

L'eau tritiée fait sa propre radiolyse

Résumé La gestion des déchets nucléaires tritiés est un enjeu majeur pour le développement des futures installations de fusion thermonucléaire comme celle du programme ITER. Afin de pallier les risques de contaminations liées à la manipulation de l'eau tritiée liquide, celle-ci peut être entreposée, adsorbée sur des matrices solides de zéolithe. Comme l'eau tritiée liquide, l'auto-radiolyse de l'eau tritiée adsorbée génère macroscopiquement des produits stables de radiolyse. Pour des zéolithes partiellement hydratées, les interactions entre les atomes de la structure et les espèces produites pourraient jouer un rôle prépondérant dans la disparition en phase gaz des deux principales molécules issues de la radiolyse : H₂ et O₂. Deux approches complémentaires, expérimentales et numériques, sont mises en place pour mieux comprendre les processus de recombinaison impliqués.

Mots-clés Tritium, zéolithe, eau adsorbée, radiolyse, recombinaison.

Abstract Self-radiolysis of tritiated water

Storage and control of tritiated waste are major challenges for environmental and safety issues and for the upcoming development of ITER technology. In particular, controlling the consequences of radiolysis is of peculiar interest. As liquid tritiated water, adsorbed water on solid matrix of zeolite produces stable radiolytic products in gas phase. Depending on water loading ratio, interactions between zeolite structure and radiolytic products could play a significant role in reaction processes leading to the disappearance of H₂ and O₂ in the gas phase. Complementary experimental and numerical studies are conducted to enhance our understanding of the recombination reaction.

Keywords Tritium, zeolite, adsorbed water, radiolysis, recombination.

La réduction de l'impact environnemental lié à l'exploitation des installations nucléaires mettant en œuvre du tritium (CEA, ITER...) nécessite des opérations d'épuration de l'atmosphère des enceintes de confinement par des systèmes de détritiation qui conduisent à la formation d'eau tritiée, de faible activité volumique. Étant donné les contraintes opérationnelles d'un entreposage sous forme liquide notamment liées aux risques de contaminations, un procédé d'adsorption de l'eau faiblement tritiée sur un matériau aluminosilicate microporeux (zéolithe 4A) est envisagé (voir encadré 1). Au sein de la structure zéolithique, les molécules d'eau s'adsorbent, en particulier en solvatant les cations compensateurs de charges, Na⁺. En cours d'entreposage, les rayonnements générés *in situ* par la décroissance radioactive du tritium (voir encadré 2) induisent des phénomènes de radiolyse, et en conséquence, la formation d'espèces réactives. Pour améliorer la description des phénomènes et mécanismes à l'œuvre dans ces systèmes, une stratégie couplant des études expérimentales sous atmosphère tritium et sous irradiations externes à des modélisations atomistiques est déployée. Ces études sont menées au sein d'une collaboration entre le CEA Valduc et le laboratoire Chrono-Environnement à l'Université de Bourgogne Franche-Comté.

Approche expérimentale

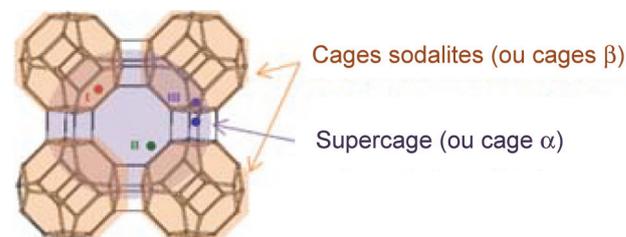
Depuis 2013, une étude expérimentale sous atmosphère tritium a été mise en place au CEA Valduc sur des réservoirs en entreposage en boîte à gants [2]. Les réservoirs contenant de la zéolithe sont chargés en eau d'activité volumique égale à 750 ou 1 620 Ci/L, à des taux de chargement compris entre 4 et 19 % massique, 19 % correspondant à la saturation en eau de la zéolithe 4A (Z4A). Au moment de leur mise en œuvre, les réservoirs en entreposage contiennent un ciel gazeux inerte : 400 mbar d'argon. Pour l'ensemble des

réservoirs, l'évolution de la composition du ciel gazeux est suivie périodiquement par analyse en spectrométrie de masse (analyse de T₂, DT, D₂, HD, H₂, HT, ³He, ⁴He, N₂ + CO, O₂, Ar, CO₂, CH₄, CT₄). Les productions de dihydrogène et de dioxygène pour les réservoirs chargés entre 4 et 14 % sont reportées dans la figure 1. À ce jour, les réservoirs chargés à 19 % ont un

Encadré 1

Zéolithe Linde Type A (LTA) [1]

Au sein de la structure zéolithique LTA, les sites cationiques se localisent sur les positions I, II et III entre la supercage et les cages sodalites. Dans le cas de la zéolithe 4A, l'unité cellulaire (UC) est composée de 96 Si, 96 Al, 384 O et 96 Na. 64 cations Na⁺ sont localisés en site I, 24 en site II et 8 en site III.



Encadré 2

Le tritium ³H

Le tritium est un isotope radioactif de l'hydrogène. Il se désintègre en noyau d'hélium 3 (³He) en émettant une particule bêta ($_{-1}^0\beta$) de faible énergie (en moyenne 5,7 keV) avec une demi-vie de 12,32 ans. Son activité massique est de l'ordre de 9 621 Ci/g, soit $3,56 \times 10^{14}$ Bq/g.

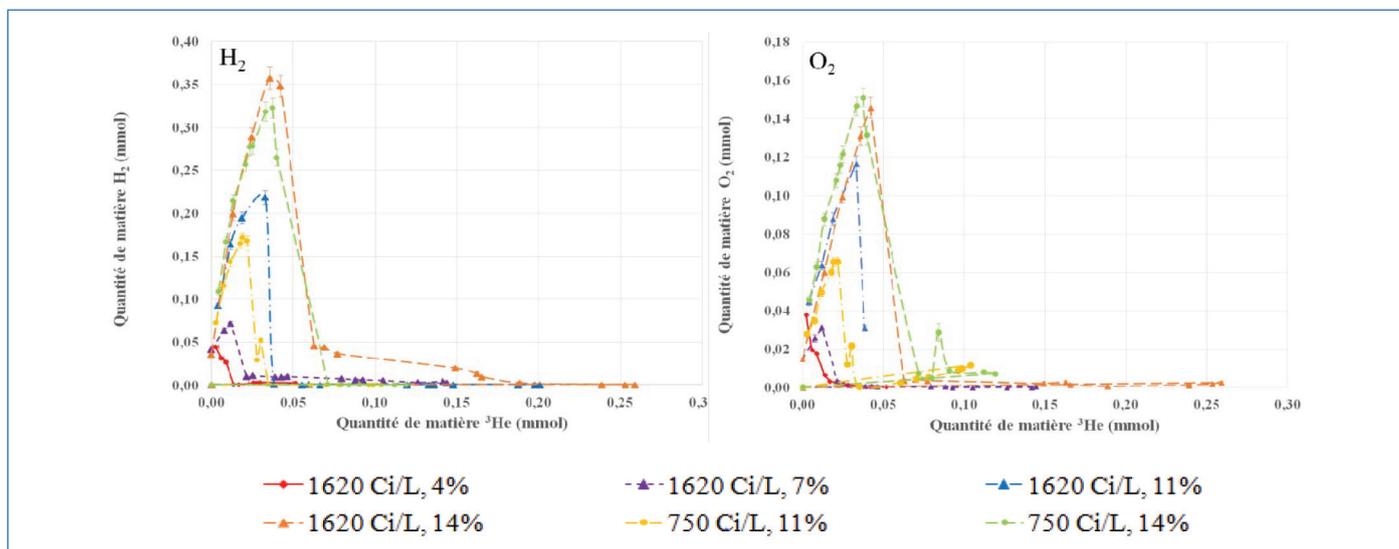


Figure 1 - Évolution des quantités de matière H₂/O₂ pour les réservoirs chargés à 4, 7, 11 et 14% en entreposage en boîte à gants.

comportement asymptotique de production de H₂ et O₂, similaire à celui de la radiolyse de l'eau libre. Par souci de lisibilité, ces résultats ne sont pas représentés sur le graphique. L'ensemble des résultats est représenté en fonction des quantités de matière en hélium 3 analysées. Cette quantité sont utilisée comme traceur du vieillissement de la zéolithe sous rayonnement β ; elle est directement corrélée à la dose reçue par la zéolithe au sein du réservoir. Elle permet également, par le suivi de son évolution, d'avoir l'assurance de la parfaite étanchéité des réservoirs tout au long du processus. En conséquence des phénomènes de radiolyse, la production de dihydrogène est mise en évidence dans l'ensemble des réservoirs, quel que soit le taux de chargement de la zéolithe. De manière générale, l'analyse des gaz produits lors de la radiolyse de l'eau adsorbée dans les Z4A a mis en évidence une fonction essentielle des zéolithes : elles favorisent le dégagement initial de dihydrogène par rapport à la radiolyse de l'eau libre.

En parallèle, dans la majorité des réservoirs, cette production s'accompagne d'un dégagement de dioxygène. Pour ces réservoirs, le rapport H₂/O₂ tend vers 2 après plusieurs semaines de radiolyse.

La radiolyse de l'eau pure H₂O laisse attendre un rapport H₂/O₂ égal à 2, si la décomposition de l'eau est stœchiométrique. Les différences initiales peuvent être observées et associées éventuellement à la formation de groupements silanol ou à un retard de diffusion du dioxygène (par stabilisation des molécules de dioxygène sur les cations sodium), qui augmentent la valeur de ce rapport.

Dans les réservoirs chargés de 4 à 14 %, une diminution des quantités de matières en phase gaz de H₂/O₂ est observée et attribuée à une recombinaison entre ces deux molécules, suivant la réaction $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$. Moins le réservoir est chargé en eau, plus cette recombinaison intervient tôt. Il est à noter qu'une fois initiée, la recombinaison ne se réalise pas instantanément, plusieurs jours pouvant être nécessaires avant recombinaison totale des quantités de matières de H₂ et O₂ en phase gaz.

Après recombinaison, les phénomènes de production de H₂ et O₂, libérés dans la phase gaz, ne se poursuivent pas.

D'après ces résultats, les phénomènes observés au cours de l'entreposage de l'eau tritiée sont similaires quelle que soit l'activité volumique de l'eau considérée.

Compte tenu des contraintes fortes de radioprotection liées à la manipulation contaminante d'eau tritiée sous forme liquide et d'activité volumique élevée, les durées d'entreposage nécessaires à la réalisation de telles expériences sont relativement longues pour atteindre une décroissance importante de l'activité. Afin de répondre à cette problématique, des études sous irradiations externes ont été mises en place en complément des manipulations sous tritium (irradiations externes réalisées aux centres CEA de Saclay et Marcoule). Celles-ci permettent de simuler les phénomènes générés sous rayonnement ionisant sans les contraintes induites par la mise en œuvre de produits radioactifs. Elles permettent également d'atteindre dans des délais raisonnables des doses totales équivalentes à celles déposées dans des systèmes au cours de plusieurs années d'entreposage. La limite de ces études reste le fait que les débits de dose se trouvent être souvent plus importants, jouant ainsi un rôle sur les concentrations locales en espèces réactives. C'est un paramètre qu'il faut prendre soin de surveiller. Des irradiations électroniques (e⁻ accélérés de 10 MeV) ont été utilisées afin de confirmer la stabilité de la structure zéolithique sous irradiations pour des doses allant jusqu'à 1 700 kGy. Des irradiations γ (de 662 keV, ¹³⁷Cs, et de 1 333 et 1 173 keV, ⁶⁰Co) ont été réalisées afin de simuler les phénomènes induits à plus faible dose (phénomènes de radiolyse et de recombinaison). En comparant les résultats obtenus sous ¹³⁷Cs et ⁶⁰Co, il apparaît que sous irradiations γ , les valeurs des rendements radiolytiques de production de dihydrogène G(H₂) sont du même ordre de grandeur (pour des débits de doses similaires). En comparant les systèmes exposés aux rayonnements β du tritium ou aux rayonnements γ , les rendements radiolytiques sont très similaires. Les phénomènes engendrés sous irradiations γ sont donc représentatifs de ceux observés lors de l'entreposage à long terme d'eau tritiée.

Sur la figure 2, les rendements radiolytiques apparents, calculés en fonction de l'énergie reçue par l'ensemble du système eau + zéolithe, sont représentés en fonction du taux de chargement en eau pour des zéolithes exposées aux rayonnements γ . Un maximum de dégagement de dihydrogène apparaît pour un taux compris entre 11 et 13 %, ce qui correspond à la configuration pour laquelle le maximum de couverture des surfaces internes de la zéolithe est atteint (cages β saturées et cages α tapissées par les molécules

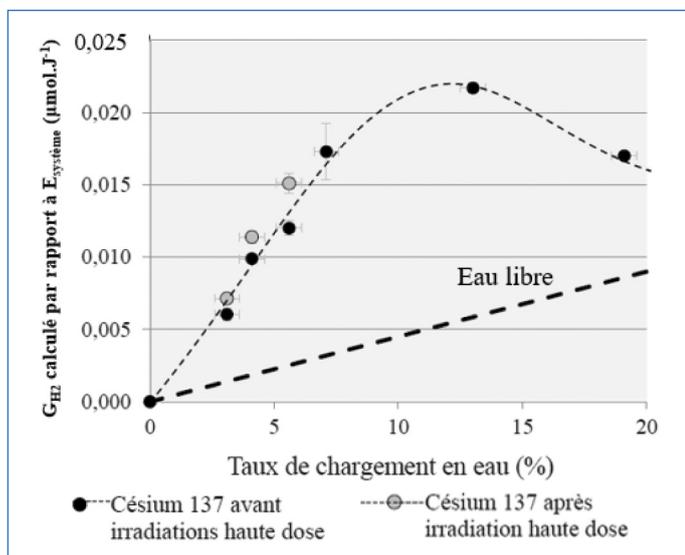


Figure 2 - $G(\text{H}_2)$ apparentes calculées par rapport à l'énergie reçue par le système en fonction du taux de chargement massique [3]. Le rendement radiolytique de l'eau libre est rappelé par une ligne en pointillés.

d'eau – encadré 1). L'efficacité des transferts d'énergie de la matrice à l'eau serait ainsi maximale à ces taux de chargement, ce qui permettrait d'expliquer le rôle catalytique de la Z4A sur la décomposition de l'eau. En effet, la rupture de la liaison covalente H-OH serait facilitée par la formation de liaison hydrogène entre les molécules d'eau et la structure zéolithique. La décomposition de l'eau adsorbée serait ainsi favorisée et induirait une concentration importante en produits primaires de radiolyse, ce qui augmenterait la quantité de produits stables formés.

D'après les résultats expérimentaux, le phénomène de recombinaison, observé pour les faibles taux de chargement en eau, pourrait s'expliquer par la stabilisation des radicaux hydroxyle sur les sites d'adsorption disponibles dans la Z4A, et par la diffusion ralentie des espèces réactives associée à l'immobilisation de l'eau porale.

Approche par la simulation numérique

Dans le but de mieux comprendre les résultats expérimentaux observés lors de la radiolyse et de la recombinaison de l'eau sous rayonnements (β ou γ), une étude est conduite en collaboration avec le laboratoire Chrono-Environnement de l'Université de Bourgogne Franche-Comté. Des simulations numériques par méthodes statiques (Monte Carlo, DFT) et dynamique (AIMD) – voir encadré 3 – permettent dans un premier temps de modéliser la localisation des espèces radiolytiques au sein de la structure zéolithique, et dans un second temps quantifieraient leur réactivité.

L'optimisation de la structure de la Z4A a été réalisée en s'appuyant sur des données issues de la bibliographie, et notamment grâce à la base de données de l'IZA (Association Internationale de la Zéolithe) qui regroupe l'ensemble des structures et des modèles numériques des zéolithes. La succession de trois étapes d'optimisation avec des degrés de liberté et des critères de convergence différents est nécessaire pour minimiser l'énergie électronique de la zéolithe compte tenu de la taille importante de la maille unitaire et donc du nombre de degrés de liberté associé au système étudié.

La figure 3 représente la structure de la Z4A après optimisation. À titre de comparaison, les paramètres de maille connus

dans la littérature sont $a = b = c = 24,555 \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [5]. Les longueurs et les angles de liaison sont mesurés pour la structure optimisée. Les variations, entre parenthèses, sont calculées par comparaison des résultats obtenus avec ceux issus de la bibliographie [6]. Au sein de la structure, les cations compensateurs de charge peuvent avoir trois positions nommées sur la figure Na(1), Na(2) et Na(3).

Afin de valider la structure préalablement optimisée par DFT, des isothermes d'adsorption d'eau sont calculées par la méthode Monte Carlo (champs de force CLAY et TIP5P). Ces isothermes sont réalisées pour des pressions comprises entre 10^{-5} et 3 kPa, à $T = 298 \text{ K}$.

Sur la figure 4, les résultats numériques (en rouge) sont confrontés à ceux obtenus expérimentalement pour la Z4A pure (sans liant, en bleu) et la Z4A expérimentale (commerciale avec liant, en noir). Les différents régimes d'adsorption sont bien modélisés numériquement, la maille optimisée peut être validée qualitativement.

Les études d'adsorption de chaque molécule (H_2O , H_2 ou O_2) ont été conduites par DFT en statique puis en dynamique AIMD (code VASP). Afin de réduire les durées de calculs AIMD, la maille de substitution ZK4 a été utilisée à la place de la

Encadré 3

Simulations numériques : méthodes statiques et dynamiques

• Méthode Monte Carlo

Méthode statistique basée sur des tirages aléatoires de configurations atomiques, afin de ne retenir que les configurations présentant un minimum d'énergie et de leur associer une probabilité permettant de pondérer leur représentativité. C'est l'algorithme de Metropolis qui effectue de façon préférentielle un échantillonnage dans des configurations qui ont les probabilités les plus significatives. Cet algorithme utilise les chaînes de Markov qui permettent de conserver la configuration la plus stable à chaque tirage. À travers cette méthode de modélisation classique, les interactions intra- et intermoléculaires sont prises en compte par l'utilisation de champs de forces. Ceux-ci permettent de décrire les forces élastiques et harmoniques par une fonction d'énergie potentielle.

• Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (« density functional theory », DFT) permet de remplacer la fonction d'onde multi-électronique des méthodes traditionnelles telles que Hartree-Fock par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multi-électronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables de position. La DFT est une méthode de calcul quantique qui permet ainsi l'étude de la structure électronique des systèmes de tailles très variées, allant de quelques atomes à plusieurs centaines. Elle est largement appliquée à l'étude statique des molécules gazeuses piégées dans la Z4A, améliorant notre compréhension de l'origine microscopique de leur piégeage (calculs effectués au Mesocentre de Calcul de l'Université de Franche-Comté, Besançon).

• Dynamique moléculaire ab initio (AIMD)

Une étape supplémentaire est franchie, en envisageant cette fois la dynamique de ces espèces au sein des matériaux poreux, c'est-à-dire en introduisant la température de mise en œuvre des entrepôts. Cette méthode mixte permet de traiter les mouvements des électrons de manière quantique et ceux de leurs noyaux classiquement. Des capacités de calcul encore bien supérieures sont nécessaires, ainsi que la réduction de la maille (calculs AIMD effectués au Très Grand Centre de Calcul (TGCC), allocation GENCI, sur la maille réduite ZK4).

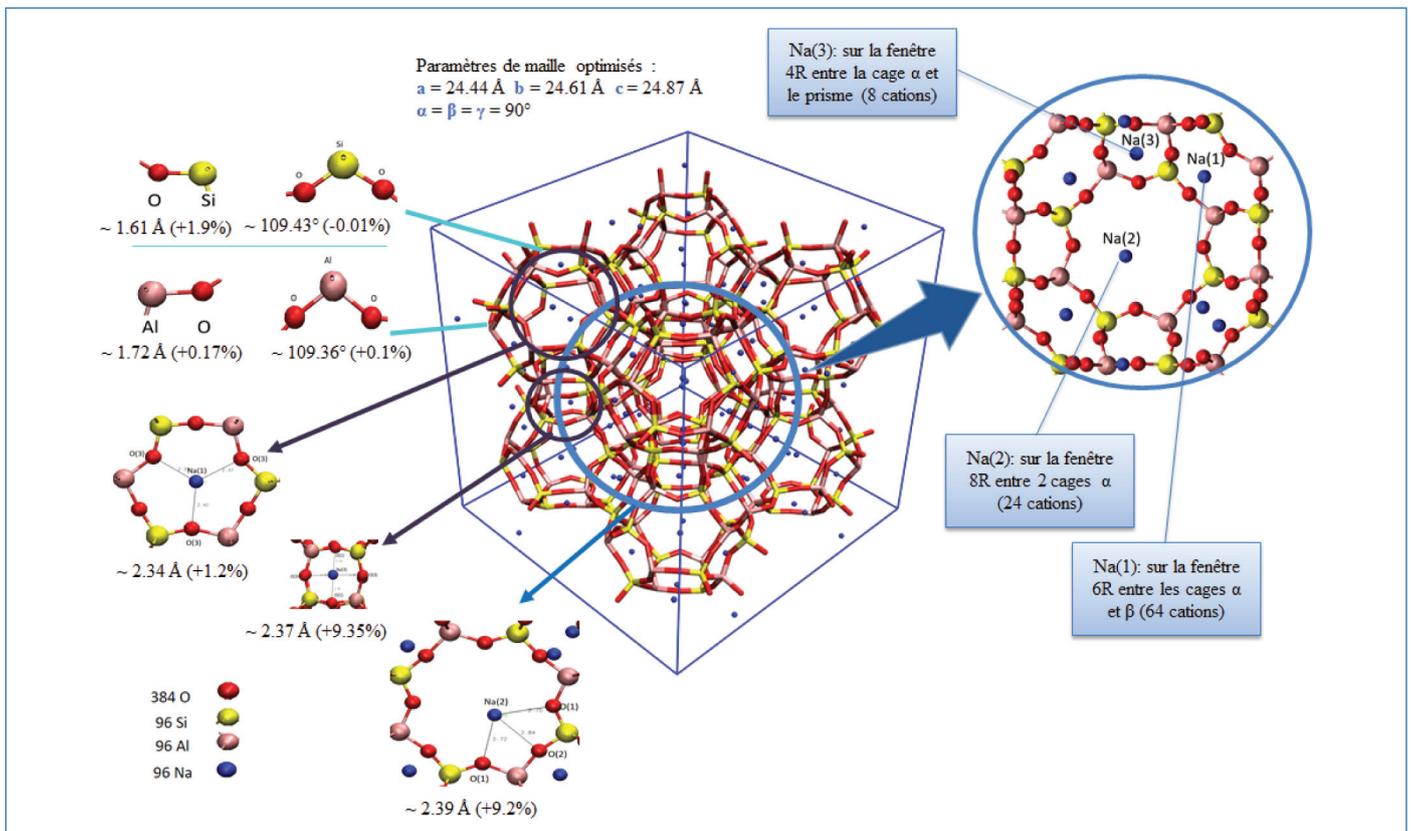


Figure 3 - Optimisation de la structure et du positionnement des cations Na^+ [4].

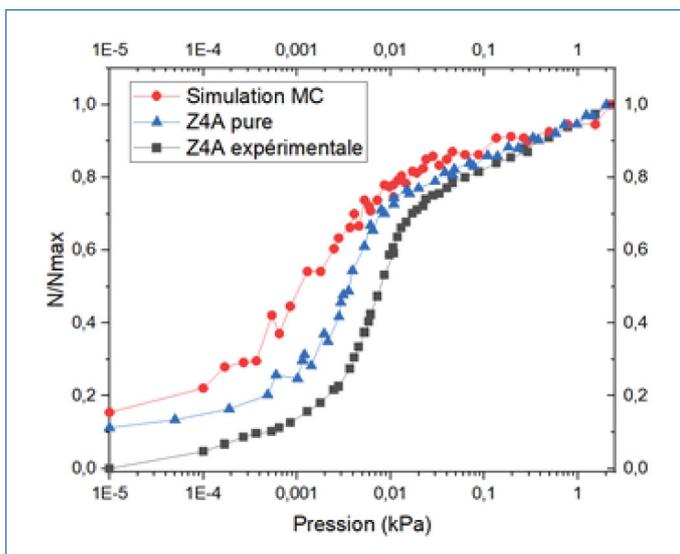


Figure 4 - Comparaison des isothermes calculées numériquement et des isothermes expérimentales.

Z4A [7]. En DFT, des énergies d'adsorption similaires sont calculées pour les deux mailles, validant ainsi l'utilisation de la ZK4.

Les molécules d'eau sont fortement adsorbées au sein de la structure sur quatre sites préférentiels. En plus des interactions fortes avec la structure zéolithique (cations et oxygènes de la maille), les molécules se réorientent pour former des liaisons hydrogène entre elles (figure 5). Les calculs AIMD montrent que les molécules d'eau restent très stables autour de leur position optimisée.

Les études d'adsorption et de co-adsorption des molécules O_2 et H_2 (figure 6) montrent que O_2 est fortement stabilisé au sein de la maille, mais cependant moins que H_2O . En AIMD,

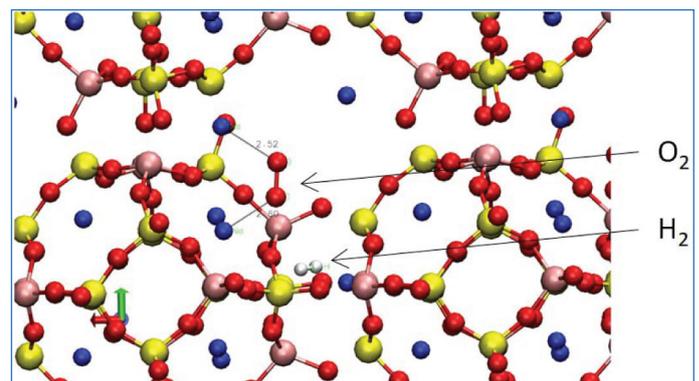


Figure 5 - Adsorption de H_2 et O_2 sein de la ZK4.

Site d'adsorption	E_{ads} (kJ mol^{-1})
Dans la cage β , à proximité de Na(1)	- 99,5
À proximité de Na(2)	- 97,32
Dans la cage α , à proximité de Na(3)	- 88,73
Dans la cage α (bulk)	- 59,4

Figure 6 - Adsorption de H_2O au sein de la Z4A : réorientation des molécules et calcul des énergies d'adsorption associées.

O_2 reste stable autour de sa position optimisée entre les cations Na(1) et Na(3) ($E_{\text{ads}} = -31,9 \text{ kJ mol}^{-1}$). Son énergie d'adsorption étant plus faible que celle de l'eau, O_2 se trouve stabilisé plus ou moins fortement en fonction du taux de chargement massique. Cette stabilisation pourrait s'avérer

être une étape initiale essentielle conduisant à la réaction de recombinaison. À saturation, l'hypothèse est que la molécule de O₂ serait moins stabilisée et la réaction ne serait alors pas favorisée.

A contrario, H₂, dont l'énergie d'adsorption est très faible, diffuse quasi librement au sein de la structure, puisque très sensible à l'agitation thermique à 298 °C.

Du numérique à l'expérimental : vers une compréhension du mécanisme de recombinaison

Les calculs numériques prédisent une forte stabilisation de H₂O par les cations Na⁺ de la structure. La plus forte interaction est obtenue pour 96 H₂O UC⁻¹ (pour 96 Na⁺ UC⁻¹; UC : « unit cell »), ce qui représente macroscopiquement un taux de chargement massique d'environ 12,7 %. Numériquement et expérimentalement, nous avons également montré qu'il existe une forte corrélation entre le nombre de H₂O et leur réactivité, le maximum de dégagement de H₂ étant mesuré expérimentalement à un taux compris entre 11 et 13 % (figure 2). Cette coïncidence n'est sûrement pas fortuite.

Par la suite, la résolution de la problématique de la recombinaison passera donc par l'étude de la réactivité des molécules adsorbées – par recherche du chemin de réaction, en utilisant les méthodes de la chimie quantique : GAUSSIAN – ou par l'étude de la dynamique des mélanges gazeux dans la zéolithe et dans son environnement proche, en fonction de son hydratation – en définissant les probabilités de rencontre, par utilisation des méthodes de cinétique Monte Carlo.

[1] D.W. Breck *et al.*, Crystalline zeolites. I. The properties of a new synthetic zeolite, type A, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, *78*, p. 5963-72.

[2] L. Frances *et al.*, Self-radiolysis of tritiated water stored in zeolites 4A: production and behavior of H₂ and O₂, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, p. 28462-69.

[3] L. Frances *et al.*, Hydrogen radiolytic release from 4A zeolite/water systems under γ irradiations, *Rad. Phys. Chem.*, **2015**, *110*, p. 6-11.

[4] J. Randrianandrana *et al.*, Adsorption study of main gas products from water radiolysis on 4A zeolite, by numerical simulations, *Fusion Sci. Technol.*, **2021**, *77*, p. 19-25.

[5] D.A. Faux *et al.*, Molecular dynamics studies of hydrated and dehydrated N⁺ zeolite A4, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, p. 1762-68.

[6] M.G. Martin, MCCCSTowhee: a tool for Monte Carlo molecular simulation, *Mol. Simulat.*, **2013**, *39*, p. 1212-22.

[7] K. Yoshida *et al.*, Atomic sites and stability of Cs⁺ captured within zeolitic nanocavities, *Sci. Rep.*, **2013**, *3*, 2457.

Caroline CHAMBELLAND*¹, ingénieure, **Manuel GRIVET***², maître de conférences, **Joharimanitra RANDRIANANDRAINA**², doctorant, **Christophe RAMSEYER**², professeur, **Jean-Emmanuel GRÖETZ**², maître de conférences, **Didier DUCRET**¹, ingénieur, **Bruno CARDEY**², maître de conférences, et **Freddy TORREALBA ANZOLA**², ingénieur de recherche.

*Caroline.CHAMBELLAND@cea.fr

¹CEA, Centre d'études de Valduc, 21120 Is-sur-Tille.

²Laboratoire Chrono-Environnement, UMR 6249, Université Bourgogne Franche-Comté.

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS ILLUSTRÉS

En 1869, Dmitri Mendeleïev pose les premiers concepts du tableau périodique des éléments, l'alphabet du chimiste. Près de 150 ans de recherche seront nécessaires pour confirmer l'existence des 118 atomes qui le constituent. Associés en une infinité d'assemblages par la nature et le chimiste, ces atomes sont à la base des innovations et des objets de notre quotidien. Derrière ce tableau se cache une modernité que l'on prend plaisir à (re)découvrir.

LÉGENDE

- HALOGÈNES
- MÉTAUX ALCALINO-TERREUX
- ACTINIDES
- GAZ NOBLES
- MÉTAUX DE TRANSITION
- AUTRES
- MÉTAUX ALCALINS
- LANTHANIDES

■ Les cases sans illustration correspondent aux atomes artificiels

Numéro atomique

Masse molaire (g/mol)

Symbole chimique

Nom

Pour en savoir plus, lelementarium.fr

FRANCE CHIMIE #GracealaChimie #AnneedelaChimie Société Chimique de France *Le réseau des chimistes*