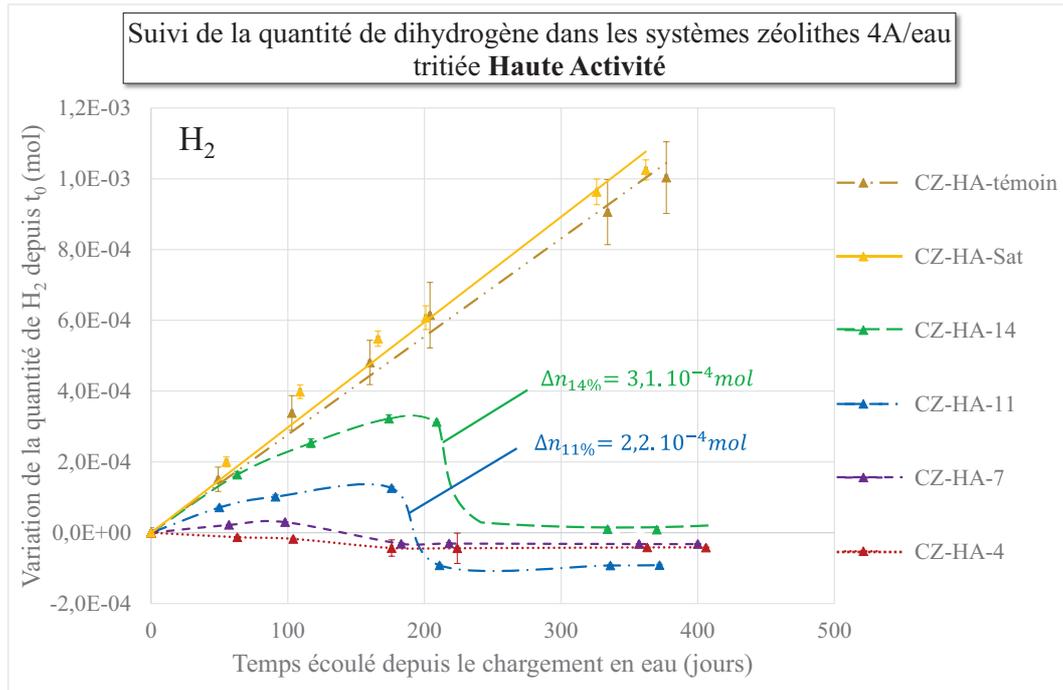


Figure II-11 : Quantité de dihydrogène dégagée depuis le début de la radiolyse ( $t_0$ , remplissage en argon le cas échéant) dans les systèmes contenant l'eau de plus haute activité ( $1619 \text{ Ci.L}^{-1}$ ). L'évolution globale est tracée en accord avec la pression totale relevée.

Tout d'abord, quelle que soit l'activité volumique, les systèmes caractérisés par les plus faibles taux de chargement de 4 et 7 %, semblent ne pas dégager de dihydrogène en quantités significatives (Figure II-11 et Figure II-13). Un dégagement de dihydrogène et de dioxygène n'est observé qu'à partir de 11 % d'eau adsorbée (Figure II-11 à Figure II-14).

Quelle que soit l'activité volumique, lorsque les zéolithes sont saturées en eau, pour toute la durée de nos manipulations, les dégagements de dioxygène et de dihydrogène augmentent linéairement au cours du temps. Les deux systèmes saturés avec l'eau haute activité présentent un comportement similaire en termes de dégagement de H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> (Figure II-11). Pour rappel, ces deux systèmes diffèrent puisque le ciel gazeux de l'un n'a pas été complété avec de l'Argon (CZ-HA-témoin). L'argon n'a pas d'influence significative sur la radiolyse de systèmes zéolithes 4A/eau, à saturation. Le dégagement des gaz de radiolyse dans les réservoirs chargés avec l'eau Haute Activité est environ deux fois supérieur à celui qui est relevé dans le réservoir Basse Activité (Figure II-13). Ce facteur est en bon accord avec le rapport des activités, qui est de 2,2.

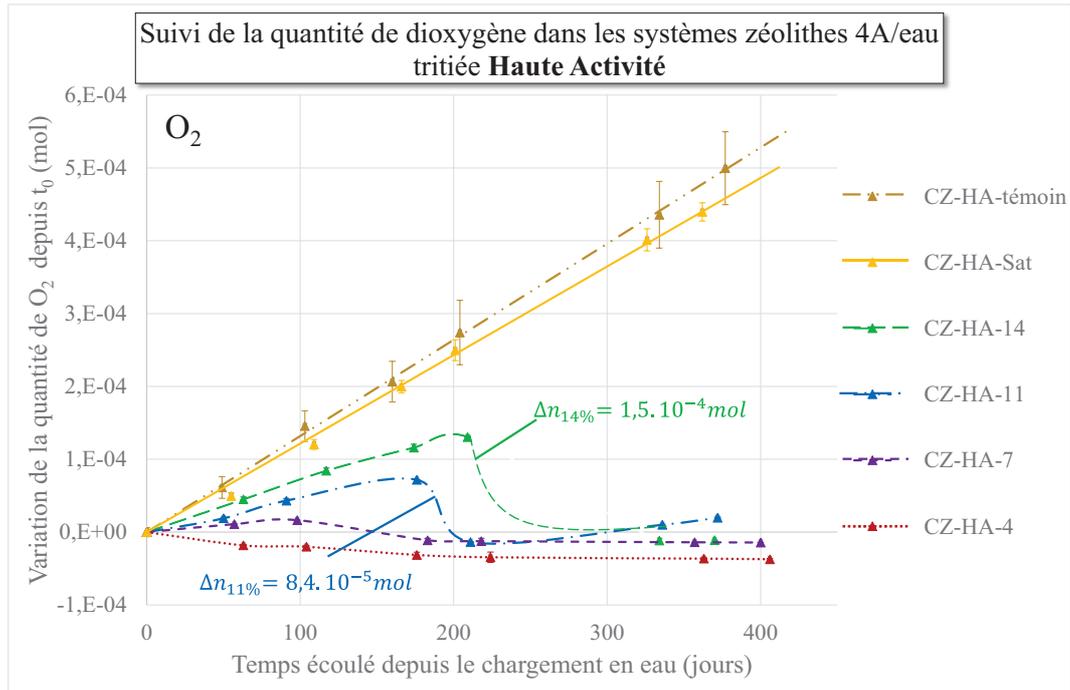
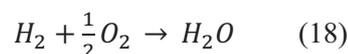


Figure II-12 : Quantité de dioxygène dégagée depuis le début de la radiolyse ( $t_0$ , remplissage en argon le cas échéant) dans les systèmes contenant l'eau de plus haute activité ( $1619 \text{ Ci.L}^{-1}$ ). L'évolution globale est tracée en accord avec la pression totale relevée.

Après 175 jours d'entreposage, la quantité de matière totale (cf § a. Evolution de la quantité de matière totale dans les réservoirs, page 89) dans le ciel gazeux du réservoir CZ-HA-11 présente une forte diminution, de l'ordre de  $3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ , visible par l'intermédiaire d'une chute de pression. Au vu des analyses réalisées après 176 jours et 211 jours d'entreposage dans ce réservoir, cette chute de pression est induite par une diminution conjointe des quantités de  $\text{H}_2$  et de  $\text{O}_2$  (Figure II-11 et Figure II-12). Au total, la quantité de matière perdue en phase gazeuse, due à la diminution de la concentration de  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$  est de l'ordre de  $3,1 \cdot 10^{-4}$  moles et explique bien la totalité de la diminution de pression dans ce réservoir.

Après 200 jours d'entreposage, un phénomène similaire est observé dans le système CZ-HA-14. Les résultats d'analyses du gaz de ce système ont été interprétés en s'appuyant sur l'évolution de la quantité de matière totale dans le ciel gazeux de ce réservoir et le comportement du réservoir CZ-HA-11. De même la diminution de la quantité de matière totale, de  $5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ , est du même ordre de grandeur que la diminution conjointe de la quantité de  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$  de  $4,6 \cdot 10^{-4}$  moles au total.

Le rapport entre la diminution de la quantité de  $\text{H}_2$  et celle de  $\text{O}_2$  est de  $2,55 \pm 0,08$  et de  $2,11 \pm 0,03$  pour, respectivement, le système CZ-HA-11 et le système CZ-HA-14. Ce rapport, voisin de 2, rappelle les coefficients stœchiométriques d'une recombinaison entre le dioxygène et le dihydrogène suivant la réaction :



Dans le cas du réservoir CZ-HA-11, la recombinaison est limitée par le dihydrogène, dont la quantité chute jusqu'à 0. Dans le cas du réservoir CZ-HA-14, c'est l'absence de dioxygène qui interrompt la réaction de recombinaison.

Une recombinaison  $H_2/O_2$  est à nouveau mise en évidence dans le système CZ-BA-11 (Figure II-13 et Figure II-14). La quantité de matière totale chute, entre les prélèvements réalisés à 252 et 368 jours d'entreposage, de  $2,4 \cdot 10^{-4}$  mol. Avec une diminution de  $1,4 \cdot 10^{-4}$  moles et  $6,6 \cdot 10^{-5}$  moles respectivement des quantités de dihydrogène et de dioxygène, la recombinaison est à nouveau appuyée par une consommation  $2,12 \pm 0,03$  fois plus importante de  $H_2$  par rapport à  $O_2$ .

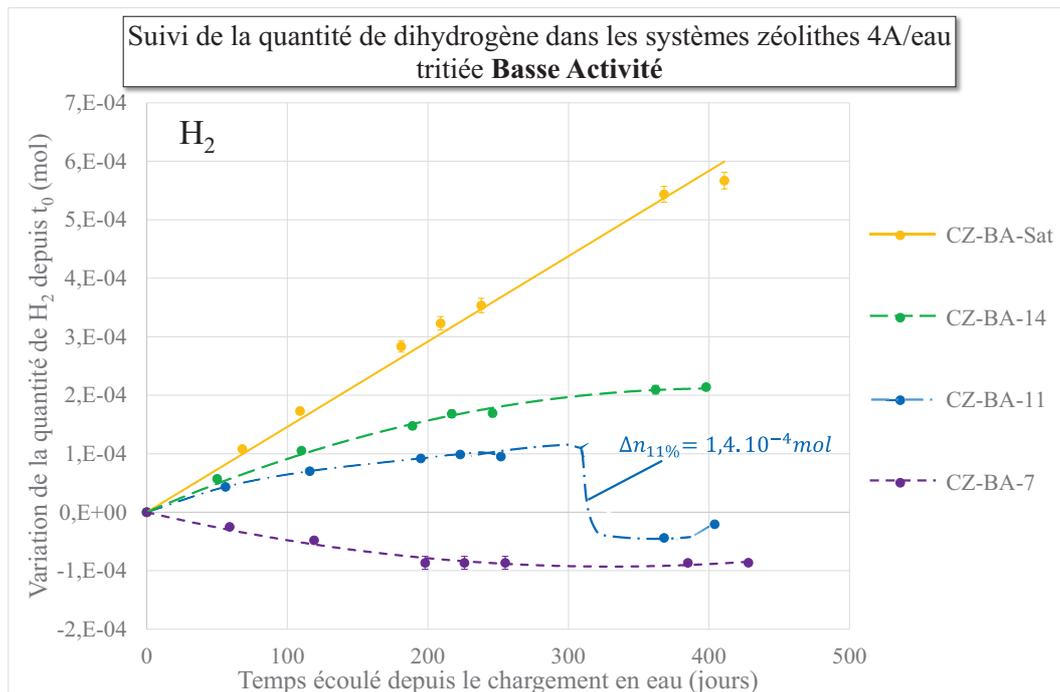


Figure II-13 : Quantité de dihydrogène dégagée depuis le début de la radiolyse ( $t_0$ , remplissage en argon) dans les systèmes contenant l'eau de plus basse activité ( $737 \text{ Ci.L}^{-1}$ ). L'évolution globale est tracée en accord avec la pression totale relevée.

Un lien se dessine entre le déclenchement de la recombinaison  $H_2/O_2$  et le taux de remplissage en eau. En effet, plus le taux de chargement est faible, plus la recombinaison intervient tôt. Une légère augmentation de la quantité de  $H_2$  dans le réservoir CZ-HA-7 durant les 100 premiers jours d'entreposage conduit à penser que la formation de  $H_2$  pour des taux de chargement inférieurs à 11 %, serait masquée par une recombinaison très précoce de  $H_2$  et  $O_2$ . De toute évidence, l'activité volumique de l'eau tritiée joue également un rôle sur le déclenchement de la recombinaison, puisqu'elle débute plus tôt, pour les activités les plus élevées. Néanmoins, un simple lien de proportionnalité ne peut être mis en évidence, puisque le délai avant recombinaison est 1,7 fois plus important pour le système CZ-BA-11 que pour le système CZ-HA-11.

Si une logique semble clairement se dessiner et guider le délai avant recombinaison H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> dans nos systèmes, il s'agit d'une logique multi-facteurs, impliquant activité et taux de chargement. La mise en évidence d'autres facteurs d'influence nécessite de considérer les dégagements gazeux observés en termes de dépôts d'énergie, dans le système, mais également dans l'eau.

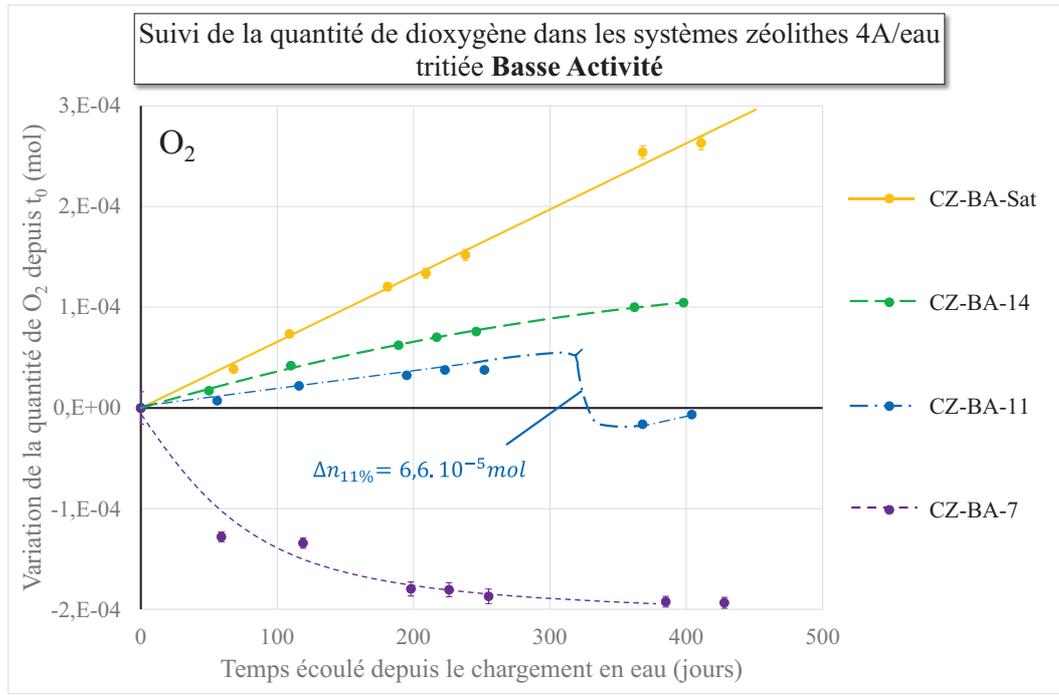


Figure II-14 : Quantité de dioxygène dégagée depuis le début de la radiolyse (t<sub>0</sub>, remplissage en argon) dans les systèmes contenant l'eau de plus basse activité (737 Ci.L<sup>-1</sup>). L'évolution globale est tracée en accord avec la pression totale relevée.

### Dosimétrie

Le dépôt d'énergie total dans chaque système peut être calculé à tout instant, connaissant la quantité d'eau adsorbée et son activité volumique. Après intégration de la loi de décroissance exponentielle de l'activité, on obtient :

$$E_{0 \rightarrow t_1} = E_{moyenne \beta^-} \times A_0 \times \frac{-t_{1/2}}{\ln 2} \times \left[ e^{\frac{\ln 2}{t_{1/2}} t_1} - 1 \right] \quad (19)$$

Avec :

- $E_{moyenne \beta^-}$  : l'énergie moyenne des particules  $\beta^-$  émises par la désintégration du tritium en Joules ( $9,12 \cdot 10^{-16}$  J)
- $A_0$  : l'activité de l'eau adsorbée (en Bq)
- $t_{1/2}$  : la période radioactive du tritium (en s)
- $t_1$  : le temps pour lequel on calcule le dépôt d'énergie total (en s)

La répartition du dépôt primaire d'énergie entre l'eau et la zéolithe est considérée comme égale à leur rapport de masse.

**Rendements radiolytiques moyens avant recombinaison**

Les quantités de  $H_2(g)$  et de  $O_2(g)$  dans nos systèmes sont représentés en fonction du dépôt primaire d'énergie dans l'eau sur la Figure II-15. Cette figure présente une comparaison du dégagement des gaz de radiolyse pour les systèmes présentant des taux de chargement identiques, avec des activités volumiques différentes. Puisque les systèmes sont comparés pour des taux de chargement similaires, l'allure des variations de  $n(H_2)$  et  $n(O_2)$  en phase gazeuse est identique que l'on considère l'énergie déposée dans tout le système, ou que l'on considère le dépôt primaire d'énergie dans l'eau.

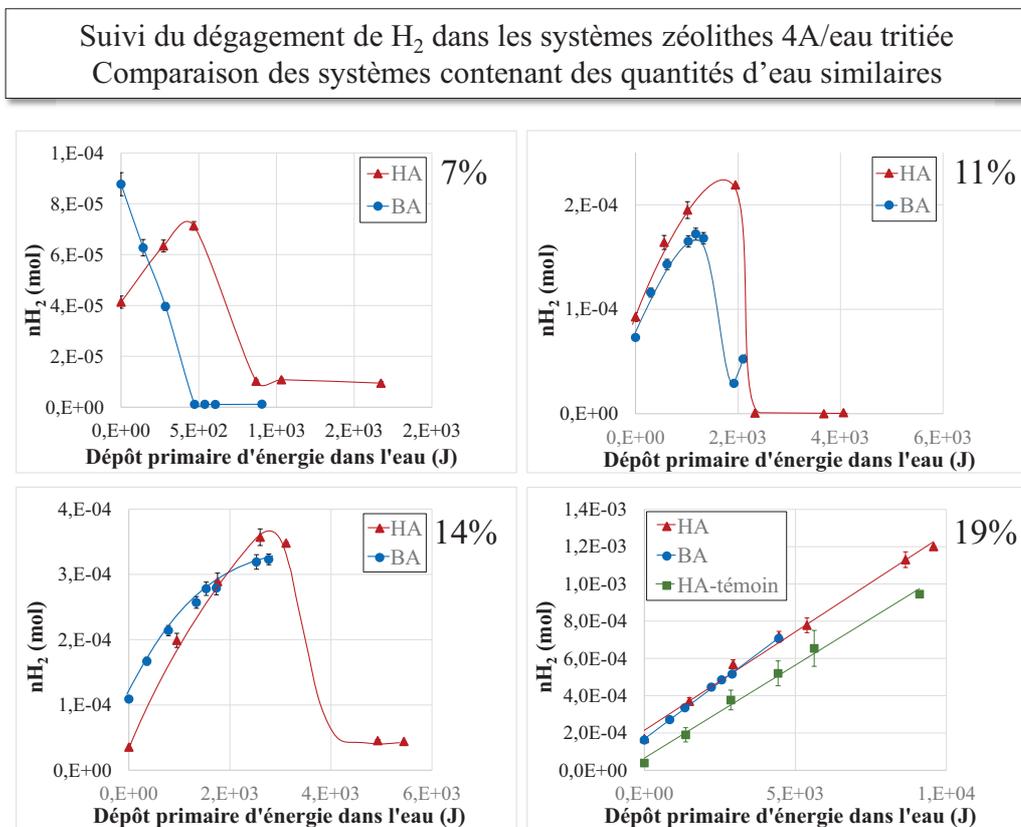


Figure II-15 : Comparaison de la quantité de  $H_2$  dégagée en fonction du dépôt d'énergie dans l'eau

Pour les taux de chargement voisins de 11, 14 et 19 %, nous notons que l'activité volumique ne semble pas avoir d'influence notable sur les rendements de radiolyse avant recombinaison. Lorsque les zéolithes sont saturées en eau, le dégagement de  $H_2$  et  $O_2$  augmente linéairement avec le dépôt primaire d'énergie dans l'eau. En plus de ne pas être affecté par l'activité volumique de l'eau, le rendement radiolytique semble également ne pas être affecté par la présence ou non d'argon. Ce dernier point est en accord avec la faible quantité d'argon qui diffuse à l'intérieur des volumes microporeux saturés en eau, siège de la radiolyse, du fait de leur occupation par les molécules d'eau.

Aucun dégagement de H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> n'est noté dans le réservoir CZ-HA-4, dont l'étanchéité a été confirmée par l'ensemble des résultats expérimentaux qui le concernent. Au contraire, une consommation de H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>, issus de la radiolyse de l'eau de chargement, est relevée à la fermeture du système. Une recombinaison rapide, catalysée par la zéolithe, est donc envisagée dans ce réservoir.

Un dégagement de H<sub>2</sub>, de l'ordre de 3.10<sup>-5</sup> moles et de O<sub>2</sub> de l'ordre de 1,5.10<sup>-5</sup> moles est relevé dans le réservoir CZ-HA-7 après 98 jours d'entreposage. Les quantités de gaz dégagées, bien que faibles respectent la stœchiométrie de la décomposition de l'eau sous l'effet de la radiolyse. De même, la diminution de la quantité de H<sub>2</sub> et de O<sub>2</sub> en phase gaz dans ce réservoir, respectivement de l'ordre de 6.10<sup>-5</sup> moles et de 3.10<sup>-5</sup> moles respectent la stœchiométrie d'une recombinaison H<sub>2</sub> – O<sub>2</sub> pour former de l'eau, suivant l'équation de réaction (18). Une première recombinaison H<sub>2</sub> – O<sub>2</sub> pourrait donc avoir eu lieu dans ce réservoir, entre le troisième et le quatrième prélèvement (98 à 183 jours de radiolyse), avant la recombinaison mise en évidence dans les systèmes CZ-HA-11, CZ-HA-14 et CZ-BA-11.

La comparaison des résultats d'analyses de gaz en fonction du taux de chargement mettent en évidence des rendements radiolytiques avant recombinaison identiques pour des taux de chargement similaires (Figure II-15 et Tableau II-5). Nous discuterons dans le chapitre 4 du lien qui se dessine entre les conditions d'irradiations (taux de chargement en eau des zéolithes et surfaces internes accessibles, dépôts d'énergie, activité de l'eau...) et le déclenchement de la recombinaison H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> mise en évidence dans des systèmes bien précis.

	taux de chargement	Rendements Radiolytiques par rapport à E <sub>système</sub> (mol.J <sup>-1</sup> )		Rendements Radiolytiques par rapport à E <sub>eau</sub> (mol.J <sup>-1</sup> )		$\frac{G_{H_2}}{G_{O_2}}$
		G <sub>H<sub>2</sub></sub>	G <sub>O<sub>2</sub></sub>	G <sub>H<sub>2</sub></sub>	G <sub>O<sub>2</sub></sub>	
Systèmes : Eau Base Activité	4,1	-7,2.10 <sup>-8</sup>		-1,8.10 <sup>-6</sup>		
	7,8	-1,3.10 <sup>-8</sup>	-2,8.10 <sup>-8</sup>	-1,8.10 <sup>-7</sup>	-3,8.10 <sup>-7</sup>	0,5
	11,8	1,2.10 <sup>-8</sup>	3,7.10 <sup>-9</sup>	1,1.10 <sup>-7</sup>	3,5.10 <sup>-8</sup>	3,2
	13,7	1,6.10 <sup>-8</sup>	6,5.10 <sup>-9</sup>	1,3.10 <sup>-7</sup>	5,4.10 <sup>-8</sup>	2,5
	18,5	1,9.10 <sup>-8</sup>	8,7.10 <sup>-9</sup>	1,2.10 <sup>-7</sup>	5,6.10 <sup>-8</sup>	2,2
Systèmes : Eau Haute Activité	4,6	-3,9.10 <sup>-9</sup>	-4,5.10 <sup>-9</sup>	-9,0.10 <sup>-8</sup>	-1,0.10 <sup>-7</sup>	0,9
	7,4	4,4.10 <sup>-9</sup>	2,4.10 <sup>-9</sup>	6,4.10 <sup>-8</sup>	3,5.10 <sup>-8</sup>	1,8
	11,5	1,0.10 <sup>-8</sup>	4,4.10 <sup>-9</sup>	1,0.10 <sup>-7</sup>	4,3.10 <sup>-8</sup>	2,4
	13,4	1,7.10 <sup>-8</sup>	5,7.10 <sup>-9</sup>	1,5.10 <sup>-7</sup>	4,8.10 <sup>-8</sup>	3,0
	18,4	1,6.10 <sup>-8</sup>	7,3.10 <sup>-9</sup>	1,1.10 <sup>-7</sup>	4,7.10 <sup>-8</sup>	2,3
	18,8	1,6.10 <sup>-8</sup>	7,6.10 <sup>-9</sup>	1,0.10 <sup>-7</sup>	4,8.10 <sup>-8</sup>	2,1

Tableau II-5 : Rendements radiolytiques apparents relevés avant recombinaison éventuelle dans le cas de l'autoradiolyse de l'eau tritiée adsorbée sur zéolithes 4A, à différents taux de remplissage et pour deux activités volumiques différentes

Pour des taux de chargement en eau supérieurs à 11 %, le calcul des rendements radiolytiques en dihydrogène et dioxygène met en évidence un dégagement de dihydrogène en léger excès par rapport au dioxygène.

## Conclusion

Le suivi de la radiolyse de l'eau adsorbée dans des zéolithes 4A, que ce soit dans le cas de systèmes exposés à des irradiations externes, ou dans le cas de systèmes subissant l'autoradiolyse de l'eau tritiée, présentent des points communs. Tout d'abord, un dégagement de dihydrogène favorisé en présence de zéolithes par rapport à l'eau libre ( $4,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ ) est confirmé. Les analyses de gaz réalisées dans les conditions d'irradiations qui ont été appliquées ont permis d'obtenir un ensemble de rendements radiolytiques de dégagement du dihydrogène qui le confirment :

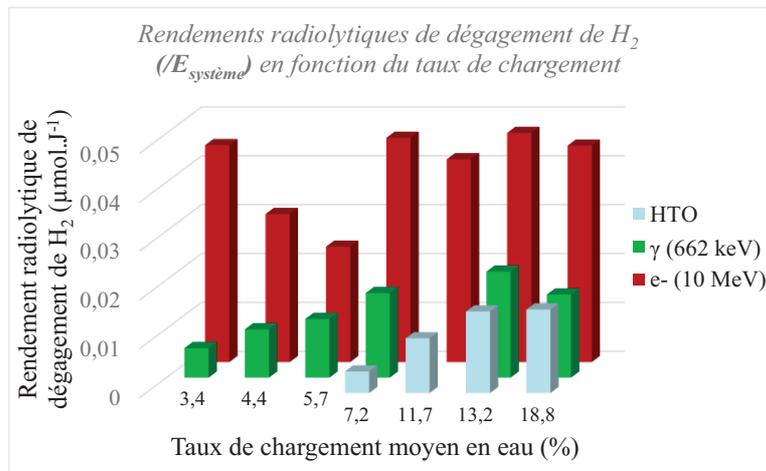


Figure C-1 : Rendements radiolytiques moyens de dégagement du dihydrogène, calculés à partir du dépôt d'énergie dans la totalité des échantillons, obtenus avec les différentes sources de rayonnements mises en œuvre (HTO, irradiations électroniques, irradiations gamma) pour les différents taux de chargement appliqués

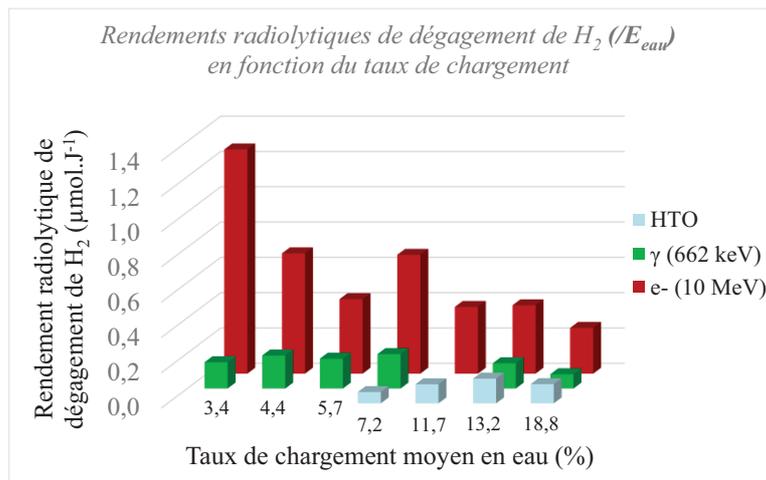


Figure C-2 : Rendements radiolytiques moyens de dégagement du dihydrogène, calculés à partir du dépôt d'énergie dans l'eau, obtenus avec les différentes sources de rayonnements mises en œuvre (HTO, irradiations électroniques, irradiations gamma) pour les différents taux de chargement appliqués

Ces rendements radiolytiques, calculés d'une part à partir du dépôt primaire d'énergie dans l'eau, d'autre part à partir du dépôt d'énergie dans tout le système, sont largement affectés par les conditions d'irradiations. Lorsque le taux de chargement augmente, jusqu'à atteindre la saturation, le dégagement de dihydrogène semble se rapprocher du dégagement de dihydrogène relevé dans l'eau libre. Par ailleurs, les rendements radiolytiques obtenus en situation d'entreposage, sont beaucoup plus proches de ceux obtenus lorsque les zéolithes sont exposées aux irradiations gamma. Le débit de dose a donc une influence beaucoup plus marquée que la dose totale déposée.

Une recombinaison entre  $H_2$  et  $O_2$  est pressentie dans le cas des irradiations externes réalisées avec une source de  $^{137}Cs$  et a été mise en évidence dans le cas des irradiations en situation d'entreposage. Dans le cas des irradiations externes, cette recombinaison se manifeste par un dégagement de dihydrogène amoindri lorsque le temps d'irradiations augmente dans des systèmes qui ne sont pas saturés en eau. De même, si aucune recombinaison n'est constatée dans les systèmes saturés en eau tritiée, pour des taux de chargement inférieurs, la recombinaison  $H_2-O_2$  est mise en évidence à travers une baisse de pression dans les systèmes fermés concernés (taux de chargement de 7, 11 et 14 %). Les quantités de  $H_2$  et de  $O_2$  consommées après cette baisse de pression, d'après les résultats d'analyses, le sont dans des proportions stœchiométriques et l'un ou l'autre de ces deux réactifs est entièrement consommé à l'issue de la recombinaison. Quelle que soit la source de rayonnement, la recombinaison semble liée au taux de chargement. Suivant les conditions d'irradiations, d'autres paramètres peuvent influencer la recombinaison dihydrogène – dioxygène, tels que les quantités de matières de ces deux gaz, la présence ou non d'argon, l'activité volumique de l'eau dans le cas des irradiations in situ...

Les échantillons exposés aux irradiations externes ont été caractérisés. Les résultats obtenus permettront de qualifier le rôle des zéolithes quant à la radiolyse et de déterminer si elles agissent davantage comme un catalyseur, plutôt qu'en étant le siège de modifications physico-chimiques durables. Ces résultats nous permettront de discuter les rôles joués par les zéolithes lors de la radiolyse de l'eau adsorbée. En effet, si celles-ci favorisent le dégagement de dihydrogène, elles semblent également capables de catalyser la recombinaison entre  $H_2$  et  $O_2$ .

## Références

- [1] C. Stien, “Amélioration des performances en dosimétrie de Fricke au LNHB/LMD pour une utilisation comme dosimètre de transfert graphite/eau,” presented at the Journée des LARD, 10-Dec-2012.
- [2] N. Metropolis and S. Ulam, “The Monte Carlo Method,” *J. Am. Stat. Assoc.*, vol. 44, no. 247, pp. 335–341, Sep. 1949.
- [3] H. W. Langmi, A. Walton, M. M. Al-Mamouri, S. R. Johnson, D. Book, J. D. Speight, P. P. Edwards, I. Gameson, P. A. Anderson, and I. R. Harris, “Hydrogen adsorption in zeolites A, X, Y and RHO,” *J. Alloys Compd.*, no. 356–357, pp. 710–715, 2003.
- [4] S. Foley, P. Rotureau, S. Pin, G. Baldacchino, J.-P. Renault, and J.-C. Mialocq, “Radiolysis of Confined Water: Production and Reactivity of Hydroxyl Radicals,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 44, no. 1, pp. 110–112, Jan. 2005.
- [5] T. Stolz, “Etude de l’autoradiolyse de l’eau tritiée. Approche expérimentale et simulation,” Thèse de l’Université de Bourgogne, n°2003DIJOS058, Dijon, 2003.
- [6] J. A. LaVerne, “H<sub>2</sub> Formation from the Radiolysis of Liquid Water with Zirconia,” *J. Phys. Chem. Lett. B*, no. 109, pp. 5395–5397, 2005.
- [7] S. Le Caër, “Water Radiolysis: Influence of Oxide Surfaces on H<sub>2</sub> Production under Ionizing Radiation,” *Water*, no. 3, pp. 235–253, 2011.
- [8] M. Nakashima and E. Tachikawa, “Radiolytic Gas Production from Tritiated Water Adsorbed on Molecular Sieve 5A,” *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 24, no. 1, pp. 41–46, Jan. 1987.
- [9] M. Nakashima and Y. Aratono, “Radiolytic hydrogen gas formation from water adsorbed on type A zeolites,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 41, no. 3, pp. 461–465, Mar. 1993.
- [10] M. Nakashima and N. M. Masaki, “Radiolytic hydrogen gas formation from water adsorbed on type Y zeolites,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 47, no. 2, pp. 241–245, 1996.

- [11] P. Demontis, J. Gulín-González, H. Jobic, M. Masia, R. Sale, and G. B. Suffritti, “Dynamical Properties of Confined Water Nanoclusters: Simulation Study of Hydrated Zeolite NaA: Structural and Vibrational Properties,” *ACS Nano*, vol. 2, no. 8, pp. 1603–1614, Aug. 2008.
- [12] J.-P. Bellat, G. Weber, I. Bezverkhy, and C. Paulin, “Etude de la radiolyse de l’eau tritiée dans les zéolithes - B Caractérisation physico-chimique des zéolithes 5A et 4A,” Rapport d’activités de recherche 4600136262/P6D32, 2007.
- [13] T. Mizota, N. L. Petrova, and N. Nakayama, “Entropy of zeolitic water,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 64, no. 1, pp. 211–217, 2001.
- [14] J. A. Ghormley and A. C. Stewart, “Effects of  $\gamma$ -Radiation on Ice,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 78, no. 13, pp. 2934–2939, juillet 1956.
- [15] S. Siegel and R. Rennick, “Isotope Effects in the 77°K  $\gamma$  Irradiation of Ice,” *J. Chem. Phys.*, vol. 45, no. 10, pp. 3712–3720, 1966.
- [16] P. Calmon and J. Garnier-Laplace, “Fiche Radionucléide - Tritium et environnement.” IRSN - Direction de l’environnement et de l’intervention - Service d’étude du comportement des radionucléides dans les écosystèmes, 29-Jun-2001.
- [17] R. Viillard, G. Pannetier, M. Haissinsky, G. Bouissières, and P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale, Tome 1, Généralités, air, eau, hydrogène, deutérium, tritium, hélium et gaz inertes*, vol. 1, 32 vols. Paris, 1956.
- [18] K. S. R. T. Walters, “Tritiated Water on Molecular Sieve without Hydrogen Production,” *Fusion Sci. Technol.*, vol. 41, pp. 685–689, May 2002.
- [19] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press/Taylor and Francis. Boca Raton: CRC Press/Taylor and Francis, 2008.
- [20] J. Y. Yang and L. H. Gevantman, “Tritium B-Induced Isotopic Exchange with Water Vapor,” *J. Phys. Chem.*, vol. 68, no. 11, pp. 3115–3119, 1964.
- [21] Y. Lee, J. A. Hriljac, and T. Vogt, “Pressure-Induced Argon Insertion into an Auxetic Small Pore Zeolite,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 15, pp. 6922–6927, avril 2010.

## Liste des figures

- Figure I-1 : Evolution du débit de dose instantané et de la dose totale déposée dans de l'eau tritiée, présentant une activité volumique de  $1000 \text{ Ci.L}^{-1}$  (échelle choisie : 25 ans); dose totale déposée et débit de dose instantané après 1 ans d'entreposage respectivement de l'ordre de 800 kGy et de  $2 \text{ Gy.min}^{-1}$  .. 59
- Figure I-2 : Photo légendée (à gauche) et schéma de principe du banc manométrique (en haut à droite) permettant de contrôler la quantité d'eau adsorbée dans des échantillons de zéolithes 4A. Schéma légendé d'un porte-échantillon : ampoule en verre fermée par un dispositif à vis (en bas à droite)..... 61
- Figure I-3 : Schéma simplifié de la géométrie utilisée pour simuler l'énergie déposée dans les systèmes zéolithe 4A/eau et sa répartition entre la zéolithe et l'eau. a) coupe en deux dimensions, b) perspective du modèle fondé sur un découpage du volume de la sphère de zéolithe en cubes, pour une répartition homogène de l'eau (représentation non exhaustive des sphères d'eau). ..... 63
- Figure I-4 : Quantité cumulée de dihydrogène dégagée en fonction du dépôt primaire d'énergie dans l'eau, mesurée lors de l'irradiation des systèmes zéolithes 4A chargés à moins de 13%. (Dégagement de dihydrogène relevé dans de l'eau libre donné en pointillé à titre de référence.) ..... 67
- Figure I-5 : Quantité cumulée de dihydrogène dégagée en fonction du dépôt primaire d'énergie dans l'eau, mesurée lors de l'irradiation des systèmes zéolithes 4A chargés en eau à plus de 13% et soumis à des irradiations gamma. (Dégagement de dihydrogène relevé dans de l'eau libre donné en pointillé à titre de référence.) ..... 68
- Figure I-6 : Dégagement de dihydrogène lors de l'exposition à une source de  $^{137}\text{Cs}$  du système zéolithe 4A/eau, contenant 5,6 % d'eau en masse, augmentation du rendement de radiolyse  $G_{\text{H}_2}$  après chaque irradiation longue..... 69
- Figure I-7 : Quantités cumulées de dihydrogène dégagées en fonction du dépôt primaire d'énergie dans l'eau, mesurées lors de l'irradiation des systèmes zéolithes 4A/ eau à différents taux de chargement en eau, exposées à un faisceau pulsé d'électrons accélérés (Dégagement de dihydrogène dans l'eau libre décrit par une ligne pointillée, à titre de référence) ..... 69
- Figure I-8 : Rendements radiolytiques moyens de dégagement de dihydrogène mesurés lors de l'exposition de systèmes zéolithes 4A/eau à des irradiations externes, calculés à partir du dépôt primaire d'énergie dans l'eau, à deux échelles différentes permettant de visualiser : a) Irradiations électroniques et gamma, b) Irradiations gamma uniquement. .... 71
- Figure I-9 : Quantité cumulée de dihydrogène dégagée en fonction du dépôt d'énergie total dans chacun des systèmes zéolithes 4A/eau, mesurés lors des irradiations gamma ( $^{137}\text{Cs}$ ). ..... 72
- Figure I-10 : Quantité cumulée de dihydrogène dégagée en fonction du dépôt d'énergie total dans chacun des systèmes zéolithes 4A/eau, mesurés lors des irradiations électroniques (LINAC) ..... 73
- Figure I-11 : Rendements radiolytiques moyens de dégagement de dihydrogène mesurés lors de l'exposition de systèmes zéolithes 4A/eau à des irradiations externes, calculés à partir du dépôt primaire

d'énergie dans la totalité du système zéolithe 4A/eau, à deux échelles différentes permettant de visualiser :  
 a) Irradiations électroniques et gamma, b) Irradiations gamma uniquement..... 74

Figure II-1 : Suivi de l'autoradiolyse de l'eau tritiée adsorbée dans des zéolithes 4A, photographie des manipulations. a) Boîte à Gants d'implantation des manipulations, b) Pesée d'un réservoir entreposé en partie haute de la boîte à gants, c) Affichage et enregistrement de la pression dans les réservoirs et à différents points du montage, ainsi que de la température, d) Synthèse d'eau tritiée par échange isotopique, e) Prélèvement dans le ciel gazeux d'un système eau/zéolithes ..... 76

Figure II-2 : Schéma du montage développé pour l'étude de l'autoradiolyse de l'eau tritiée adsorbée sur zéolithes 4A, avec localisation et numérotation des vannes, des réservoirs, des capteurs et repérage des zones de connexion/déconnexion (en pointillés). ..... 77

Figure II-3 : Dessins techniques légendés des réservoirs a) C-XX (C-BA et C-HA), réservoirs d'eau b) Cz-YY-ZZ (Cz-BA-4, Cz-BA-7...), réservoirs de zéolithes ..... 79

Figure II-4 : Taux de chargement des zéolithes en fonction du temps d'exposition à la vapeur d'eau détendue dans le montage et étalonnages utilisés (ligne continue, dans le cas d'un seul réservoir exposé à la vapeur d'eau durant des temps cumulés, en pointillés dans le cas de plusieurs réservoirs subissant uniquement une exposition à la vapeur d'eau)..... 84

Figure II-5 : Suivi de la température sur le flanc des réservoirs d'eau et sur le flanc des réservoirs de zéolithes au cours du chargement en eau des zéolithes des réservoirs CZ-BA-4 (pointillés) et CZ-HA-4 (trait continu) ..... 85

Figure II-6 : Chute de pression 50 jours après remplissage en argon en fonction du taux de chargement en eau des zéolithes 4A ..... 87

Figure II-7 : Suivi au fil du temps de la quantité de matière totale dans le ciel gazeux des différents systèmes zéolithes 4A/eau, caractérisés par des taux de chargement en eau Basse Activité (BA) différents, étudiés en situation d'entreposage d'eau tritiée. Mise en évidence d'une diminution de la quantité de matière non associées à des prélèvements de gaz. .... 90

Figure II-8 : Suivi au fil du temps de la quantité de matière totale dans le ciel gazeux des différents systèmes zéolithes 4A/eau, caractérisés par des taux de chargement en eau Haute Activité (HA) différents, étudiés en situation d'entreposage d'eau tritiée. Mise en évidence de deux diminutions de la quantité de matière non associées à des prélèvements de gaz. .... 90

Figure II-9 : Quantité d'Hélium 3 dégagée au cours du temps, depuis le début de la radiolyse (analyse suivant le chargement en eau et le remplissage en Argon) dans les systèmes zéolithes 4A/eau tritiée basse activité ( $737 \text{ Ci.L}^{-1}$ ). Les droites de régression utilisées pour le calcul du taux de dégagement de  $^3\text{He}$  sont matérialisées par des lignes continues ou pointillées..... 93

Figure II-10 : Quantité d'Hélium 3 dégagées au cours du temps, depuis le début de la radiolyse (analyse suivant le chargement en eau et le remplissage en Argon le cas échéant) dans les systèmes zéolithes 4A/eau tritiée haute activité ( $1619 \text{ Ci.L}^{-1}$ ). Les droites de régression utilisées pour le calcul du taux de dégagement de  $^3\text{He}$  sont matérialisées par des lignes continues ou pointillées..... 93

Figure II-11 : Quantité de dihydrogène dégagée depuis le début de la radiolyse ( $t_0$ , remplissage en argon le cas échéant) dans les systèmes contenant l'eau de plus haute activité ( $1619 \text{ Ci.L}^{-1}$ ). L'évolution globale est tracée en accord avec la pression totale relevée..... 95

Figure II-12 : Quantité de dioxygène dégagée depuis le début de la radiolyse ( $t_0$ , remplissage en argon le cas échéant) dans les systèmes contenant l'eau de plus haute activité ( $1619 \text{ Ci.L}^{-1}$ ). L'évolution globale est tracée en accord avec la pression totale relevée..... 96

Figure II-13 : Quantité de dihydrogène dégagée depuis le début de la radiolyse ( $t_0$ , remplissage en argon) dans les systèmes contenant l'eau de plus basse activité ( $737 \text{ Ci.L}^{-1}$ ). L'évolution globale est tracée en accord avec la pression totale relevée..... 97

Figure II-14 : Quantité de dioxygène dégagée depuis le début de la radiolyse ( $t_0$ , remplissage en argon) dans les systèmes contenant l'eau de plus basse activité ( $737 \text{ Ci.L}^{-1}$ ). L'évolution globale est tracée en accord avec la pression totale relevée. .... 98

Figure II-15 : Comparaison de la quantité de  $\text{H}_2$  dégagée en fonction du dépôt d'énergie dans l'eau ..... 99

Figure C-1 : Rendements radiolytiques moyens de dégagement du dihydrogène, calculés à partir du dépôt d'énergie dans la totalité des échantillons, obtenus avec les différentes sources de rayonnements mises en œuvre (HTO, irradiations électroniques, irradiations gamma) pour les différents taux de chargement appliqués..... 102

Figure C-2 : Rendements radiolytiques moyens de dégagement du dihydrogène, calculés à partir du dépôt d'énergie dans l'eau, obtenus avec les différentes sources de rayonnements mises en œuvre (HTO, irradiations électroniques, irradiations gamma) pour les différents taux de chargement appliqués ..... 102

## Liste des tableaux

Tableau I-1 : Conditions d'irradiations relevées expérimentalement et optimisées par simulation dans le cas des irradiations externes réalisées avec le LINAC ou la Gammacell du laboratoire de radiolyse de Saclay (échantillons saturés en eau), comparées aux conditions d'irradiations engendrées par une exposition d'un an à une eau tritiée de référence (1000 Ci.L <sup>-1</sup> ).....	60
Tableau I-2 : Bilan des systèmes conditionnés pour être exposés aux irradiations externes, avec facteurs de correction associés (F est le facteur entre la dose déposée dans nos systèmes par rapport à la dose déposée dans une solution de Fricke de volume équivalent au système étudié. $E_{\text{eau}}/E_{\text{totale}}$ correspond à la proportion du dépôt primaire d'énergie dans l'eau adsorbée).....	65
Tableau II-1 : Suivi des échanges isotopiques au cours des synthèses d'eau tritiée BA et HA, proportions des trois gaz majoritaires .....	82
Tableau II-2 : Bilan des conditions d'entreposage dans les différents réservoirs, à l'issue du chargement en une ou deux exposition(s) à la vapeur d'eau (quantités d'eau adsorbée déterminées par pesée, à partir de la variation de masse avant et après exposition à la vapeur d'eau).....	86
Tableau II-3 : Comparaison de la chute de pression attendue étant donné la diminution de la quantité d'argon dans les réservoirs entre l'analyse de référence et la première analyse de suivi de la radiolyse, avec la chute de pression relevée expérimentalement.....	88
Tableau II-4 : Comparaison des quantités de <sup>3</sup> He attendues, déterminées par le calcul, à partir de l'activité volumique et de la masse d'eau tritiée adsorbée, à la quantité de <sup>3</sup> He obtenue expérimentalement après 400 jours de radiolyse.....	92
Tableau II-5 : Rendements radiolytiques apparents relevés avant recombinaison éventuelle dans le cas de l'autoradiolyse de l'eau tritiée adsorbée sur zéolithes 4A, à différents taux de remplissage et pour deux activités volumiques différentes.....	100



# **Chapitre 3**

## **Caractérisation des zéolithes 4A après irradiations externes**



## Chapitre 3 : Caractérisation des zéolithes 4A après irradiations externes

Introduction.....	114
I. Caractérisation physico-chimique des zéolithes 4A.....	115
1.1. Modifications physico-chimiques après irradiation de solides microporeux.....	115
a. Stabilité de la structure de solides microporeux irradiés.....	115
b. Origine des radicaux hydrogènes dans des zéolithes irradiées.....	116
1.2. DRX : Etude de la structure cristallographique.....	117
1.3. Propriétés d'adsorption de l'eau.....	119
a. Suivi de la désorption de l'eau : analyses thermiques (DSC/ATG).....	119
b. Isothermes d'adsorption-désorption d'eau.....	122
1.4. IRTF : Défauts ponctuels de structure.....	126
II. Mise en œuvre de la SAP : étude de l'occupation des volumes libres.....	131
2.1. Principe de la PALS et de la DBS.....	131
a. L'annihilation positron-électron.....	131
b. La PALS (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy).....	133
c. La DBS (Doppler Broadening Spectroscopy).....	136
2.2. Maîtrise du taux de chargement en eau avant et en cours d'acquisition.....	137
a. Echantillons sélectionnés.....	137
b. Conditionnement des zéolithes.....	138
2.3. La PALS appliquée aux zéolithes 4A.....	141
a. Fenêtres d'acquisition et méthode de déconvolution.....	141
b. Suivi de la réhydratation des zéolithes 4A par PALS.....	144
2.4. La DBS appliquée aux zéolithes 4A.....	151
a. Correction du bruit de fond.....	151
b. Fenêtres de calcul de S et W.....	152
c. Suivi par DBS de la réhydratation de zéolithes 4A irradiées.....	153
Conclusions.....	157
Références.....	158
Liste des figures.....	161
Liste des tableaux.....	163