



HAL
open science

Radiolyse de l'eau confinée dans les zéolithes 4A : application à l'entreposage d'eau tritiée

Laëtitia Frances

► **To cite this version:**

Laëtitia Frances. Radiolyse de l'eau confinée dans les zéolithes 4A : application à l'entreposage d'eau tritiée. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université de Franche-Comté, 2014. Français. NNT : 2014BESA2061 . tel-01315545

HAL Id: tel-01315545

<https://theses.hal.science/tel-01315545>

Submitted on 13 May 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ
École Doctorale Carnot-Pasteur



THÈSE DE DOCTORAT

Spécialité : Chimie Physique

Présentée par :

FRANCES Laëtitia

Soutenue le **7 Novembre 2014**

RADIOLYSE DE L'EAU CONFINÉE DANS LES ZÉOLITES 4A :
APPLICATION À L'ENTREPOSAGE D'EAU TRITIÉE

*Laboratoire Chrono-Environnement, UMR CNRS 6249
Département Tritium, CEA Valduc*

Commission d'examen :

Président du jury :	Dr. BELLAT J.-P.	Professeur, Directeur de l'équipe Adsorption sur Solides Microporeux, LICB Dijon
Rapporteurs :	Dr. BALDACCHINO G.	Ingénieur Chercheur, Laboratoire de Radiolyse, CEA Saclay
	Dr. PATARIN J.	Directeur de Recherche CNRS, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse
Examineurs :	Dr. DUCRET D.	Ingénieur Chercheur, Département Tritium, CEA Valduc
	Dr. GRIVET M.	Maître de Conférence, Laboratoire Chrono-Environnement, Besançon
	Dr. GROETZ J.-E.	Maître de Conférence, Laboratoire Chrono-Environnement, Besançon
	Dr. PETIT L.	Ingénieure Chercheuse, ANDRA
	Dr. RENAULT J.-P.	Ingénieur Chercheur, Directeur du Laboratoire de Radiolyse, CEA Saclay

UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ
École Doctorale Carnot-Pasteur



THÈSE DE DOCTORAT

Spécialité : Chimie Physique

Présentée par :

FRANCES Laëtitia

Soutenue le **7 Novembre 2014**

RADIOLYSE DE L'EAU CONFINÉE DANS LES ZÉOLITES 4A :
APPLICATION À L'ENTREPOSAGE D'EAU TRITIÉE

*Laboratoire Chrono-Environnement, UMR CNRS 6249
Département Tritium, CEA Valduc*

Commission d'examen :

Président du jury :	Dr. BELLAT J.-P.	Professeur, Directeur de l'équipe Adsorption sur Solides Microporeux, LICB Dijon
Rapporteurs :	Dr. BALDACCHINO G.	Ingénieur Chercheur, Laboratoire de Radiolyse, CEA Saclay
	Dr. PATARIN J.	Directeur de Recherche CNRS, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse
Examineurs :	Dr. DUCRET D.	Ingénieur Chercheur, Département Tritium, CEA Valduc
	Dr. GRIVET M.	Maître de Conférence, Laboratoire Chrono-Environnement, Besançon
	Dr. GROETZ J.-E.	Maître de Conférence, Laboratoire Chrono-Environnement, Besançon
	Dr. PETIT L.	Ingénieure Chercheuse, ANDRA
	Dr. RENAULT J.-P.	Ingénieur Chercheur, Directeur du Laboratoire de Radiolyse, CEA Saclay

« L'Homme se découvre lorsqu'il se mesure à un obstacle »

Antoine de Saint-Exupéry

Remerciements

Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier Manuel GRIVET pour la qualité de son encadrement. Ses aptitudes scientifiques d'une part, mais également humaines ont permis le déroulement de cette thèse dans des conditions idéales. En me laissant un maximum d'autonomie, tout en offrant une disponibilité et un soutien irréprochables, il a fait de mon parcours en thèse une expérience extrêmement formatrice. Ce qu'il m'a transmis, me suivra j'en suis sûre, bien au-delà de la thèse. Je remercie également Didier DUCRET, au contact de qui j'ai appris beaucoup, qui m'a fait confiance et qui a toujours su formuler le bon conseil au moment opportun. Je ne le remercierai jamais assez pour ses recommandations, ses encouragements et son soutien lorsqu'il a fallu comprendre les résultats les plus inattendus, ou lorsqu'il a fallu franchir des obstacles tout aussi inattendus. Je souhaite également remercier Jean-Emmanuel GROETZ, qui a, en particulier, eu la patience de m'expliquer le fonctionnement de MCNPX, alors que je n'étais pas du tout familière de la simulation numérique. Je suis également très reconnaissante à Mikaël DOUILLY de s'être immédiatement et toujours impliqué lors de la mise en place du suivi de la radiolyse *in-situ*. Il m'a fait profiter de ses connaissances, de son expérience très large, mais aussi de sa bonne humeur et de son dynamisme, ce qui m'a permis non seulement de gagner un temps précieux, mais également de travailler sereinement. J'aimerais également exprimer ma reconnaissance à Jean-Marie FONTAINE, qui s'est intéressé et impliqué, scientifiquement et humainement, lors de ces expériences et plus généralement, dans mon projet de thèse. Il a largement contribué à rendre le suivi de la radiolyse *in-situ* possible, malgré la double contrainte de la durée d'une thèse et des contraintes de sûreté et de sécurité associées à la réalisation de manipulations en milieu nucléaire.

Je suis également reconnaissante à Gérard BALDACCHINO et Joël PATARIN, qui m'ont fait profiter de leur expertise et de leur expérience en acceptant d'être les rapporteurs de mon manuscrit. Je remercie Jean-Pierre BELLAT, Jean-Philippe RENAULT et Laurence PETIT, qui ont bien voulu porter un regard critique sur mon travail en rejoignant mon jury de thèse.

J'ai eu la chance de passer du temps dans quatre laboratoires différents, dans lesquels j'ai toujours été chaleureusement accueillie. Marc THEOBALD et avant lui Sylver HEINZ, m'ont permis d'être rapidement intégrée au sein du LAER, au CEA de Valduc. J'ai été touchée par la bonne volonté et la disponibilité de mes « babysitter », Franck, Arnaud, Cécile, Sylvain, Nicolas, Armelle, Vincent, Laurent, Christophe, Nathalie... venus m'assister pour la réalisation de certaines expériences, ou pour leur mise en place. Je n'oublierai pas non plus le « PC gaz » et sa bonne humeur, Aurélie, oreille attentive, avec qui j'ai partagé un bureau dans une ambiance à la fois sympathique et studieuse, et les gens de LCEP, en particulier Frank et Jean-Louis. Sans leur dévouement, les expériences de suivi de la radiolyse *in-situ* n'auraient pas pu avoir lieu. Mes remerciements vont plus généralement à l'ensemble des gens de l'installation, qui en font un endroit convivial où il fait bon travailler. J'ai toujours trouvé sans difficulté des portes ouvertes sur des bureaux occupés par des gens à la fois curieux et disposés à

dispenser quelques conseils ou à échanger sur un résultat, sur une « énigme scientifique ». L'avis et les conseils de Jacques CAGNOUX, d'Olivier LEGAIE et de Georges GENESTIER, ont également été précieux.

Je me souviendrai également de mon accueil au CEA de Saclay, au sein du Laboratoire de Radiolyse de Jean-Philippe RENAULT, et de son ambiance chaleureuse. A de nombreuses reprises, les gens ont suspendu leur travail en cours, sans jamais s'en plaindre, pour me permettre de lancer une irradiation, durant des semaines où mon temps était minuté. Charles a eu la patience de m'initier à la « chromato », lors de mon premier passage au laboratoire. A la découverte de résultats parfois surprenants, j'ai également toujours trouvé une oreille attentive avec qui les partager et en discuter. Pour ces échanges scientifiques et pour toutes les autres discussions aussi (Nikon vs Pentax...), je veux remercier sincèrement l'ensemble des permanents, doctorants, post-doctorants que j'ai eu la chance de connaître. Je suis chaque fois revenue du laboratoire de Radiolyse avec de nombreux résultats, mais aussi avec une foule de bons souvenirs.

Le temps passé à l'Université de Dijon me laissera également d'excellents souvenirs, faits de riches échanges scientifiques. Je salue en particulier la patience et l'investissement de Jean-Pierre BELLAT, de Guy WEBER, d'Igor BEZVERKHYY, qui m'ont initiée aux multiples techniques de caractérisation du laboratoire. J'ai beaucoup apprécié également l'accueil d'Anthony d'abord puis d'Aurélié, dans le « bureau des thésards ». Que tous soient sincèrement remerciés pour toutes les discussions scientifiques (et aussi pour les discussions moins scientifiques) ainsi que pour leur intérêt et leur soutien, au-delà des expériences réalisées au sein du laboratoire.

Le temps que j'ai passé, au LCPR-AC devenu Chrono-Environnement, depuis le début de mon Master jusqu'à la fin de ma thèse, m'ont amenée à « taper aux portes » de nombreuses personnes, notamment celles de Bruno, Sarah, Christophe, Michel, Mironel, Jean-Baptiste, Franck... Je les remercie pour leur aide et pour avoir toujours pris le temps de répondre à mes questions. Merci également à tous les thésards, post-doctorants, stagiaires... Béatrice, qui dès le master, armée d'une bouilloire, a été à l'origine d'un accueil que j'ai beaucoup apprécié... Julien, et nos débats, parfois animés mais toujours intéressants ^^... Zayd, qui a participé à mon initiation à la « SAP »... Sophie et sa joie de vivre, ses récits d'aventures à travers le monde... Geoffrey, son humour, et ses bruyantes ouvertures de porte... Déborah et sa générosité, toujours disponible lorsqu'il s'agit d'écouter ou de donner un coup de main... Merci également à Guillaume, Yehya, Omar, Rima, Dalil, Pierrick, Antoine, Victor, Laurent, Odile, Francis, Boutheïna... et tous ceux que j'aurais oubliés ici, que j'ai croisés plus ponctuellement, mais qui ont également contribué à la magie de mon aventure « thèse ».

Mon parcours m'a également offert la chance de côtoyer d'autres scientifiques, de laboratoires voisins, qui ont embelli cette aventure. Merci à Fanny, Florian, Gloria, Tjasa, Aymeric, Akim, Manue, Antony, Anne (« Tata » !!), Pierre, Mélanie, Sophie, Boris, Cédric, Claire...

Je finis ici, en remerciant plus généralement l'ensemble des personnes (et elles sont nombreuses !), qui ont fait de ce travail de thèse une riche aventure scientifique, mais aussi et surtout une magnifique aventure humaine. Grâce à eux, tout au long de ma thèse, mais plus particulièrement encore durant les derniers mois, aucun obstacle ne m'a paru infranchissable.

Je voudrais également exprimer ici ma reconnaissance à mes « premier et plus fidèles supporters », mes parents et mes frères et sœur (à qui je souhaite secrètement de pouvoir vivre également cette belle aventure que représente une thèse ^^). Leur soutien, leur confiance, leur joie de vivre, nos fou-rires, m'ont permis de pouvoir toujours trouver les ressources nécessaires pour avancer. J'associe à ma famille de nombreux amis, non scientifiques, qui ont supporté quelques longues tirades parlant de « zéolithes », de « tritium », de « radiolyse », sans jamais (trop) s'en plaindre ^^.

Sommaire

Sommaire

Introduction Générale	3
<u>Chapitre 1 : Adsorption d'eau tritiée dans les zéolithes 4A : état de l'art</u>	
Introduction	9
I. Structure et propriétés des zéolithes 4A	9
1.1. Structure des zéolithes 4A	9
1.2. Propriétés d'adsorption de l'eau	12
1.3. Désorption de l'eau : conditions d'activation	16
II. Radiolyse de l'eau libre et autoradiolyse de l'eau tritiée	18
2.1. Interactions rayonnement / matière	18
2.2. Grandeurs utilisées en chimie sous rayonnement	21
2.3. La radiolyse de l'eau	24
2.4. Particularités de l'autoradiolyse de l'eau tritiée	27
III. La radiolyse de l'eau adsorbée	34
3.1. Influence des interactions de surface	34
3.2. Influence du confinement	35
3.3. Radiolyse de l'eau adsorbée dans les zéolithes A	37
3.4. Influence du ciel gazeux sur la production de dihydrogène	43
Conclusion	45
<u>Chapitre 2 : Suivi de la radiolyse par analyses de gaz</u>	
Introduction	57
I. Radiolyse de systèmes zéolithes 4A / eau : irradiations externes	58
1.1. Intérêt des irradiations externes	58
1.2. Conditionnement des zéolithes : contrôle du taux de chargement	60
1.3. Dosimétrie	62
1.4. Protocoles d'irradiations et représentation des résultats	65
1.5. Dégagement de dihydrogène en fonction de E_{eau}	66
1.6. Dégagement de dihydrogène en fonction de $E_{\text{système}}$	72

II. Autoradiolyse de l'eau tritiée adsorbée sur zéolithes	76
2.1. Présentation du montage et du mode opératoire	76
2.2. Synthèse d'eau tritiée chimiquement pure	80
2.3. Chargement des zéolithes : contrôle du taux de chargement	83
2.4. Suivi de l'autoradiolyse de l'eau tritiée adsorbée sur zéolithes	88
Conclusion	102

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
1.2. DRX : Etude de la structure cristallographique	117
1.3. Propriétés d'adsorption de l'eau	119
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
2.2. Maîtrise du taux de chargement en eau avant et en cours d'acquisition	137
2.3. La PALS appliquée aux zéolithes 4A	141
2.4. La DBS appliquée aux zéolithes 4A	151
Conclusions	157

Chapitre 4 : Les rôles joués par les zéolithes 4A sur la radiolyse de l'eau adsorbée

Introduction	168
I. Les zéolithes 4A et la radiolyse de l'eau	169
1.1. Mobilité de l'eau	170
1.2. Transferts d'énergie	172
1.3. Catalyse aux interfaces zéolithes – eau	176
1.4. Zéolithes 4A et radiolyse de l'eau : synthèse des processus proposés	181

II.	Les zéolithes 4A et la recombinaison H₂/O₂	182
2.1.	Identification et caractéristiques de la recombinaison entre H ₂ et O ₂	182
2.2.	Rôle catalytique des zéolithes 4A	190
III.	Application à l'entreposage d'eau tritiée dans les zéolithes 4A	194
	Conclusions et perspectives	196
	Annexe 1 : Chromatographie en phase gazeuse, dispositif et protocole expérimental	207
	Annexe 2 : Suivi de l'autoradiolyse de l'eau tritiée, perspective isométrique du montage	211
	Annexe 3 : Cinétique de l'échange isotopique T₂/H₂	214
	Annexe 4 : Résultats des analyses de gaz réalisées en spectrométrie de masse	223
	Annexe 5 : Déconvolution des spectres PALS : Résultats détaillés	235

Introduction Générale

Introduction générale

Certaines activités de la Direction des Applications Militaires du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives impliquent la mise en œuvre de tritium, notamment sous forme gazeuse. Les systèmes de détritiation des atmosphères des boîtes à gants, dans lesquelles sont implantés les « procédés tritium », conduisent à la formation d'eau tritiée qui est entreposée sous forme d'eau adsorbée.

Les contrôles périodiques de la pression et de la composition du ciel gazeux des réservoirs d'entreposage ne permettent pas de comprendre l'ensemble des phénomènes en jeu. Nous avons donc cherché, au travers des expériences présentées dans ce manuscrit, à comprendre le comportement de systèmes zéolithe 4A/eau soumis à différents types de rayonnements ionisants et aux espèces réactives qu'ils induisent. Nous nous sommes concentrés sur le cas idéal de l'eau chimiquement pure.

Une étude bibliographique présente d'abord les zéolithes 4A. La description de leur structure permet de comprendre leurs propriétés d'adsorption de l'eau. La radiolyse de l'eau libre est ensuite décrite. Les particularités de la décomposition de l'eau adsorbée et de l'eau tritiée sont alors introduites à partir des résultats référencés disponibles.

Puisque l'interaction entre la zéolithe 4A et l'eau évolue au fil de son adsorption, nous nous sommes intéressés à l'influence du taux de chargement en eau sur sa décomposition. Deux approches ont été utilisées. La première approche consiste à étudier la radiolyse de l'eau adsorbée dans des zéolithes 4A soumises à deux sources de rayonnements externes. La décomposition de l'eau est suivie par analyse de gaz, en particulier, le dégagement de dihydrogène est quantifié. La caractérisation des échantillons à l'issue de ces irradiations permet d'étudier l'éventuelle altération de la matrice, lorsqu'elle est exposée aux rayonnements ionisants et aux espèces réactives issues de la radiolyse de l'eau. La seconde approche a consisté à suivre l'autoradiolyse de l'eau tritiée en situation d'entreposage, par analyses de gaz. Cette seconde approche limite la caractérisation post-irradiations des échantillons. Ceux-ci étant contaminés par l'eau tritiée, ils ne peuvent être étudiés qu'à partir de moyens d'analyses nucléarisés. Néanmoins, les irradiations causées par le tritium sont les seules qui soient quantitativement représentatives de la radiolyse en situation d'entreposage.

La confrontation des dégagements de gaz mesurés lors de la radiolyse externe ou de l'autoradiolyse de l'eau tritiée et des modifications physico-chimiques éventuelles des zéolithes est finalement réalisée. Cette discussion permet de proposer des éléments de réponse et de prévision des phénomènes intervenant lors de l'autoradiolyse de l'eau tritiée confinée dans les zéolithes 4A.

Chapitre 1

Adsorption d'eau tritiée dans les zéolithes 4A : état de l'art

Chapitre 1 : Adsorption d'eau tritiée dans les zéolithes 4A : état de l'art

Introduction	9
I. Structure et propriétés des zéolithes 4A	9
1.1. Structure des zéolithes 4A	9
a. Structure cristallographique.....	9
b. Localisation des cations compensateurs de charge.....	10
c. Volumes microporeux	11
1.2. Propriétés d'adsorption de l'eau.....	12
a. Isothermes d'adsorption d'eau	12
b. Influence du liant.....	13
c. Localisation des molécules d'eau et interaction eau/zéolithe.....	14
1.3. Désorption de l'eau : conditions d'activation.....	16
II. Radiolyse de l'eau libre et autoradiolyse de l'eau tritiée.....	18
2.1. Interactions rayonnement / matière	18
a. Interaction rayonnement γ / matière	18
b. Interaction rayonnement β^- / matière.....	20
2.2. Grandeurs utilisées en chimie sous rayonnement.....	21
a. Notion de Transfert d'Energie Linéique.....	21
b. Notion de rendement radiolytique.....	22
c. Structure et géométrie des dépôts d'énergie.....	23
2.3. La radiolyse de l'eau	24
a. Mécanisme.....	24
b. Rendements radiolytiques primaires	26
2.4. Particularités de l'autoradiolyse de l'eau tritiée	27
a. Le tritium.....	27
b. L'eau tritiée	28
c. Mécanisme de la radiolyse de l'eau.....	28
d. Composition de la phase gazeuse à long terme (260 jours).....	32

III. La radiolyse de l'eau adsorbée	34
3.1. Influence des interactions de surface.....	34
3.2. Influence du confinement.....	35
3.3. Radiolyse de l'eau adsorbée dans les zéolithes A	37
a. Influence du type de rayonnement sur la radiolyse de l'eau adsorbée (zéolithes 5A)	37
b. Etude comparative de la radiolyse dans les zéolithes A.....	41
3.4. Influence du ciel gazeux sur la production de dihydrogène	43
Conclusion.....	45
Références	46
Liste des figures.....	50
Liste des tableaux	52

Introduction

Ce chapitre présente un bilan des connaissances actuelles liées aux phénomènes impliqués lors de la radiolyse des systèmes eau tritiée / zéolithes 4A. Leur structure sera d'abord présentée, permettant de comprendre le comportement de l'eau adsorbée et l'influence que peut avoir le confinement, dans des cavités de dimensions nanométriques, sur les propriétés thermodynamiques de l'eau.

L'état de l'art concernant la radiolyse de l'eau libre d'abord, permettra de mettre en lumière la spécificité de l'autoradiolyse de l'eau tritiée par rapport à l'eau non tritiée soumise à différents types d'irradiations externes. Les effets potentiels du confinement et des interactions de surface sur les phénomènes radiolytiques dans de l'eau adsorbée pourront alors être présentés.

I. Structure et propriétés des zéolithes 4A

Le terme « zéolithe » ou « zéolite » vient du grec « zêo », bouillir et « lithos » la pierre. Cette nouvelle classe de minéraux est découverte par Alex Frederik Crönstedt en 1756, qui les nomme ainsi en raison du comportement des stilbites, sous l'action d'un chalumeau. Littéralement, au moment de leur découverte, chauffées, les stilbites semblent capables de « bouillir ». Les zéolithes sont en fait des aluminosilicates microporeux. Il existe de nombreux types de zéolithes, naturelles ou synthétiques (218 recensés en 2014 [1], [2]). Les zéolithes 4A, de type LTA (Linde Type A), sont obtenues par synthèse. Elles sont fortement hydrophiles. Leurs propriétés physico-chimiques découlent de leur structure.

1.1. Structure des zéolithes 4A

a. Structure cristallographique

Les zéolithes LTA, aluminosilicates microporeux cristallins, sont formées d'un enchaînement régulier de tétraèdres TO_4 . T désigne l'Aluminium ou le Silicium, présents en proportion égale et rencontrés alternativement dans la composition de la charpente zéolithique. A plus grande échelle, l'organisation dans l'espace des tétraèdres TO_4 forme une structure cristalline à géométrie cubique (Figure I-1). Trois types de volumes libres apparaissent dans cette géométrie : les cages β ou sodalites au sommet du cube, les cages α ou supercages au centre et les prismes assurant la jonction entre les cages β , appelés D4R (Double Four-membered Ring). Les dimensions de ces volumes sont quasiment indépendantes du type de zéolithe LTA si l'on se réfère à leurs paramètres de mailles [3]. Le diamètre des cages α et des cages β , octaèdres tronqués souvent assimilés à des sphères, sont respectivement de 11,4 Å et 6,6 Å.

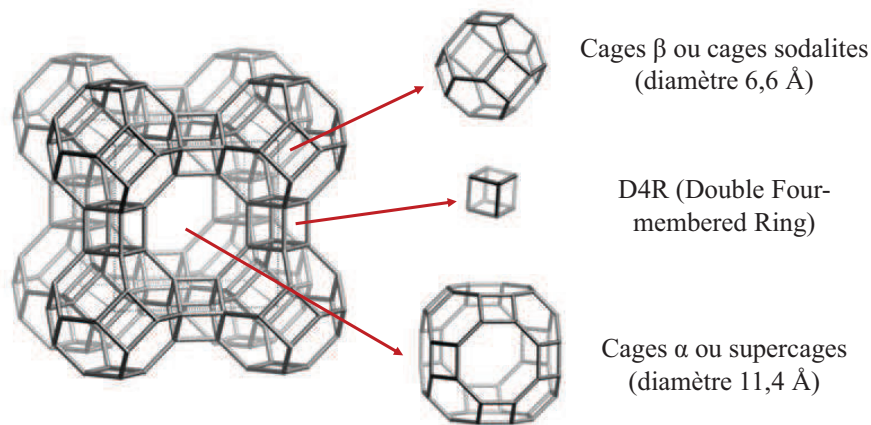
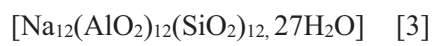


Figure I-1 : Représentation de la structure cristalline des zéolithes A [1]

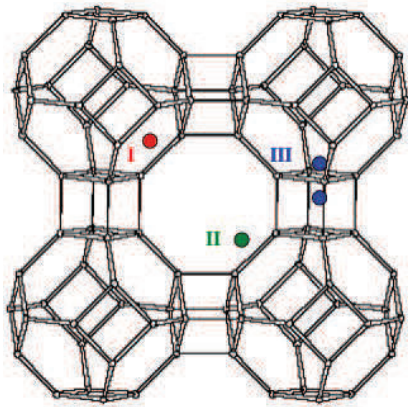
La valence de l'Aluminium induit une charge négative de la charpente zéolithique. L'électroneutralité est rétablie par la présence de cations compensateurs de charge. La nature, le nombre et la localisation de ces cations diffèrent d'une zéolithe LTA à une autre, affectant leurs propriétés physico-chimiques. Dans le cas des zéolithes 4A, la charge négative de la structure est compensée par des cations Na^+ . La formule chimique d'une pseudo-maille totalement hydratée (correspondant à un huitième de la maille élémentaire) est :



Les références rencontrées dans la bibliographie s'accordent le plus souvent sur un remplissage d'une pseudo-maille de zéolithe 4A à 27 molécules d'eau [4], [5] ou encore 28 [6]. Le taux de chargement à saturation et plus généralement les propriétés d'adsorption des diverses zéolithes A sont différentes. Ces différences, puisque la charpente zéolithique est identique, sont liées aux cations compensateurs de charge.

b. Localisation des cations compensateurs de charge

Une différence notable sur les volumes libres et leur accessibilité pour les molécules adsorbables est d'abord induite par la valence des cations compensateurs de charge. En effet, alors que 12 Na^+ sont nécessaires par pseudo-maille dans une zéolithe 4A, 6 Ca^{2+} suffisent pour compenser le déficit de charge d'une pseudo-maille de zéolithe 5A. Trois types de sites ont été mis en évidence par diffraction de rayons X pour la localisation des cations compensateurs de charge dans les zéolithes LTA [3], [7], [8] (Figure I-2). L'occupation de ces différents sites dépend de la nature des cations.



Zéolithe	Site I	Site II	Site III
4A : $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}$	8	3	1
$\text{Ca}_4\text{Na}_4(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}$	8	0	0
5A : $\text{Ca}_6(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}$	6	0	0

Figure I-2 : Localisation des sites cationiques dans les zéolithes LTA et comparaison de leur occupation pour une zéolithe 4A partiellement échangée avec des cations calcium [3], [7], [8]

Les sites I sont localisés à l'intérieur des cages α , à 0,4 Å du centre des fenêtres hexagonales d'accès aux cages β . Les sites II sont situés dans le plan des fenêtres octogonales entre cages α , à 1,2 Å de leur centre. Les sites III sont situés de part et d'autre des fenêtres carrées entre cages β et D4R [3], [8].

La localisation des cations compensateurs, en particulier l'occupation des sites de types II, affecte les propriétés d'adsorption des zéolithes LTA, en impactant le diamètre d'ouverture des cages α (diamètre de la fenêtre séparant deux cages α consécutives). Dans le cas des zéolithes 5A, les sites II sont vacants, le diamètre d'ouverture des cages α est de 5 Å, alors qu'il est de 4 Å dans le cas des zéolithes 4A, d'où leurs noms respectifs. Cette différence entraîne des conséquences directes sur les propriétés d'adsorption, puisque par exemple, à 77 K, l'azote a accès aux volumes microporeux de la zéolithe 5A, alors que la zéolithe 4A se comporte comme un solide non poreux vis-à-vis de celui-ci [9].

c. Volumes microporeux

Les données disponibles permettent d'estimer tout d'abord la masse molaire d'une maille de zéolithe 4A déshydratée à 13632 g.mol^{-1} [10]. Ces résultats permettent également de calculer les différents volumes cristallographiques de la zéolithe : les volumes de chacun des types de cages d'une part, ainsi que les volumes microporeux par unité de masse. L'ensemble est donné dans le Tableau I-1. Les volumes obtenus sont cohérents avec le volume déterminé par sorptométrie accessible à l'argon, à l'azote et au dioxygène, de 775 Å^3 , gaz qui selon Breck [8], n'ont pas accès aux cages β . Le volume accessible à la vapeur d'eau, qui s'adsorbe dans l'ensemble du volume microporeux de la zéolithe 4A, est de 930 Å^3 .

	<i>Diamètre d'ouverture (nm)</i>	<i>Diamètre interne (nm)</i>	<i>Volume unitaire (nm³)</i>	<i>Volume microporeux (cm³.g⁻¹)</i>
Cages β	0,22	0,66	0,15	0,053
Cages α	0,41	1,14	0,776	0,257
			Total :	0,310

Tableau I-1 : Diamètres d'ouverture, diamètres internes et volumes caractéristiques dans la zéolithe 4A [9], [10]

Le calcul réalisé retranche le volume occupé par les cations compensateurs dans les cages α. Toutefois, les volumes des cages, qui ont la forme d'octaèdres tronqués sont approximés par des sphères. Par ailleurs, ces données sont susceptibles d'être affectées par différents paramètres. Le diamètre d'ouverture, par exemple, peut changer sous l'effet de la température, en raison d'une variation de la mobilité, voire d'une migration des cations compensateurs de charge [7].

La présence des cations, ainsi que le volume microporeux accessible dans les zéolithes LTA engendrent une importante affinité pour les molécules d'eau, qui s'adsorbent spontanément à l'intérieur des volumes cristallographiques. On parle de zéolithes hydrophiles, qui se distinguent des zéolithes hydrophobes, capables d'adsorber de l'eau uniquement sous de fortes pressions de vapeur d'eau (par exemple les silicalites). L'adsorption d'eau est alors désignée par le terme d'intrusion d'eau.

1.2. Propriétés d'adsorption de l'eau

a. Isothermes d'adsorption d'eau

La quantité d'eau adsorbée dans les zéolithes est conventionnellement exprimée sous la forme du taux de chargement massique, correspondant au rapport de la masse d'eau et de la masse de zéolithe sèche, donné en pourcentage.

$$\text{Taux de chargement (\%)} = \frac{m_{\text{eau}}}{m_{\text{zéolithe sèche}}} \times 100$$

Les isothermes d'adsorption d'eau dans les zéolithes 4A, relevées dans la bibliographie [11] sont de type I dans la classification IUPAC (Figure I-3). La zéolithe 4A se comporte vis-à-vis de l'eau comme un solide microporeux, dont les volumes libres sont rapidement saturés. La quantité d'eau adsorbée à la surface du matériau est faible. La légère augmentation du taux de chargement des échantillons, lorsque la pression de vapeur d'eau dépasse la pression de vapeur saturante, est imputable à la compressibilité de l'eau.

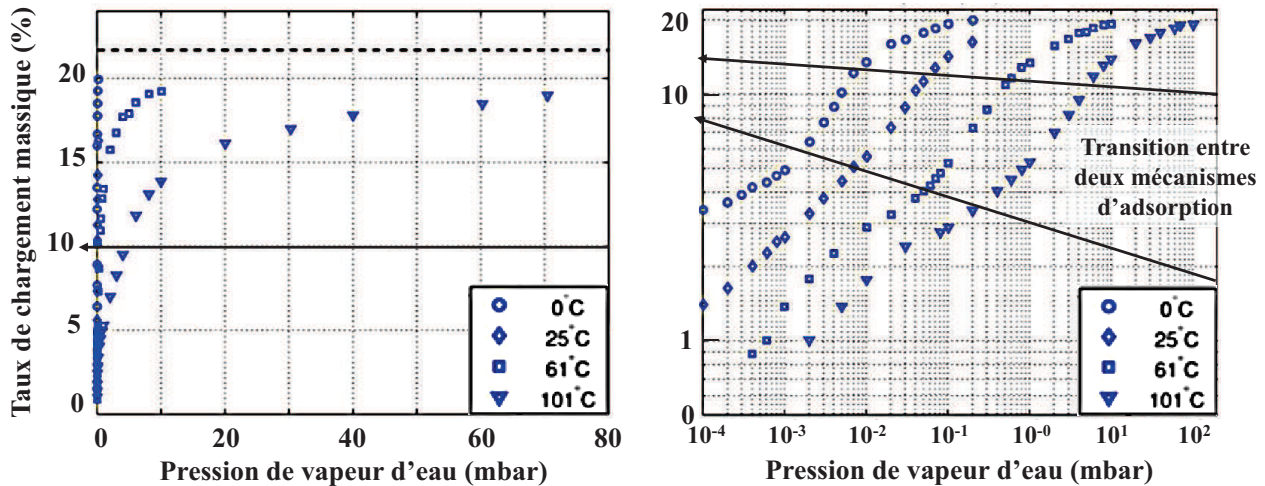


Figure I-3 : Adsorption hétérogène de l'eau dans une zéolithe 4A, mise en évidence par les isothermes d'adsorption d'eau dans une zéolithe 4A commerciale, avec liant, obtenues expérimentalement à 0, 25, 61, 101 °C (d'après [11])

Gorbach et al. [11] ont choisi de représenter les isothermes d'adsorption en échelle logarithmique (Figure I-3). Cette représentation est intéressante puisqu'elle apporte une meilleure compréhension concernant l'adsorption d'eau à basse pression et donc à faible taux de chargement. Les isothermes sont rapprochées de résultats obtenus en calorimétrie qui font état de deux chaleurs d'adsorption, de l'ordre de 100 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ puis 60 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, permettant de distinguer deux modes d'interaction eau/zéolithe. Les isothermes présentent également deux cinétiques d'adsorption. Une transition s'opère au voisinage d'un taux de chargement de 10 %, interprétée comme une transition entre deux mécanismes gouvernant l'adsorption. L'adsorption est d'abord attribuée à la solvation des cations compensateurs de charge, puis à des interactions entre l'eau et des sites d'adsorption présents au sein de la structure zéolithique. Le mécanisme d'adsorption de l'eau et les modes d'interaction eau/zéolithe 4A seront détaillés et discutés plus loin, à partir de résultats expérimentaux et simulés.

Les isothermes d'adsorption permettent également d'extraire le taux de chargement à saturation. Ce taux de chargement, de l'ordre de 20 %, varie légèrement suivant les auteurs et les méthodes de détermination ou de calcul. Plusieurs valeurs ont été relevées dans la bibliographie : 22,2 % [3], 24 % [9], 26,4 % [12]. Le taux de chargement à saturation d'une zéolithe pure, obtenu par le calcul à partir de la formule chimique d'une pseudo-maille saturée en eau, $[\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}, 27\text{H}_2\text{O}]$, est de 28,5 %, valeur qui ne peut donc être dépassée. Les différences observées, d'une référence à une autre, sont imputables au procédé de synthèse des zéolithes et en particulier à l'adjonction d'un liant argileux.

b. Influence du liant

A l'heure actuelle, les zéolithes 4A peuvent être fournies par plusieurs industriels, tels que CECA, Union Carbide, Grace Davidson Chemicals... Les zéolithes commerciales contiennent

généralement un liant, destiné à améliorer les propriétés mécaniques du matériau. La composition de ce liant, ainsi que le protocole précis de synthèse des zéolithes, appartiennent au domaine du secret industriel. Il s'agit généralement d'un liant argileux amorphe, inerte et non poreux. Il n'est susceptible d'engendrer qu'une légère modification de la composition chimique globale de l'échantillon et une déviation de la symétrie cubique à l'échelle des cristallites, ou grains (μm). La symétrie à l'échelle nanométrique, échelle à laquelle intervient l'adsorption d'eau, reste, quant à elle, conservée [9].

La physico-chimie de l'adsorption de l'eau est donc conservée, à la différence près que le taux global de chargement à saturation diminue lorsque la proportion de liant, généralement non poreux, augmente. Aussi, si les propriétés d'adsorption sont quasiment identiques quel que soit le fournisseur, la valeur du taux de chargement à saturation est propre à chaque lot d'échantillon utilisé. Afin de ne pas s'interroger sur l'influence éventuelle de la provenance des échantillons, lorsque le contraire n'est pas précisé, nous avons travaillé avec un lot unique de zéolithes 4A approvisionné auprès de la société *Molsiv Adsorbents*.

c. Localisation des molécules d'eau et interaction eau/zéolithe

Différents résultats, obtenus pour des zéolithes LTA [4], [5] mais également pour d'autres types de zéolithes [13], mettent en évidence une adsorption dite « hétérogène » de l'eau. Le mécanisme d'adsorption, sa cinétique et l'interaction adsorbant / adsorbat varient au fil du remplissage en eau des zéolithes. Les auteurs s'accordent tout d'abord sur le fait que les molécules d'eau ont accès aux cages α , mais également aux cages β .

Moise et al. [13] se sont intéressés au mécanisme d'adsorption de l'eau dans des zéolithes faujasites, qui, si elles diffèrent légèrement des zéolithes LTA, présentent également des cages sodalites, similaires à celles rencontrées dans les zéolithes A (Figure I-4). Les zéolithes faujasites étudiées ont la particularité d'avoir été « échangées », c'est-à-dire que les cations Na^+ initialement présents à l'issue de leur synthèse, ont été remplacés par des cations Ba^{2+} . Il s'agit donc d'une zéolithe BaX et d'une zéolithe BaY¹.

Comme le montre la Figure I-4 qui présente l'évolution de la chaleur d'adsorption au fil du chargement en eau, un mécanisme d'adsorption décomposé en trois étapes peut être proposé [13]. D'abord, jusqu'à un taux de chargement de 5 %, les molécules d'eau solvatent les cations Ba^{2+} et s'adsorbent dans les cages β , avec une chaleur d'adsorption de l'eau comprise entre 95 et 75 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La stabilisation de la chaleur d'adsorption de l'eau à une valeur de 75 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ environ, entre des taux d'hydratation de 5 à 15 %, est ensuite attribuée à la formation d'une monocouche sur les parois internes des cages α des zéolithes. Puis le mécanisme d'adsorption est décrit comme une adsorption multicouche,

¹ Les zéolithes faujasites sont réparties en deux groupes, les faujasites X et Y, dont le rapport atomique Si/Al est respectivement compris entre 2 et 3 et supérieur à 3.

jusqu'à un remplissage complet des cavités, c'est-à-dire la saturation en eau de la zéolithe BaX. La chaleur d'adsorption diminue alors jusqu'à tendre vers l'enthalpie de vaporisation de l'eau à 25°C : 40,6 kJ.mol⁻¹.

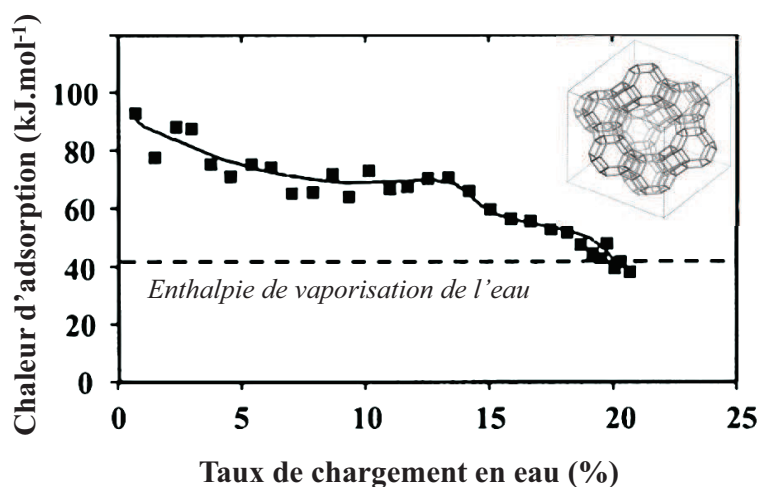


Figure I-4 : Mise en évidence de l'adsorption hétérogène de l'eau dans une zéolithe échangée BaX (schéma de la structure en haut à droite), d'après la chaleur d'adsorption de la vapeur d'eau relevée en fonction du taux de chargement massique en eau. (L'enthalpie molaire de vaporisation de l'eau dans des conditions similaires, voisine de 40 kJ.mol⁻¹, est rappelée par une ligne pointillée.) (d'après [13])

La migration des cations compensateurs, pour les plus faibles taux de chargement, est déduite d'une boucle d'hystérèse entre les isothermes d'adsorption et de désorption (Figure I-5). Même après pompage, une quantité d'eau résiduelle reste adsorbée si la zéolithe n'est pas chauffée. Cette quantité d'eau est interprétée comme étant l'eau adsorbée dans les cages β , non seulement en forte interaction avec la zéolithe, mais également gênée dans sa sortie par les cations compensateurs de charge. Un apport d'énergie sous forme de chaleur augmente la mobilité de ces cations et permet alors l'élimination complète de l'eau dans la zéolithe.

Ces résultats et l'interprétation qui en est faite, sont étayés par la localisation des molécules d'eau dans la zéolithe 4A, obtenue plus récemment par simulation en dynamique moléculaire [4]. Les molécules d'eau adsorbées dans les cages sodalites d'une zéolithe saturée sont au nombre de 4. Fortement liées à la charpente zéolithique, elles sont désorbées en dernier à condition de chauffer les échantillons à une température supérieure à 423 K. Une barrière d'énergie est proposée pour l'entrée des molécules d'eau dans les cages sodalites. Cette barrière est estimée à 80 kJ.mol⁻¹ et peut être rapprochée de la chaleur d'adsorption caractéristique des premières molécules d'eau dans une zéolithe BaX [13]. La migration des cations compensateurs de charge, après l'adsorption des premières molécules d'eau, leur ouvrant l'accès aux cages sodalites, qui est décrite comme un phénomène de percolation, paraît donc validée par la simulation. Dans une pseudo-maille de zéolithe 4A, 19 molécules d'eau sont également coordonnées aux cations compensateurs Na⁺ dans les supercages, qui contiennent

en plus 4 molécules d'eau dont le comportement est jugé proche du comportement de l'eau libre. Ces dernières forment des liaisons hydrogène entre elles, mais ne subiraient pas d'interaction directe avec la zéolithe.

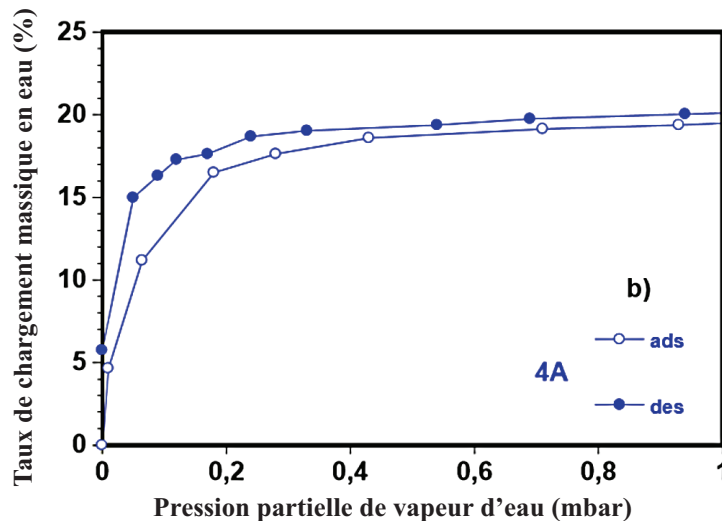


Figure I-5 : Isothermes d'adsorption et de désorption de la vapeur d'eau à 25°C, dans le domaine des basses pressions, obtenues pour une zéolithe 4A avec liant. D'après la boucle d'hystérèse entre l'adsorption et la désorption, un mécanisme d'adsorption impliquant la migration des cations compensateurs de charge est proposé [9].

1.3. Désorption de l'eau : conditions d'activation

L'adsorption de l'eau dans les zéolithes 4A, spontanée et fortement exothermique, est réversible. La désorption d'eau peut être suivie classiquement via deux modes d'analyses thermiques, la thermogravimétrie (ATG) et la calorimétrie différentielle (DSC).

L'élimination totale de l'eau adsorbée dans les zéolithes, appelée activation, est possible en chauffant les zéolithes sous vide dynamique. La température minimale nécessaire pour éliminer complètement l'eau adsorbée et le temps d'activation en fonction de la température appliquée, ont été étudiés par Bellat et al. [9] dans le cas précis d'une zéolithe 4A (Figure I-6).

Une masse d'une quinzaine de milligrammes de zéolithes, en équilibre avec l'atmosphère ambiante, est placée sous un vide dynamique de 10^{-5} mbar, puis est soumise à de petits incréments de température. La simple mise sous vide dynamique de l'échantillon, après une quarantaine d'heures, permet d'éliminer la majeure partie de l'eau : celle qui est considérée comme étant l'eau localisée dans les cages α . En revanche, pour désorber la quantité d'eau résiduelle, correspondant à un taux de chargement de l'ordre de 3 à 4 %, il est nécessaire de chauffer au moins à 300 °C. Il s'agit de l'eau adsorbée dans les cages β , en forte interaction avec la zéolithe et gênée dans sa sortie par les cations compensateurs de charge. Le temps d'activation est d'autant plus réduit que la température appliquée

est élevée. A une température de 400 °C, une à deux heures suffisent, dans les conditions de réalisation de ces isothermes (échantillon sous forme de poudre et de masse réduite) [9].

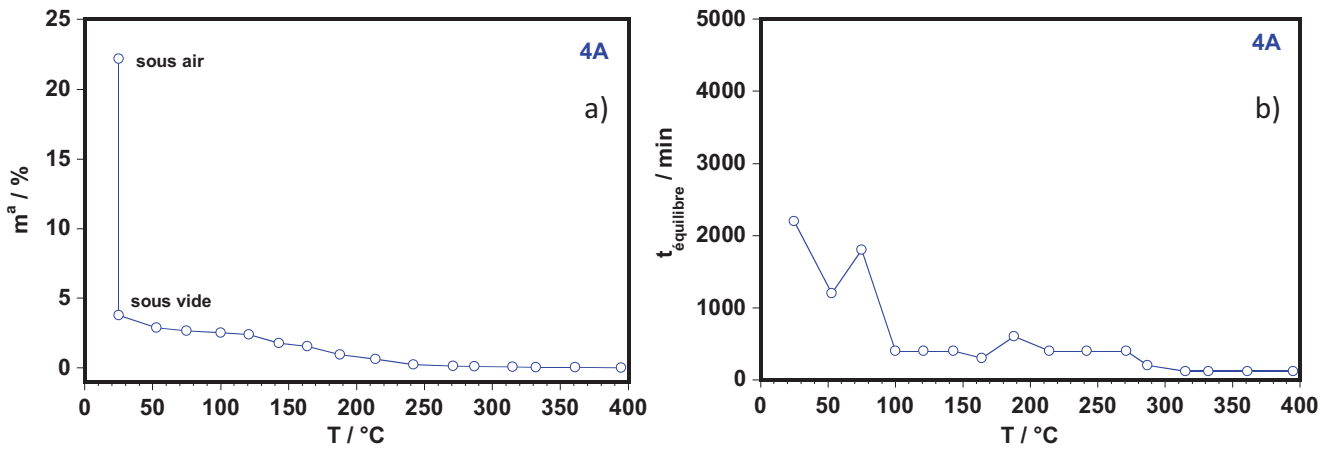


Figure I-6 : Suivi de la désorption d'eau pour une zéolithe 4A chauffée sous vide dynamique : a) m^a taux de chargement atteint à l'équilibre en fonction de la température, b) $t_{\text{équilibre}}$ temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de désorption en fonction de la température d'activation [9]

La capacité des zéolithes 4A à adsorber spontanément l'eau et à la confiner, illustrée par la nécessité de chauffer les zéolithes pour atteindre une désorption complète, en fait un matériau de choix, d'ores et déjà utilisé pour l'entreposage d'eau tritiée.

II. Radiolyse de l'eau libre et autoradiolyse de l'eau tritiée

La radiolyse de l'eau libre, richement documentée aujourd'hui, a notamment fait l'objet de plusieurs études référencées [14]–[17]. Les conditions d'irradiations (source de rayonnement, dose déposée, débit de dose...) affectent néanmoins les rendements radiolytiques [15] et l'autoradiolyse de l'eau tritiée présente des différences par rapport à la radiolyse de l'eau exposée à une source de rayonnements externe.

Dans cette partie, seront d'abord comparés les différents types de rayonnement mis en jeu au cours de ce travail de thèse et leurs effets potentiels sur la radiolyse, au travers des grandeurs couramment utilisées en chimie sous rayonnement. Les connaissances actuelles concernant la radiolyse de l'eau libre pourront alors être décrites. Le cas spécifique de l'autoradiolyse de l'eau tritiée sera finalement abordé.

2.1. Interactions rayonnement / matière

La mise en place de systèmes zéolithes 4A / eau tritiée nécessite, pour des questions de sûreté et de sécurité, une longue préparation et des manipulations contraignantes puisqu'elles sont notamment réalisées en boîte à gants. Il n'est pas possible, par ailleurs, de suivre à l'échelle d'une thèse, la radiolyse de ces systèmes durant un temps représentatif de la durée d'un entreposage réel, de plusieurs dizaines d'années. Nous avons donc choisi d'associer l'étude de systèmes en situation d'entreposage, contenant de l'eau tritiée, à l'étude de systèmes contenant de l'eau non tritiée, exposés à des irradiations externes. Ces dernières sont moins contraignantes dans leur mise en œuvre et permettent d'atteindre des doses totales, correspondant aux doses déposées dans des systèmes qui auraient subi les irradiations de plusieurs années d'entreposage. Deux sources d'irradiations externes ont été utilisées. La première est une source gamma de ^{137}Cs , qui produit des photons caractéristiques ayant une énergie de 662 keV. La seconde est une source d'électrons accélérés, un LINAC (LINear ACcelerator), qui produit des électrons de 10 MeV. Cette partie met en évidence des similitudes entre ces deux sources d'irradiations externes ainsi qu'avec le tritium, qui peuvent paraître pourtant très différentes en première approche.

a. Interaction rayonnement γ / matière

On rencontre trois principaux types d'interaction entre les rayonnements gamma et la matière, desquels résulte une perte d'énergie par mise en mouvement d'un électron :

- L'effet photoélectrique : le photon incident arrache un électron lié de l'atome cible, qui est alors dans un état ionisé. L'électron arraché, appelé électron secondaire, est mis en mouvement avec une énergie cinétique $E = h\nu - E_{\text{liaison}}$ (où $h\nu$ est l'énergie du photon incident et E_{liaison} l'énergie de liaison de

l'électron). La réorganisation électronique de l'atome cible s'accompagne par ailleurs d'une nouvelle émission de photon.

- La création de paires électrons/positrons : si le photon incident possède une énergie supérieure à l'énergie de seuil (1,022 MeV, somme des énergies de masse d'un électron et d'un positron), au voisinage d'un noyau lourd ou d'un électron, la création stable d'une paire électron/positron peut être observée.
- L'effet Compton : il s'agit d'une collision élastique au cours de laquelle le photon incident cède une partie de son énergie à un électron de l'atome cible. L'électron est alors diffusé. Du fait de sa perte d'énergie et de la loi de conservation de la quantité de mouvement, le photon est également dévié.

La probabilité d'observer plutôt l'un ou l'autre des trois modes d'interaction précités, dépend du numéro atomique de l'atome cible, ainsi que de l'énergie du photon incident. La section efficace de chaque mode d'interaction a été relevée en fonction de l'énergie, pour de l'eau exposée à un rayonnement gamma, en utilisant la base de données en ligne du NIST (National Institute of Standards and Technology) [18]. Les valeurs obtenues sont reportées sur la Figure II-1, qui montre que l'effet Compton est prédominant pour des photons possédant une énergie comprise entre 30 keV et 28 MeV.

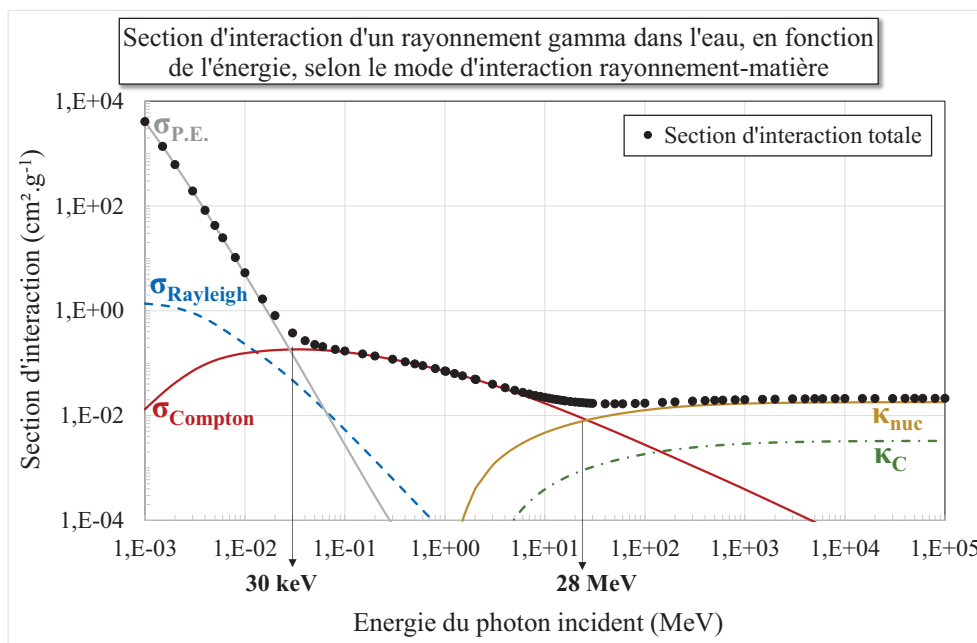


Figure II-1 : Section efficace d'interaction d'un rayonnement gamma traversant de l'eau, en fonction de son énergie pour les différents modes d'interaction rayonnement gamma/matière : $\sigma_{P.E.}$ interaction par effet photoélectrique, $\sigma_{Rayleigh}$ interaction par diffusion Rayleigh, $\sigma_{Compton}$ interaction par diffusion Compton, κ_{nuc} création de paires au voisinage du champ électromagnétique d'un noyau, κ_C création de paires au voisinage du champ électromagnétique d'un électron. (d'après [18])

La même démarche a été réalisée en utilisant la formule chimique des zéolithes 4A, plutôt que celle de l'eau, comme entrée pour la composition du milieu cible. Les sections efficaces d'interaction suivent les mêmes allures, sur des domaines d'énergie très proches. Le domaine de prédominance de l'effet Compton s'étend alors de 40 keV à 20 MeV.

Les photons produits par la source de ^{137}Cs interagissent donc majoritairement avec l'eau ou les zéolithes par effet Compton, jusqu'à ce qu'ils aient perdu environ 95 % de leur énergie. L'exposition de nos systèmes à la source de ^{137}Cs est à l'origine de nombreux électrons secondaires, porteurs d'une énergie cinétique comprise entre 0 et 662 keV. Les électrons secondaires ainsi générés, engendreront de nouvelles interactions rayonnements matière, cette fois-ci propres aux particules β^- .

b. Interaction rayonnement β^- / matière

L'interaction rayonnement matière dans le cas des électrons peut avoir lieu de trois manières différentes :

- La diffusion élastique : les électrons faiblement énergétiques sont susceptibles d'être déviés au voisinage des noyaux atomiques du matériau cible. Ils ne perdent que très peu d'énergie, mais changent de direction. Les effets sur le matériau sont faibles, étant donnée la faible quantité d'énergie cédée. Lorsque l'électron incident, à l'issue d'une ou plusieurs diffusions élastiques, ressort du matériau cible, on parle d'électrons rétrodiffusés. La probabilité d'observer des diffusions élastiques est d'autant plus importante que le numéro atomique du matériau cible est grand et l'énergie de l'électron incident petite.

- La collision inélastique : l'électron incident transfère une partie de son énergie à un électron du milieu cible, causant une excitation, ou ionisation de la molécule ou atome cible et engendrant l'émission d'électrons secondaires, susceptibles de générer de nouvelles interactions. Les collisions inélastiques sont d'autant plus probables que les atomes composant le matériau cible ont un numéro atomique élevé et les électrons incidents une énergie faible.

- Le Bremsstrahlung : les électrons très énergétiques, lorsqu'ils passent au voisinage du champ électromagnétique d'un noyau, peuvent être ralentis. La perte d'énergie, dans ce cas, se traduit par l'émission d'un rayonnement de freinage, encore appelé Bremsstrahlung. Ce mode d'interaction est favorisé par une énergie cinétique importante des électrons incidents et un numéro atomique élevé des noyaux cibles.

Le LINAC du Laboratoire de RADiolyse (LRAD) à Saclay produit des électrons accélérés de 10 MeV, qui sont capables d'engendrer l'émission de Bremsstrahlung. Après ralentissement, ces électrons sont susceptibles d'être déviés (diffusion élastique), ou de subir des collisions inélastiques.

Les électrons secondaires générés par effet Compton lorsque nos échantillons sont exposés à une source de ^{137}Cs , ainsi que les électrons émis par la désintégration radioactive du tritium, interagissent préférentiellement avec l'eau adsorbée ou les zéolithes par diffusion élastique ou collision inélastique. Ces deux derniers modes d'interactions seront donc communs aux trois sources mises en jeu par l'ensemble de nos irradiations, intervenant néanmoins dans des proportions différentes.

2.2. Grandeurs utilisées en chimie sous rayonnement

Les nombreuses sources de rayonnement disponibles et utilisées dans le domaine de la chimie sous rayonnement, sont comparées essentiellement à l'aide du Transfert d'Énergie Linéique (TEL ou LET pour Linear Energy Transfer). Le TEL affecte le rendement radiolytique, influencé par la structure spatiale des dépôts d'énergie.

a. Notion de Transfert d'Énergie Linéique

Lorsqu'un rayonnement, quelle que soit sa nature, traverse un matériau cible, il est susceptible de déposer de l'énergie et d'exciter ou d'ioniser les atomes du milieu traversé. Le TEL, généralement exprimé en $\text{keV}\cdot\mu\text{m}^{-1}$, est utilisé pour décrire la quantité d'énergie déposée par une particule incidente, le long de son parcours dans le milieu cible. Il dépend des caractéristiques de la particule incidente (énergie, charge, masse), ainsi que du matériau cible (nature des atomes rencontrés, densité atomique, potentiels d'ionisations...). Le TEL est décrit, pour les pertes d'énergie par excitation et ionisation, par l'approximation de Born-Bethe :

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right) = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \times \frac{4\pi e^4 z^2 NZ}{mv^2} \ln\left(\frac{2mv^2}{I}\right) \quad (1)$$

Avec, ϵ_0 : permittivité diélectrique du vide

z : nombre de charge(s) portée(s) par la particule incidente

N : le nombre d'atomes ou de molécules par unité de volume dans le matériau cible

Z : numéro atomique (moyen) du milieu ralentisseur

v : vitesse de l'électron incident

m : masse de l'électron

e : charge de l'électron

I : potentiel moyen d'ionisation du milieu cible

La valeur du TEL dans l'eau, associée à chacune des sources de rayonnements que nous avons utilisée, est donnée dans le Tableau II-1. Pour les rayonnements qui ne présentent pas de charge électrique, tels que les rayonnements gamma émis par le ^{137}Cs , le TEL est calculé à partir des caractéristiques des électrons secondaires générés.

Source de rayonnement	^3H (E = 5,7 keV)	β^- (E = 10 MeV)	^{137}Cs (E = 662 keV)
Valeur du TEL ($\text{keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$)	4,5	0,2	0,2

Tableau II-1 : Valeurs du TEL dans l'eau pour les trois sources de rayonnements utilisées, d'après [14], [19], [20], estimées d'après les énergies indiquées entre parenthèses, correspondant à l'énergie des particules incidentes pour ^3H et β^- et à l'énergie des électrons secondaires pour le ^{137}Cs

Il existe plusieurs limites à l'utilisation du TEL. D'abord, il varie au fur et à mesure que l'électron incident cède de l'énergie au milieu cible et perd de la vitesse. Aussi, pour de faibles énergies, suivant la constitution du matériau cible, il n'est plus possible d'utiliser l'approximation de Born-Bethe, qui est applicable jusqu'à un seuil énergétique minimal de $200 \cdot Z^2$ soit 20 keV dans l'eau [19], ainsi que dans la zéolithe, pour laquelle le numéro atomique moyen est également de 10.

L'approximation de Born-Bethe doit être utilisée avec parcimonie, les pertes radiatives associées au rayonnement de freinage étant importantes pour les électrons très énergétiques (radiolyse pulsée), mais négligées par la formule de Born-Bethe. Par ailleurs, les rayonnements produits par la décroissance radioactive du tritium, caractérisés par une énergie moyenne de 5,7 keV et une énergie maximale de 18,6 keV, sont à la limite de son domaine de validité.

S'il ne traduit pas la géométrie des dépôts d'énergie, ni la distribution spatiale des espèces radiolytiques, le TEL reste néanmoins un paramètre indispensable à la comparaison des différents types de rayonnements mis en œuvre. C'est un indicateur essentiel permettant d'estimer les quantités d'énergie déposées et les effets éventuels associés.

b. Notion de rendement radiolytique

On appelle rendement radiolytique le nombre d'espèces produites ou détruites par unité d'énergie déposée. Dans le système international, il est exprimé en « $\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$ » ou en nombre d'espèces créées ou détruites pour 100 eV déposés ($1 \text{ molécule}/100\text{eV} = 1,036 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$). On distingue trois types de rendements radiolytiques, possédant chacun leur notation propre (Figure II-2) :

- G_X : rendement radiolytique primaire de formation de l'espèce X,
- $G_t(X)$: rendement radiolytique instantané de formation de l'espèce X,
- $G(X)$: rendement radiolytique moyen de formation de l'espèce X observé.

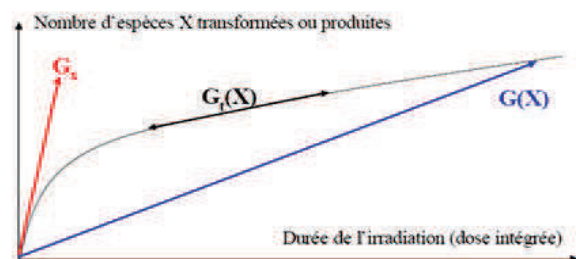


Figure II-2 : Les différents types de rendements radiolytiques (rendement radiolytique initial, instantané ou moyen) [21]

Les rendements radiolytiques, utilisés en chimie sous-rayonnements pour comparer des résultats entre eux, qui traduisent directement le nombre d'espèces produites ou consommées lorsque l'on connaît l'énergie déposée dans un milieu, varient suivant de nombreux paramètres (type de rayonnement, milieu cible, température...). Ils sont conditionnés par le dépôt d'énergie et les concentrations locales en produits primaires de radiolyse, avec en particulier un rôle primordial du débit de dose² délivrée.

c. Structure et géométrie des dépôts d'énergie

Au fil du parcours d'un rayonnement, l'énergie n'est pas déposée de manière homogène dans tout le matériau traversé. Elle est déposée sous forme de traces hétérogènes, dans une épaisseur donnée, liée au type de rayonnement et à son énergie. Trois types de géométrie sont proposés pour décrire la forme des traces et la localisation des espèces primaires générées par la radiolyse par irradiations électroniques (Figure II-3).

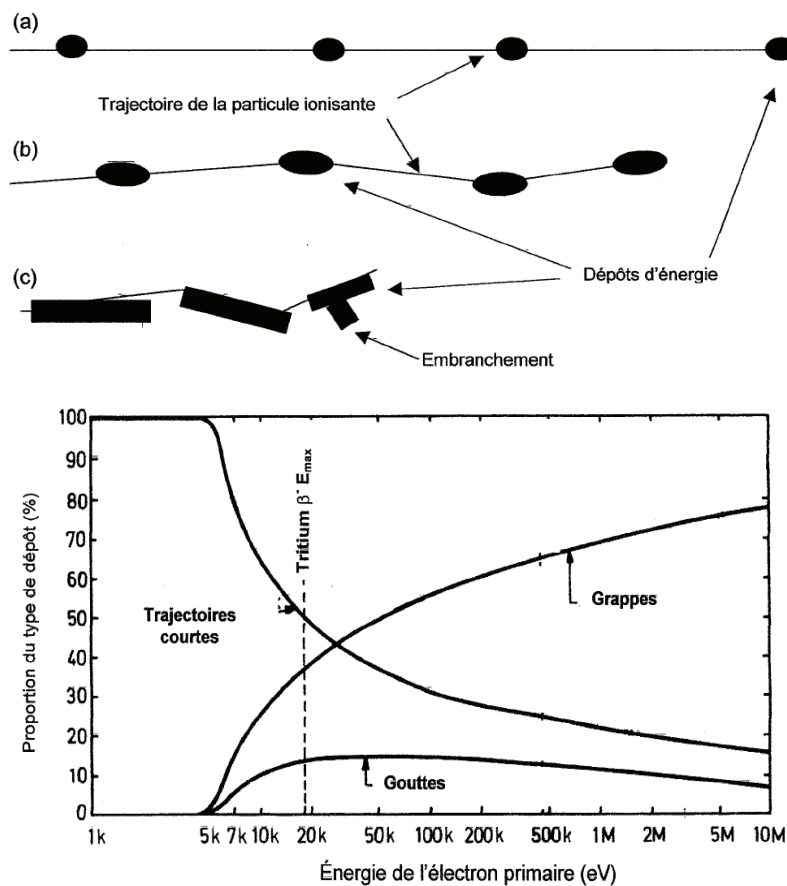


Figure II-3 : Représentation schématique de la géométrie des dépôts d'énergie et proportion de chaque type de géométrie en fonction de l'énergie de l'électron incident, avec (a) les grappes, (b) les gouttes, (c) les trajectoires courtes (Report en pointillé de l'énergie maximale atteinte par les particules produites par la désintégration du tritium [22])

² La dose exprime la quantité d'énergie déposée, par unité de masse d'échantillon. Elle est exprimée en Gray, avec $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J.kg}^{-1}$

Dans le cas des particules β émises par le tritium, dont l'énergie maximale est de 18,6 keV, le dépôt d'énergie a lieu sous forme de trajectoires courtes, trajectoires cylindriques séparées de 20 à 50 Å, regroupant un grand nombre de produits radiolytiques primaires, susceptibles de réagir entre eux (Figure II-3). Des embranchements peuvent apparaître, lorsque l'électron incident interagit par collision inélastique et génère des électrons secondaires qui ionisent ou excitent à leur tour les atomes et molécules du milieu cible.

Dans le cas de la radiolyse par faisceau d'électrons accélérés à 10 MeV des systèmes zéolithe 4A/eau, le dépôt d'énergie, jusqu'à ce que les électrons aient subi un ralentissement conséquent, a lieu préférentiellement sous forme de grappes sphériques (Figure II-3). Avant que les espèces ne diffusent dans le milieu irradié, le nombre d'espèces présentes localement dans ces grappes séparées d'1 μm et d'un diamètre de 20 à 30 Å, est limité par rapport aux trajectoires courtes.

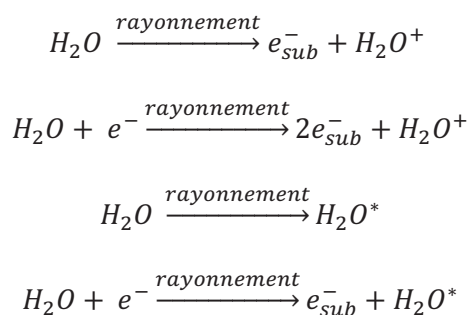
La géométrie du dépôt d'énergie, largement affectée par le type de rayonnement incident et ses caractéristiques, telles que son énergie ou le débit de dose, impacte la concentration locale en produits de radiolyse. Elle explique que des différences sont attendues suivant les conditions d'irradiations.

2.3. La radiolyse de l'eau

a. Mécanisme

La radiolyse de l'eau, en d'autres termes la décomposition des molécules d'eau sous l'effet des rayonnements, peut être découpée en quatre étapes (Figure II-4) [23]

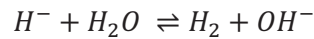
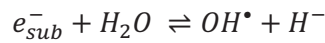
Étape physique : (jusqu'à 10^{-15} s après l'irradiation) les molécules d'eau sont excitées ou ionisées.



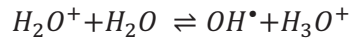
Les espèces produites à l'issue de l'étape physique sont les électrons de subexcitation e_{sub}^- , H_2O^+ et H_2O^* . Sont désignés par électrons de subexcitation les électrons produits, ou déviés lors de l'ionisation ou l'excitation d'une molécule cible. Ils possèdent une énergie cinétique insuffisante pour engendrer à leur tour l'ionisation ou l'excitation d'une molécule du milieu cible [24].

Étape physico-chimique : (de 10^{-15} s à 10^{-12} s après l'irradiation) les molécules d'eau excitées ou ionisées forment des espèces intermédiaires très réactives. Les électrons de subexcitation sont, par

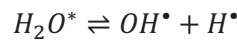
exemple, susceptibles de se thermaliser puis de se solvater pour former une espèce réductrice très réactive : l'électron aqueux e_{aq}^- . Ils peuvent également réagir avec les molécules d'eau avant leur thermalisation.



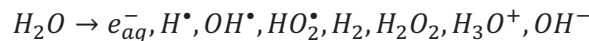
L'ion H_2O^+ est à l'origine de la formation de radicaux hydroxyles et d'ions oxonium :



Le mode principal de réaction des molécules d'eau excitées est une réaction de dissociation conduisant à la formation de radicaux hydrogène et hydroxyle :



Étape de chimie hétérogène : (de 10^{-11} s à 10^{-8} s après l'irradiation) les espèces radiolytiques diffusent localement, permettant de nouvelles réactions chimiques. A l'issue de cette étape, les espèces dites « primaires » de radiolyse sont formées. A chacune de ces espèces est associé un rendement radiolytique primaire de formation, qui traduit le nombre d'espèces formées à l'issue de l'étape de chimie hétérogène, par unité d'énergie déposée.



Étape de chimie homogène : les produits primaires de la radiolyse diffusent cette fois-ci dans toute la solution, donnant lieu à de nouvelles recombinaisons à l'origine des produits stables de la radiolyse de l'eau.

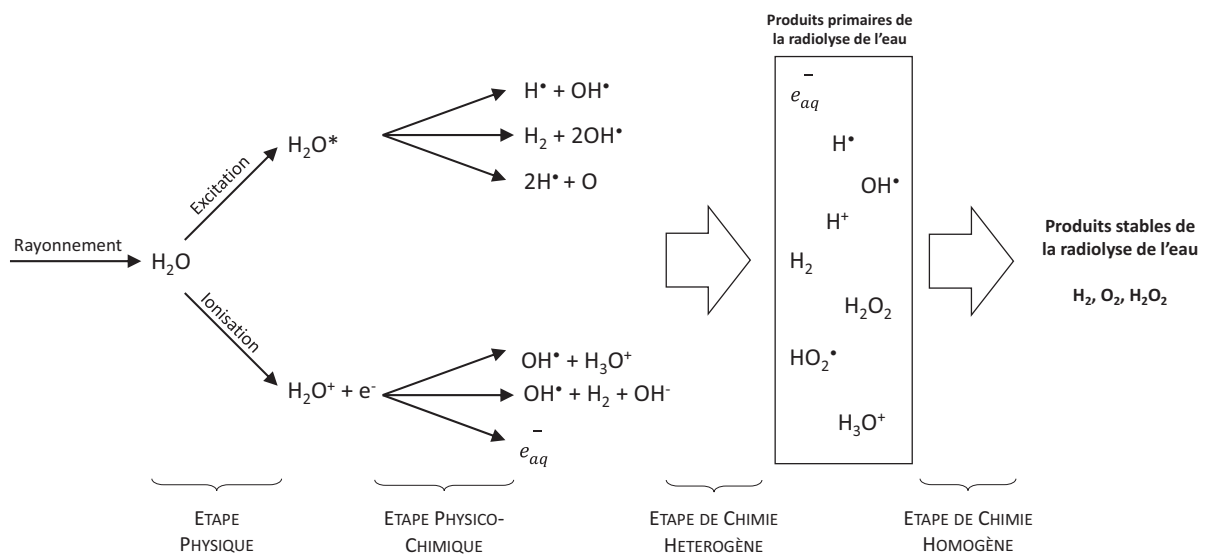


Figure II-4 : Schéma de la radiolyse de l'eau, découpée en étapes distinctes (d'après [25])

b. Rendements radiolytiques primaires

Les rendements radiolytiques primaires, relevés à l'issue de l'étape de chimie hétérogène, sont fortement influencés par le TEL, comme l'illustrent les exemples donnés dans le Tableau II-2. Des différences notables concernant les rendements radiolytiques primaires sont en particulier visibles entre les rayonnements α , dont le TEL est très élevé et les rayonnements γ , dont le TEL est beaucoup plus faible.

Irradiations	Rendements radiolytiques primaires (molécules/100eV)										Références
	OH^\bullet	e_{aq}^-	H^\bullet	H_2	HO_2^-	HO_2^\bullet	H_2O_2	H^+	OH^-	H_2O	
Neutrons, pH=7	0.46	0.37	0.36	1.12		0.17	1	0.37		-3.17	[26]
α , pH=7	0.24	0.06	0.21	1.3		0.22	0.99	0.06		-2.71	[15]
e- et γ , faible LET pH=0.46	2.89	2.66	0.55	0.45			0.72	2.76	0.1	-6.87	[27]
e- et γ , faible LET pH=2	2.74	2.8	0.55	0.43			0.73	2.90	0.1	-7.1	
e- et γ , faible LET pH=7	2.67	2.66	0.55	0.45			0.72	2.76	0.1	-7.1	
e- et γ , faible LET pH=13	3	2.8	0.55	0.43	0.6			3.9	0.5	-6.87	[28]
e- et γ , faible LET pH=14	3.3	2.8	0.55	0.43	0.45			3.75	0.5	-7.5	
γ , $0 < \text{pH} < 2$	2.95	3.05	0.6	0.45			0.8	3.45	0.4	-7.5	[17]
γ , $4 < \text{pH} < 9$	2.8	2.7	0.6	0.45			0.7	3.4	0.7		
γ , $12 < \text{pH} < 13$	2.9	3.05	0.55	0.4			0.75	3.6	0.55		
e⁻ Tritium, pH=1	2.0	2.42	0.5	0.53			0.97	2.42			[23]

Tableau II-2 : Rendements radiolytiques primaires obtenus lors de la radiolyse de l'eau dans différentes conditions

Les références fournissant des rendements primaires de radiolyse dans le cas de l'eau exposée à des sources de rayonnements ionisants sont nombreuses et cohérentes entre elles. La bibliographie propose, en particulier pour la simulation numérique, des rendements radiolytiques obtenus dans différentes conditions d'irradiations. Les résultats se font toutefois plus rares dans le cas de l'autoradiolyse de l'eau tritiée. L'influence des rayonnements β induits par la désintégration du tritium, traduite par les rendements radiolytiques primaires, était initialement présentée comme intermédiaire entre rayonnements α et rayonnements γ . Les effets de la radiolyse associés au tritium étaient toutefois attendus plus proches de ceux engendrés par les rayonnements α , également de nature corpusculaire et chargés. Collinson et al. [23] ont toutefois proposé des rendements radiolytiques primaires obtenus

expérimentalement dans le cas de l'autoradiolyse de l'eau tritiée, qui les ont amenés à la rapprocher de la radiolyse observée dans le cas d'irradiations γ , résultats novateurs à l'époque de leur publication. Les rendements radiolytiques primaires recensés dans le Tableau II-2 pour différentes sources de rayonnements confirment cette comparaison. Une exposition de l'eau aux neutrons [26] engendre des rendements de radiolyse proches de ceux obtenus pour des irradiations α [15]. Les irradiations électroniques et γ , dont les rendements radiolytiques sont détaillés pour différentes conditions expérimentales [17], [23], [27], [28] sont caractérisés par des rendements radiolytiques radicalaires plus élevés et des rendements moléculaires plus faibles que dans le cas des irradiations α ou neutroniques (Tableau II-2).

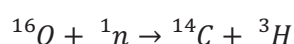
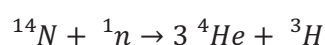
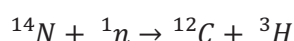
Trois références [17], [27], [28] font également état de résultats obtenus pour différents pH confirmant la faible influence de ce paramètre sur les rendements radiolytiques. Les différences de rendements radiolytiques éventuellement observées en fonction du pH, sont associées aux domaines de prédominance des espèces d'un même couple acidobasique [29].

2.4. Particularités de l'autoradiolyse de l'eau tritiée

a. Le tritium

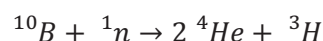
Origine

Le tritium ^3H , ou T est l'isotope radioactif de l'hydrogène. Largement minoritaire, l'abondance naturelle du tritium est d'environ 1 atome de tritium pour 10^{18} atomes d'hydrogène. L'inventaire naturel du tritium est d'environ 3,5 kg pour l'intégralité de la planète. Il est naturellement renouvelé par l'effet des rayonnements cosmiques sur l'azote et l'oxygène de l'atmosphère (production annuelle estimée à 0,2 kg) [30] :



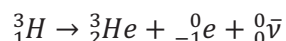
Le tritium présent dans l'environnement est également issu de l'activité humaine. Il provient alors essentiellement des essais d'armes thermonucléaires, réalisés entre 1945 et 1963. L'inventaire au terme de ces essais, imputé à l'activité humaine, était de 650 kg. Il est estimé, en 2010, en raison de la décroissance radioactive naturelle du tritium, à 30 kg [30].

Le tritium reste aujourd'hui impliqué dans plusieurs activités humaines, militaires ou civiles. Il est par exemple produit dans les centrales nucléaires, lors de l'activation neutronique du Bore :



Propriétés radiologiques

Le tritium se désintègre spontanément, conduisant à la formation d'hélium :



Sa période radioactive est de 12,32 ans et son activité massique caractéristique de 358 TBq.g⁻¹. L'énergie moyenne des particules β⁻ émises est de 5,7 keV avec une énergie maximale de 18,6 keV. A ce titre, il est considéré comme émetteur de faible énergie. Il a une période biologique d'une dizaine de jours. Il possède des propriétés physico-chimiques similaires à celles de l'hydrogène et se trouve donc échangeable avec la plupart des molécules organiques. Dans l'environnement il est essentiellement rencontré sous forme oxydée d'eau tritiée : HTO.

b. L'eau tritiée

De même que l'atome de deutérium, l'atome de tritium possède des propriétés chimiques proches de celles de l'hydrogène. Il est ainsi capable de remplacer un atome d'hydrogène dans une molécule H₂, ou de former du ditritium T₂. Le tritium peut également remplacer l'hydrogène dans les molécules organiques ainsi que dans l'eau, pour former T₂O ou HTO. Même si l'influence de l'isotopie de l'hydrogène sur les propriétés physico-chimiques de l'eau est relativement faible, de légères différences sont observées (Tableau II-3). A titre d'exemple, notons que l'eau sous forme H₂O est plus volatile que l'eau sous forme T₂O.

Propriétés thermodynamiques	H ₂ O (l)	D ₂ O (l)	T ₂ O (l)
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	18,015	20,028	22,031
Température d'ébullition (K)	373,15	374,42	374,51
Densité à 298,15 K	0,997	1,044	1,212
Entropie standard à 298 K (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	70,1	79,1	79,5
Chaleur latente de vaporisation (kJ.mol ⁻¹)	40,67	41,42	42,26

Tableau II-3 : Comparaison de quelques propriétés physico chimiques de l'eau, en fonction de l'isotopie de l'hydrogène (d'après [31]–[34])

c. Mécanisme de la radiolyse de l'eau

La radiolyse de l'eau a été étudiée très tôt après la découverte de la radioactivité, pour sa facilité de mise en œuvre et les informations qu'elle est susceptible d'apporter concernant l'influence des rayonnements sur la matière [14]. Présentés sous forme de systèmes d'équations associées à des

constantes de vitesse généralement d'ordre 2, les modèles permettant de décrire la radiolyse de l'eau se sont développés au fil des années, avec le progrès des techniques expérimentales (Tableau II-4).

		Modèles et constantes de réaction ($\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ sauf indication contraire)		
		Buxton et al. [16]	Ershov et al. [17]	T. Stolz [19]
REACTIONS INTERVENANT DES L'ETAPE DE CHIMIE HETEROGENE				
1	$e_{aq}^- + HO^\bullet \rightleftharpoons HO^-$	$3,0.10^{10}$	$3,0.10^{10}$	$3,0.10^{10}$
2	$e_{aq}^- + H^\bullet \rightleftharpoons H_2 + 2HO^-$	$2,5.10^{10}$		$2,5.10^{10}$
3	$HO^\bullet + HO^\bullet \rightleftharpoons H_2O_2$	$5,5.10^9$	$5,3.10^9$	$5,5.10^9$
→ 4	$e_{aq}^- + H_3O^+ \rightleftharpoons H^\bullet + H_2O$	$2,3.10^{10}$	$2,3.10^{10}$	$2,5.10^{10}$
5	$H^\bullet + H^\bullet \rightleftharpoons H_2$	$7,8.10^9$	$7,9.10^9$	5.10^9
6	$e_{aq}^- + e_{aq}^- \rightleftharpoons H_2 + 2HO^-$	$5,5.10^9$	$5,6.10^9$	$5,5.10^9$
7	$H^\bullet + HO^\bullet \rightleftharpoons H_2O$	$7,0.10^9$	$7,0.10^9$	$7,0.10^9$
REACTIONS IMPLIQUANT H^\bullet				
8	$H^\bullet + H_2O \rightleftharpoons H_2 + HO^\bullet$	$1,0.10^1$		$5,5.10^2$
9	$H^\bullet + e_{aq}^- \rightleftharpoons H_2 + HO^-$	$2,5.10^{10}$	$2,5.10^{10}$	$2,5.10^{10}$
→ 10	$H^\bullet + H_2O_2 \rightleftharpoons H_2O + HO^\bullet$	$9,0.10^7$	$3,44.10^7$	$1,5.10^{10}$
11	$H^\bullet + HO_2^\bullet \rightleftharpoons H_2O_2$	10^{10}		2.10^{10}
12	$H^\bullet + HO_2^- \rightleftharpoons HO^\bullet + HO^-$			$1,38.10^9$
→ 13	$H^\bullet + O_2 \rightleftharpoons H^+ + O_2^-$	$2,1.10^{10}$	$2,0.10^{10}$	$1,4.10^{10}$
14	$H^\bullet + O_2^- \rightleftharpoons HO_2^-$	$2,0.10^{10}$	$2,0.10^{10}$	$2,0.10^{10}$
15	$H^\bullet + O^- \rightleftharpoons HO^-$			2.10^{10}
REACTIONS IMPLIQUANT e_{aq}^-				
→ 16	$e_{aq}^- + H_2O_2 \rightleftharpoons H^\bullet + HO^-$	$1,1.10^{10}$	$1,14.10^{10}$	$1,3.10^{10}$
→ 17	$e_{aq}^- + O_2 \rightleftharpoons O_2^- + H_2O$	$1,9.10^{10}$	$1,94.10^{10}$	$1,9.10^{10}$
18	$e_{aq}^- + O^- \rightleftharpoons 2HO^-$	$2,2.10^{10}$		$1,5.10^{10}$
19	$e_{aq}^- + O_2^- \rightleftharpoons HO_2^- + HO^-$	$1,3.10^{10}$	$1,3.10^{10}$	$1,2.10^{10}$
20	$e_{aq}^- + HO_2^- \rightleftharpoons O^- + HO^-$			$3,5.10^9$
21	$e_{aq}^- + HO_2^\bullet \rightleftharpoons HO_2^-$		$2,0.10^{10}$	
REACTIONS IMPLIQUANT HO^\bullet				
22	$HO^\bullet + O^- \rightleftharpoons HO_2^-$	$\leq 2.10^{10}$		2.10^9
→ 23	$HO^\bullet + H_2 \rightleftharpoons H^\bullet + H_2O$	$4,2.10^7$	$3,74.10^7$	4.10^7
→ 24	$HO^\bullet + H_2O_2 \rightleftharpoons H_2O + O_2^- + H^+$	$2,7.10^7$	$3,8.10^7$	7.10^8
→ 25	$HO^\bullet + HO_2^- \rightleftharpoons H_2O + O_2^-$	$7,5.10^9$	5.10^9	7.10^9
26	$HO^\bullet + HO_2^\bullet \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	6.10^9	$7,1.10^9$	6.10^9
27	$HO^\bullet + O_2^- \rightleftharpoons O_2 + HO^-$	8.10^9	$9,96.10^9$	1.10^{10}
28	$HO^\bullet + O_3^- \rightleftharpoons HO_2^\bullet + O_2^-$			$8,5.10^9$

		Modèles et constantes de réaction (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹ sauf indication contraire)			
		Buxton et al. [16]	Ershov et al. [17]	T. Stolz [19]	
REACTIONS IMPLIQUANT HO ₂ [•]					
→	29	HO ₂ [•] + O ₂ ⁻ ⇌ O ₂ + HO ₂ ⁻	9,5.10 ⁷	9,5.10 ⁷	9,7.10 ⁷
	30	HO ₂ [•] + HO ₂ [•] ⇌ O ₂ + H ₂ O ₂	8,1.10 ⁵	8,1.10 ⁵	8,3.10 ⁵
	31	HO ₂ [•] + H ₂ O ₂ ⇌ O ₂ + HO [•] + H ₂ O	3,7	3,7	
REACTIONS IMPLIQUANT O ⁻ , O ₂ ⁻ ET O ₃ ⁻					
	32	O ⁻ + H ₂ ⇌ e _{aq} ⁻			1.10 ¹⁰
	33	O ⁻ + H ₂ O ₂ ⇌ O ₂ ⁻ + H ₂ O	≤ 5.10 ⁸		5.10 ⁸
	34	O ⁻ + HO ₂ ⁻ ⇌ HO ⁻ + O ₂ ⁻	4.10 ⁸		3.10 ⁷
	35	O ⁻ + O ₂ ⇌ O ₃ ⁻	3,6.10 ⁹		3,8.10 ⁹
	36	O ⁻ + O ₃ ⁻ ⇌ 2O ₂ ⁻			7.10 ⁸
	37	O ₃ ⁻ ⇌ O ⁻ + O ₂			3,3.10 ³
	38	O ₃ ⁻ + H ⁺ ⇌ O ₂ + HO [•]			9.10 ¹⁰
	39	O ₂ ⁻ + O ₂ ⁻ ⇌ O ₂ + HO ₂ ⁻ + HO ⁻		0,3	
	40	O ₂ ⁻ + H ₂ O ₂ ⇌ O ₂ + HO ⁻ + HO [•]	16	16	
EQUILIBRES ACIDO-BASIQUES					
→	41	H ₂ O ⇌ H ⁺ + HO ⁻		2,5.10 ⁻⁵ s ⁻¹	2,57.10 ⁻⁵ s ⁻¹
→	42	H ⁺ + HO ⁻ ⇌ H ₂ O		1,4.10 ¹¹	1,43.10 ¹¹
→	43	H [•] + HO ⁻ ⇌ e _{aq} ⁻	2,2.10 ⁷	1,8.10 ⁷	2,2.10 ⁷
→	44	HO [•] + HO ⁻ ⇌ O ⁻ + H ₂ O	1,3.10 ¹⁰		1,2.10 ¹⁰
→	45	O ⁻ + H ₂ O ⇌ HO [•] + HO ⁻	1,8.10 ⁶		1,66.10 ⁶
→	46	H ₂ O ₂ + HO ⁻ ⇌ HO ₂ ⁻ + H ₂ O			5.10 ⁸
→	47	HO ₂ ⁻ + H ⁺ ⇌ H ₂ O ₂			3,4.10 ⁴
→	48	HO ₂ [•] ⇌ H ⁺ + O ₂ ⁻		7.10 ⁵ s ⁻¹	8.10 ⁵ s ⁻¹
→	49	H ⁺ + O ₂ ⁻ ⇌ HO ₂ [•]		4,5.10 ¹⁰	5.10 ¹⁰
	50	H ₂ O ₂ ⇌ H ⁺ + HO ₂ ⁻		0,0356 s ⁻¹	
	51	H ⁺ + HO ₂ ⁻ ⇌ H ₂ O ₂		2.10 ¹⁰	

Tableau II-4 : Comparaison de trois systèmes d'équations et des constantes de vitesse associées, proposés pour décrire la radiolyse de l'eau liquide

T.Stolz, qui, au cours de sa thèse, s'est intéressé à l'autoradiolyse de l'eau, a d'abord utilisé un système d'équations complet, basé sur les modèles existants. Les quantités de produits de radiolyse produites ont été simulées à l'aide du logiciel Chemsimul [35]. Le système d'équations initial a été réduit à un système d'équations minimal (18 équations, fléchées dans le Tableau II-4). Chemsimul ne permettant pas de prendre en compte des systèmes comportant plusieurs phases, les transferts entre la phase gazeuse et la phase aqueuse ont été transcrits sous forme d'équations de réactions. Des constantes de vitesse leur ont été associées, fixées de manière à ce que les transferts de matière d'une phase à l'autre

ne soient pas limitants. Onze nouvelles équations (Tableau II-5) ont complété le système minimal pour traduire ces transferts de matière d'une phase à une autre et les phénomènes radiolytiques intervenant dans la phase gazeuse [19].

Ce modèle simplifié a été confronté avec succès aux résultats expérimentaux obtenus lors de la radiolyse d'une eau tritiée possédant une activité volumique de 1800 Ci.L⁻¹, suivie durant une soixantaine de jours. Deux autres modèles sont proposés à titre comparatif : le modèle de Buxton [16], toujours utilisé [36], qui dresse le bilan des connaissances à la fin des années 80 et le modèle d'Ershov et al. [17], qui propose, plus récemment, une optimisation mathématique du modèle de Buxton (Tableau II-4).

Equations et constantes de réaction associées (mol.L⁻¹.s⁻¹ sauf indication contraire)		
TRANSFERTS ENTRE PHASES		
1'	$H_{2(dissout)} \rightleftharpoons H_{2(gaz)}$	
2'	$H_{2(gaz)} \rightleftharpoons H_{2(dissout)}$	
REACTIONS EN PHASE GAZEUSE		
3'	$H_{2(gaz)} \xrightarrow{\beta^-} H^*(gaz) + H^*(gaz)$	
4'	$H^*(gaz) + H^*(gaz) \rightleftharpoons H_{2(gaz)}$	4,0.10 ⁷
5'	$H^*(gaz) + O_{2(gaz)} \rightleftharpoons HO_2^*(gaz)$	4,5.10 ⁸
6'	$H^*(gaz) + HO_2^*(gaz) \rightleftharpoons HO^*(gaz) + HO^*(gaz)$	6,5.10 ¹⁰
7'	$HO_2^*(gaz) + HO_2^*(gaz) \rightleftharpoons H_2O_2 + O_{2(gaz)}$	2,0.10 ⁹
8'	$HO^*(gaz) + HO^*(gaz) \rightleftharpoons H_2O_2$	4,0.10 ⁹
9'	$H^*(gaz) + HO^*(gaz) \rightleftharpoons H_2O$	1,0.10 ¹⁰
10'	$HO^*(gaz) + HO_2^*(gaz) \rightleftharpoons O_{2(gaz)} + H_2O$	6,0.10 ¹⁰
11'	$HO^*(gaz) + H_{2(gaz)} \rightleftharpoons H^*(gaz) + H_2O$	4,0.10 ³

Tableau II-5 : Système d'équations permettant de traduire les phénomènes de transferts entre les phases liquide et solide, ainsi que les phénomènes de radiolyse en phase gazeuse [19]

Ce système d'équations minimal, validé par les relevés expérimentaux, a permis de déterminer le rendement de radiolyse initial en dihydrogène, pour une eau ayant une activité volumique de l'ordre de 1800 Ci.L⁻¹ : G_{H2} = 0,047 μmol.J⁻¹. La formation des seuls produits H₂ et O₂ par la décomposition stœchiométrique de l'eau pure H₂O conduit à un rapport H₂/O₂ égal à 2. Au terme de ces expériences (56 jours), le rapport H₂/O₂ relevé est légèrement inférieur à 2 (1,9 en moyenne). Le faible écart qui a été observé est en accord avec la détection de peroxyde d'hydrogène en faibles quantités.

d. Composition de la phase gazeuse à long terme (260 jours)

Les résultats décrits précédemment, relatifs au cas précis de l'autoradiolyse de l'eau tritiée, présentent le suivi par analyse de gaz durant une période maximale de 56 jours. Des résultats expérimentaux à plus long terme (260 jours) sont également disponibles [19]. La composition de la phase gazeuse a ainsi été suivie au cours du temps dans un réservoir de 449 cm³, contenant 150 mL d'eau tritiée chimiquement pure et présentant une activité volumique de 852 Ci.L⁻¹ (Figure II-5).

Connaissant le volume d'eau introduit, son activité et le temps de radiolyse, l'énergie déposée peut être calculée à partir de la formule suivante :

$$E_{déposée} = E_{moyenne} \times N_{désintégration} = E_{moyenne} \times \int_{t_0}^t A_0 \cdot e^{-\lambda t} dt \quad (2)$$

$$E_{déposée} = E_{moyenne} \times \frac{-A_0}{\lambda} \times [e^{-\lambda t} - 1] \quad (3)$$

Avec :

$E_{déposée}$: l'énergie déposée dans l'eau entre t_0 et t , en Joules

$E_{moyenne}$: l'énergie moyenne portée par la particule émise lors de la désintégration d'un atome de tritium, en Joules (5,7 keV = 9,12.10⁻¹⁹ J)

$N_{désintégration}$: le nombre de désintégrations total entre t_0 et t

A_0 : l'activité initiale de l'échantillon d'eau, en Bq (852 x 150.10⁻³ x 3,7.10¹⁰ = 4,73.10¹² Bq)

λ : constante de décroissance radioactive du tritium (1,54.10⁻⁴ jour⁻¹ ou 1,78.10⁻¹⁹ s⁻¹)

Ainsi, les résultats donnés en fonction du temps peuvent être exprimés en fonction de l'énergie déposée et transposés à d'autres activités volumiques ou d'autres volumes d'eau entreposés.

Les deux seuls produits de radiolyse détectés dans le ciel gazeux du réservoir sont le dihydrogène et le dioxygène. La production de dihydrogène et de dioxygène n'est pas linéaire. Un ralentissement est observé, sans qu'une stabilisation de la quantité de chacun de ces deux produits de radiolyse dans la phase gazeuse ne soit visible durant le temps d'observation (Figure II-5). L'auteur mesure également la présence et l'évolution au cours du temps de l'argon, du monoxyde de carbone, de l'azote et de l'hélium. ³He est produit par la désintégration radioactive naturelle du tritium. L'argon et le dioxyde de carbone, dont la quantité de matière reste constante, même après 260 jours, sont présents initialement dans le réservoir qui est placé sous une pression réduite d'air (50 mbar).

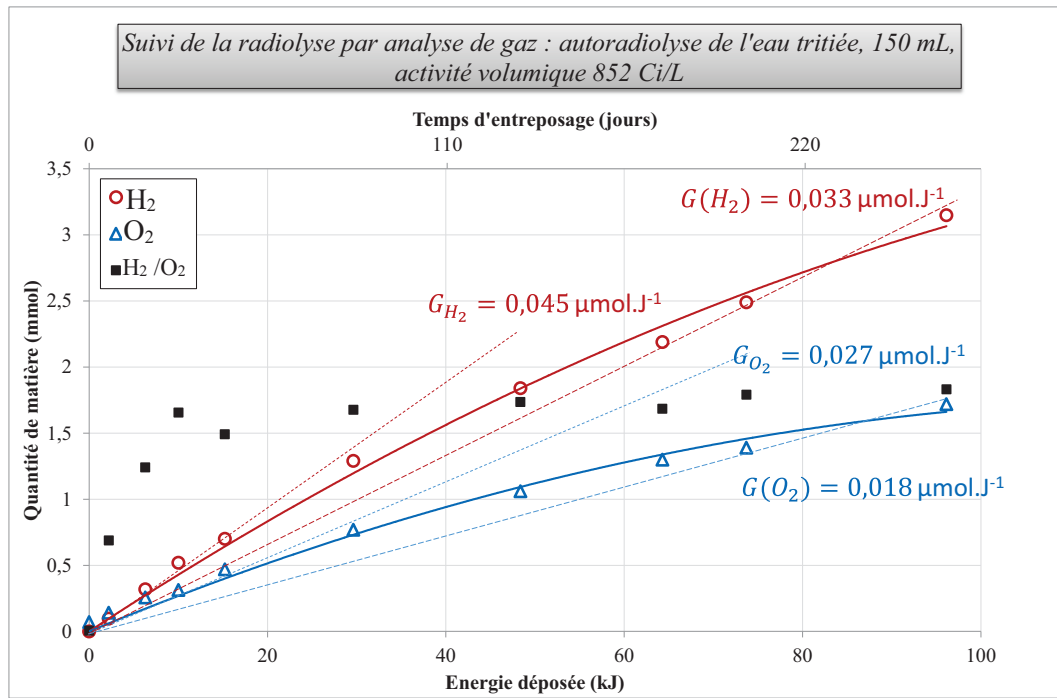


Figure II-5 : Suivi à long terme du dégagement de dihydrogène et de dioxygène, gaz issus de la radiolyse de l'eau et de leur proportion (H_2/O_2 ■), dans un réservoir de 449 cm³, contenant 150 mL d'eau à 852 Ci.L⁻¹ (d'après [19])

Les rendements radiolytiques initiaux et moyens sont déterminés graphiquement pour le dioxygène et le dihydrogène à partir de la Figure II-5. Ils sont donnés dans le Tableau II-6 et fournissent des valeurs de référence récentes, obtenues avec des techniques expérimentales, des matériaux et des protocoles qui sont proches de ceux que nous avons utilisés pour le suivi de l'autoradiolyse de l'eau tritiée directement adsorbée dans les zéolithes 4A.

	$G_{\text{initial}} (\mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1})$	$G_{\text{moyen}} (260 \text{ jours}) (\mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1})$
H ₂	0,045	0,033
O ₂	0,027	0,018
G_{H_2}/G_{O_2}	1,7	1,8

Tableau II-6 : Rendements radiolytiques de dégagement de dihydrogène et de dioxygène dans le cas de l'autoradiolyse de 150 mL d'eau tritiée à 852 Ci.L⁻¹ après 260 jours de suivi, déterminés à partir de la Figure II-5.

III. La radiolyse de l'eau adsorbée

Le terme d'eau « confinée » ne décrit pas simplement des phénomènes de gêne stérique ou de contraintes et interactions associées à la localisation de l'eau dans les cages α et β de dimensions réduites. Il traduit davantage un état physique, parfois même présenté comme un cinquième état de l'eau [37]. D'autres auteurs décrivent l'eau confinée comme étant extrêmement organisée, représentant alors un intermédiaire entre l'eau liquide et l'eau sous forme de glace.

Mizota et al. se sont intéressés à l'entropie de l'eau confinée [38]. Ils ont obtenu, à 298 K, une entropie molaire de l'eau confinée dans une zéolithe A saturée, de $3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Cette valeur est particulièrement révélatrice de l'organisation de l'eau à l'intérieur des volumes microporeux des zéolithes A, puisqu'elle est inférieure à $42 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, entropie molaire de la glace à 273 K. Elle avoisine en revanche l'entropie molaire résiduelle de la glace au voisinage de 0 K, de $3,37 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

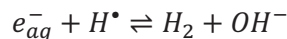
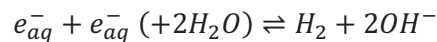
Deux principaux effets semblent donc susceptibles d'affecter la radiolyse de l'eau. Lorsqu'elle est confinée dans des cavités de dimension nanométrique, elle se trouve d'abord dans un état physique extrêmement figé. L'organisation des molécules d'eau peut affecter la cinétique des réactions définies pour la radiolyse de l'eau libre. Par ailleurs, les interactions de surface entre un matériau adsorbant et l'eau peuvent également modifier le comportement de celle-ci vis-à-vis des irradiations.

Si les références bibliographiques sont peu nombreuses concernant précisément la radiolyse de l'eau adsorbée dans les zéolithes A et en particulier dans les zéolithes 4A, l'élargissement des résultats aux solides microporeux permet d'enrichir la compréhension qualitative des phénomènes impliqués lors de la radiolyse de l'eau adsorbée et confinée.

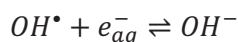
3.1. Influence des interactions de surface

L'eau adsorbée dans les zéolithes 4A solvate les cations compensateurs de charge et subit des interactions de surface avec les atomes de la charpente zéolithique. Les principales interactions avec la charpente sont des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène de la structure. Aussi, pour comprendre l'influence de ces interactions, nous discuterons d'abord les résultats disponibles sans effet de confinement. Nous nous sommes, en particulier, intéressés à des résultats obtenus au cours de la radiolyse de l'eau contenant une poudre d'alumine [39]. Des solutions, contenant 0,5 mg de poudre en suspension dans 2 mL d'eau pure, ont été irradiées avec une source de ^{60}Co , à l'origine d'un débit de dose dans les solutions compris entre 9 et 14 kGy.h^{-1} . Plusieurs poudres d'alumine, de surfaces spécifiques et de structures cristallines différentes ont été utilisées. Les résultats obtenus confirment une augmentation de la production de dihydrogène dans le cas de l'eau adsorbée, plusieurs fois mise en évidence [40], [41]. Un mécanisme est proposé pour expliquer ce phénomène. Ce mécanisme est basé sur la désignation récente de l'électron aqueux comme principal précurseur à la formation de

dihydrogène [42]. L'électron aqueux est à l'origine de la production de dihydrogène selon les deux réactions suivantes :

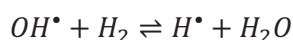


L'alumine favorise le dégagement de dihydrogène en adsorbant les radicaux hydroxyles, susceptibles de réagir avec les électrons aqueux, ou les radicaux hydrogène selon les réactions suivantes :



Les concentrations locales en électrons aqueux et radicaux hydrogène sont alors plus importantes et engendrent un dégagement de dihydrogène en excès lors de la radiolyse de l'eau adsorbée, par rapport à l'eau libre.

L'alumine, en adsorbant les radicaux hydroxyles, retarde également la recombinaison du dihydrogène avec ces derniers, favorisant la migration du dihydrogène, qui reste disponible en phase gazeuse :



Cette interprétation est appuyée par une production de dihydrogène d'autant plus importante que la surface spécifique de l'alumine est grande.

3.2. Influence du confinement

L'adsorption spontanée d'eau dans les zéolithes 4A est associée à des interactions fortes entre l'eau et la zéolithe, que ce soit avec les cations compensateurs de charge ou avec les atomes d'oxygène constituant sa charpente. La radiolyse de l'eau est affectée par ces interactions et la présence de sites potentiels d'adsorption ou sites réactionnels pour les espèces radiolytiques, au sein de la zéolithe. Un effet supplémentaire est attendu, du fait du confinement, c'est-à-dire de l'importante structuration et organisation de l'eau. Cet effet est dû non seulement aux interactions eau/zéolithe 4A, mais également à la dimension nanométrique des sites d'adsorption de l'eau, qu'il convient de prendre en compte.

Le suivi de la production des radicaux hydroxyles, intermédiaire susceptible d'engendrer la formation de produits stables tels que le dihydrogène, illustre très bien l'influence du confinement sur les phénomènes radiolytiques. Leur détection est néanmoins délicate en raison de leur forte réactivité et donc de leur durée de vie réduite (de l'ordre d'une nanoseconde en milieu aqueux [39]). Elle est encore plus complexe, dans le cas des solides microporeux, puisqu'ils doivent être détectés en milieu confiné. Les radicaux hydroxyles peuvent être quantifiés malgré ces contraintes, grâce à l'utilisation d'un

« scavenger³ » : la coumarine [44]. Il s'agit d'une espèce qui réagit spécifiquement avec les radicaux hydroxyles, pour produire la 7-hydroxycoumarine, espèce fluorescente relativement stable. L'intensité de fluorescence de la 7-hydroxycoumarine renseigne sur la concentration en radicaux hydroxyles. L'utilisation de ce « scavenger » a permis de déterminer les rendements de radiolyse, dans des verres à porosité contrôlée (CPG, Controlled Pore Glasses), en fonction du diamètre des pores des verres irradiés (Figure III-1) [45]. Ceux-ci ont été saturés en eau puis exposés à une source gamma de ¹³⁷Cs (débit de dose de 2 Gy.min⁻¹).

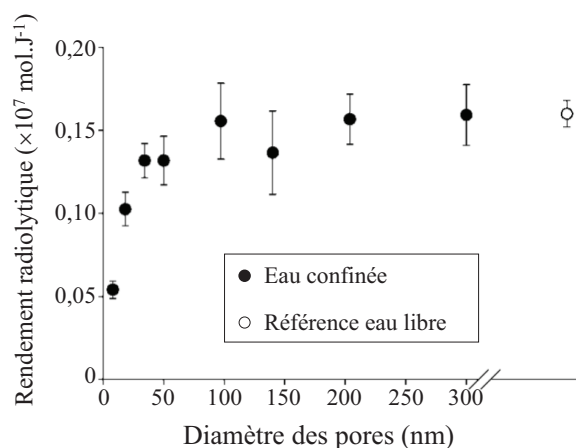


Figure III-1 : Rendements radiolytiques en radicaux hydroxyles, en fonction du diamètre des pores du verre irradié (CPG hydratés) [43]

Le diamètre minimum des pores des verres irradiés est de 8 nm. (Les diamètres internes des cages α et β de la zéolithe 4A, rappelés à titre de comparaison, sont respectivement de 1,14 nm et 0,66 nm.) La comparaison des rendements radiolytiques (Figure III-1) en radicaux hydroxyles, obtenus pour l'eau confinée (points noirs) et pour l'eau libre (point blanc), met en évidence une influence grandissante du confinement lorsque le diamètre des pores diminue, sur la production d'un produit de radiolyse intermédiaire, impliqué dans la formation des produits stables.

L'effet du confinement est attendu d'autant plus marqué dans les cas des zéolithes 4A, dont les diamètres sont près de 10 à 100 fois plus petits que ceux des verres à porosité contrôlée, qui engendrent des différences sur la radiolyse de l'eau par rapport à l'eau libre.

L'hypothèse d'une adsorption des radicaux hydroxyles à la surface interne des verres, proposée pour expliquer l'augmentation de la production de dihydrogène en présence de poudre d'alumine [39], n'explique pas l'influence des CPG (Controlled Pore Glasses = Verres à Porosité Contrôlée) sur la production des radicaux hydroxyles. Des résultats complémentaires, obtenus pour des verres partiellement hydratés, montrent une augmentation de la quantité de radicaux hydroxyles générés lorsque la quantité d'eau adsorbée diminue. Pourtant, l'accessibilité aux surfaces internes des verres, plus grande lorsque le taux de chargement diminue, devrait favoriser le piégeage des radicaux hydroxyles, dont le rendement radiolytique devrait diminuer [45].

³ Le terme « scavenger » vient de l'anglais et signifie « charognard ». Il est couramment utilisé en chimie pour décrire une espèce capable de réagir ou d'éliminer un intermédiaire réactionnel [43].

L'importante diminution du rendement radiolytique des radicaux hydroxyles, lorsque le diamètre de pore diminue, est interprétée en termes de transferts d'énergie. Plus le diamètre des pores est petit, plus la surface spécifique augmente, favorisant les transferts d'énergie du solide à l'eau et expliquant des effets de confinement davantage marqués. Au contraire, au fur et à mesure que le diamètre des pores augmente, les transferts d'énergie diminuent et le rendement radiolytique en radicaux hydroxyles tend vers le rendement obtenu dans l'eau libre (Figure III-1). Par ailleurs la réduction du diamètre des pores limite également la migration des produits de radiolyse et pourrait favoriser la recombinaison entre radicaux hydroxyles, au détriment de la formation de 7-hydroxycoumarine [45].

Ces résultats présentent globalement une diminution de la production de radicaux hydroxyles avec l'importance du confinement. Ceux-ci sont non seulement capables de recombinaison le dihydrogène, mais pourraient également réagir avec l'électron aqueux, précurseur à la formation de dihydrogène [42]. La diminution marquée du rendement radiolytique en radicaux hydroxyles, lorsque le diamètre des pores des CPG diminue, est en accord avec l'augmentation du dégagement de dihydrogène observée par ailleurs, en particulier lors de la radiolyse de l'eau adsorbée dans les zéolithes [46]–[48].

3.3. Radiolyse de l'eau adsorbée dans les zéolithes A

Peu de références se focalisent à la fois sur la radiolyse de l'eau confinée dans les zéolithes 4A et sur la spécificité de l'autoradiolyse de l'eau tritiée. Une étude datant de la fin des années 80 présente néanmoins ce double intérêt de s'intéresser à la radiolyse de l'eau adsorbée dans le cas des zéolithes 5A, tout en s'intéressant au cas de l'autoradiolyse de l'eau tritiée adsorbée qui est comparée à la radiolyse externe [46]. Ces résultats sont complétés par une étude comparative incluant les zéolithes 3A, 4A et 5A, mais uniquement dans le cas d'irradiations externes, limitant l'extrapolation au cas spécifique des zéolithes 4A en situation d'entreposage [47]. Par ailleurs, ces deux études apportent des résultats limités à des conditions d'irradiations spécifiques et ne correspondent pas aux conditions d'entreposage. Elles seront alors nuancées, en termes de production de dihydrogène, par des résultats plus récents [49].

a. Influence du type de rayonnement sur la radiolyse de l'eau adsorbée (zéolithes 5A) [46]

Radiolyse de l'eau confinée dans les zéolithes 5A : Irradiations gamma

Quatre taux de chargement en masse différents sont étudiés : 4, 6, 9 et 17 %. L'eau adsorbée est une eau tritiée de très faible activité (35 mCi.L^{-1}). Ces systèmes sont ensuite exposés à une source de ^{60}Co , caractérisée par un débit de dose de $0,28 \text{ kGy.h}^{-1}$ ou de $2,8 \text{ kGy.h}^{-1}$, durant 1 à 100 heures. La quantité de dihydrogène dégagée, mesurée par chromatographie en phase gazeuse, est reportée en fonction de l'énergie déposée dans tout le système, allant jusqu'à 160 Joules (Figure III-2).

Pour le taux de chargement en eau maximal, de 17 %, le dégagement de dihydrogène augmente linéairement avec la quantité d'énergie déposée, témoignant d'un rendement radiolytique en dihydrogène constant sur la gamme d'énergie étudiée (Figure III-2). En revanche, pour les zéolithes irradiées à des taux de chargement en eau inférieurs, le dégagement de dihydrogène diminue avec la quantité d'énergie déposée.

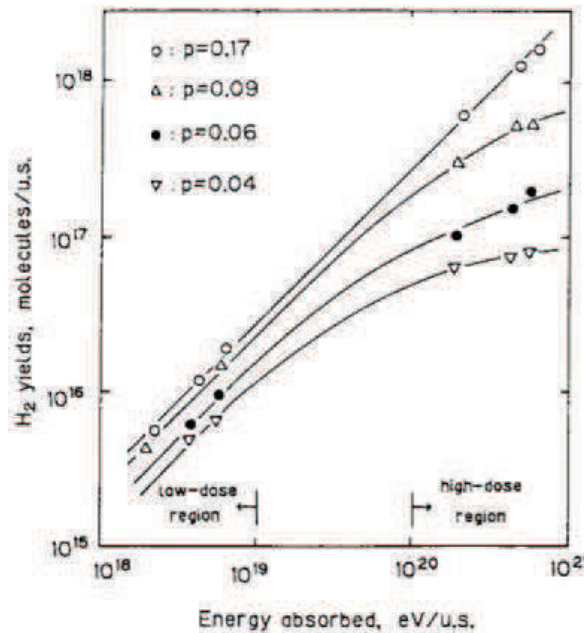


Figure III-2 : Quantité de dihydrogène dégagée (nombre de molécules) en fonction de l'énergie déposée dans l'échantillon (en eV déposés par g de zéolithe 5A sèche), pour différents taux de chargement « p », donnant le rapport entre masse d'eau et masse de zéolithe 5A sèche. (Taux de chargement en pourcentage massique : ○ = 17 %, △ = 9 %, ● = 6 %, ▽ = 4 %) [46]

La Figure III-3 présente les rendements radiolytiques du dihydrogène en considérant la quantité d'énergie déposée dans la totalité des systèmes zéolithes 5A/eau, caractérisés chacun par un taux de chargement en eau. Les auteurs calculent un rendement radiolytique apparent de dégagement de dihydrogène, pour chaque taux de chargement en eau. Il traduit le fait qu'une partie de l'énergie est initialement déposée dans la zéolithe et non dans l'eau qui est la principale - si ce n'est la seule - source de H_2 . Le rendement radiolytique de dégagement de dihydrogène connu dans l'eau libre (0,45 molécules/100eV [27], [28]) est multiplié par la proportion d'énergie déposée dans l'eau (identifiée au rapport de la masse d'eau et de la masse totale du système). Il en résulte le rendement $G_{H_2\text{apparent}}$ (équation 4).

$$G_{H_2\text{apparent}} = G_{H_2\text{eau libre}} \times \frac{m_{\text{eau}}}{m_{\text{totale système}}} = 0,45 \text{ (molécules/100eV)} \times \frac{m_{\text{eau}}}{m_{\text{totale système}}} \quad (4)$$

Le rendement radiolytique en dihydrogène, sensible à la quantité d'énergie déposée, diminue lorsque celle-ci augmente (Figure III-3). Il augmente en revanche avec le taux de chargement en eau,

jusqu'à atteindre une valeur maximale de l'ordre de 0,3 molécules/100eV lorsque les zéolithes sont saturées en eau.

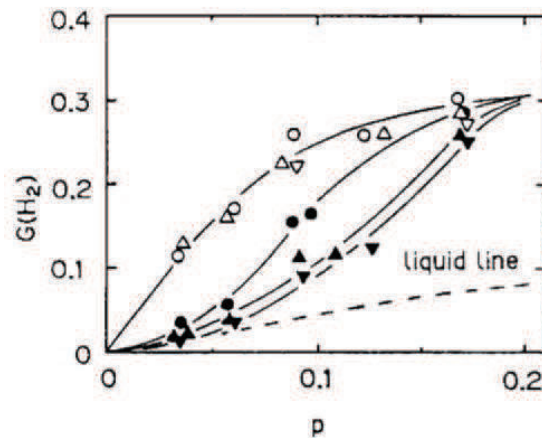


Figure III-3 : Rendements radiolytiques en dihydrogène (en molécules pour 100 eV déposés dans tout le système), en fonction du taux de chargement en eau des zéolithes 5A (p : rapport de la masse d'eau et de la masse de zéolithe sèche), pour différentes charges totales déposées (∇ 8,26 C.kg⁻¹ ; \triangle 19,1 C.kg⁻¹ ; \circ 24,8 C.kg⁻¹ ; \bullet 826 C.kg⁻¹ ; \blacktriangle 1910 C.kg⁻¹ ; \blacktriangledown 2480 C.kg⁻¹; - - - référence de l'eau libre) [46]

Autoradiolyse de l'eau adsorbée dans les zéolithes 5A

Des systèmes similaires, contenant cette fois-ci de l'eau tritiée à plus forte activité (6,93 Ci.L⁻¹) ont été étudiés, lors de leur seule exposition à l'eau tritiée qu'elles contiennent. Les zéolithes sont chargées en eau à des taux allant de 4 à 22 % environ. La radiolyse est suivie par analyse de gaz après des temps d'exposition de 100, 204 et 287 jours. La quantité d'énergie déposée au maximum est alors environ de 1 Joule. Ces résultats peuvent donc être comparés aux résultats obtenus pour les systèmes soumis aux irradiations gamma à faible dose (Figure III-4).

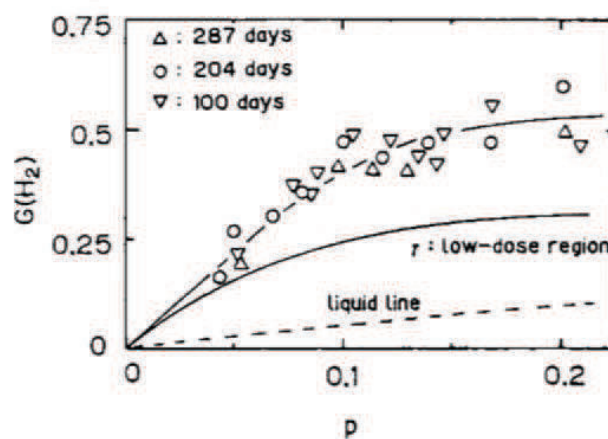


Figure III-4 : Comparaison des rendements radiolytiques en dihydrogène (en molécules pour 100 eV déposés dans chaque système) en fonction du taux de chargement en eau, lors de la radiolyse de l'eau adsorbée dans les zéolithes 5A, exposées aux irradiations du tritium (durant : \triangle 287 jours, \circ 204 jours, ∇ 100 jours) ou à une source de ⁶⁰Co (ligne continue). (p : rapport entre masse d'eau adsorbée et masse de zéolithe 5A sèche). La ligne pointillée représente le rendement radiolytique apparent calculé à partir du rendement radiolytique caractéristique de la radiolyse de l'eau libre. [46]

Quelle que soit la source de rayonnements, la quantité de dihydrogène dégagée dans le cas de l'eau adsorbée dans les zéolithes 5A est bien supérieure à la quantité de dihydrogène dégagée dans le cas de l'eau libre. De plus, elle augmente avec le taux de chargement, jusqu'à environ 15 %, taux de chargement au-delà duquel le rendement radiolytique en dihydrogène se stabilise.

Dans le cas de l'autoradiolyse de l'eau tritiée adsorbée dans les zéolithes 5A, le rendement radiolytique ne varie pas avec la quantité d'énergie déposée, dans les conditions de l'étude. L'évolution du rendement radiolytique avec le taux de chargement présente une allure similaire lors des irradiations externes comme lors de l'autoradiolyse de l'eau tritiée. Néanmoins, la quantité de dihydrogène dégagée dans le cas de la radiolyse induite par la désintégration spontanée du tritium est nettement supérieure à celle obtenue par exposition à la source de ^{60}Co . Cette différence est interprétée en termes d'efficacité du transfert d'énergie entre la zéolithe et l'eau adsorbée, qui serait plus importante dans le cas de l'eau tritiée. Le transfert d'énergie résulterait de la formation de paires électrons/trous, capables de migrer de l'adsorbant vers l'adsorbat. Un modèle permettant de décrire le rendement radiolytique en dihydrogène est proposé (5). Ce modèle, fondé sur une étude complémentaire de la radiolyse dans le cas de silicagels, inclut deux paramètres, h et ν , traduisant l'efficacité des transferts d'énergie entre un adsorbant et un adsorbat :

$$Y_{H_2} = R_{MS} \cdot p h e^{-\nu p} + \frac{G_{H_2}}{100} \cdot R_{H_2O} \quad (5)$$

Où Y_{H_2} est le rendement radiolytique expérimental en dihydrogène, G_{H_2} le rendement radiolytique en dihydrogène lors de la radiolyse de l'eau libre (0,45 molécules/100eV), R_{MS} et R_{H_2O} les quantités d'énergie déposées respectivement dans la zéolithe et dans l'eau (en eV), p le rapport entre la masse d'eau et la masse de zéolithe sèche.

	h	ν
Irradiations γ (^{60}Co)	0,037	$5,4 \pm 0,5$
Irradiations β (HTO)	0,064	$4,7 \pm 0,5$

Tableau III-1 : Valeurs calculées pour les paramètres h et ν dans le cas d'une zéolithe 5A soumise à des irradiations gamma et des irradiations β

Les valeurs proposées de h et ν , données dans le Tableau III-1, permettent d'obtenir une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux obtenus lors de l'irradiation d'une zéolithe 5A et l'expression théorique proposée pour le calcul des rendements radiolytiques en dihydrogène.

Le paramètre h traduit la proportion d'énergie transférée de l'adsorbant à l'adsorbat et dépend donc du rayonnement incident. Tandis que le paramètre ν traduit une efficacité de décomposition de la molécule adsorbée, indépendante du type de rayonnement. Les différences observées entre les deux valeurs de h , suivant le type de rayonnement et la proximité des valeurs obtenues pour le paramètre ν

semblent valider l'expression proposée pour le calcul du rendement radiolytique en dihydrogène et son interprétation.

b. Etude comparative de la radiolyse dans les zéolithes A [47]

Ces résultats sont complétés par une étude comparative du comportement des zéolithes 3A, 4A et 5A, à différents taux de chargement en eau, sous irradiations γ . Pour rappel, les zéolithes 3A, 4A et 5A présentent une structure similaire. La charge négative de la charpente zéolithique est toutefois compensée par des cations compensateurs de charge différents, affectant leurs propriétés physico-chimiques, en particulier leurs propriétés d'adsorption (Tableau III-2).

Zéolithe :	3A	4A	5A
Cations compensateurs :	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺
Rayon ionique (nm) :	0,138	0,102	0,100

Tableau III-2 : Rayons ioniques des cations compensateurs de charges recensés dans les différents types de zéolithes A [50]

Pour les zéolithes 3A et 4A, comme pour les zéolithes 5A, la quantité de dihydrogène dégagée en fonction de l'énergie déposée dans les échantillons est plus importante que dans l'eau libre (zéolithes 5A : Figure III-3, zéolithes 3A et 4A : Figure III-5). Le rendement radiolytique apparent attendu pour de l'eau libre, irradiée dans les mêmes conditions que les systèmes contenant les zéolithes et calculé à partir de l'équation (4), est donné à titre de référence en pointillés sur la Figure III-5 comme sur la Figure III-3.

Quel que soit le type de zéolithes, lorsque les échantillons ne sont pas saturés en eau, la quantité de dihydrogène dégagée augmente linéairement avec la quantité d'énergie déposée, avant de connaître une stabilisation (exemple des zéolithes 5A, Figure III-2). Plus le taux de chargement en eau est faible, plus cette stabilisation intervient pour des énergies faibles. Une telle stabilisation n'est pas observée pour les zéolithes saturées en eau, sur la gamme d'énergie étudiée par Nakashima et al. [46].

Les auteurs expliquent cette stabilisation par un phénomène de recombinaison du dihydrogène à l'intérieur des cavités de la zéolithe. Celle-ci n'intervient pas dans le cas des zéolithes à un taux de chargement proche de la saturation, pour lequel, les cavités se trouvent occupées par les molécules d'eau. La recombinaison n'interviendrait pas non plus pour les doses les plus faibles, la pression partielle en dihydrogène étant insuffisante pour que la quantité de dihydrogène à l'intérieur des volumes microporeux soit significative par rapport aux molécules d'eau.

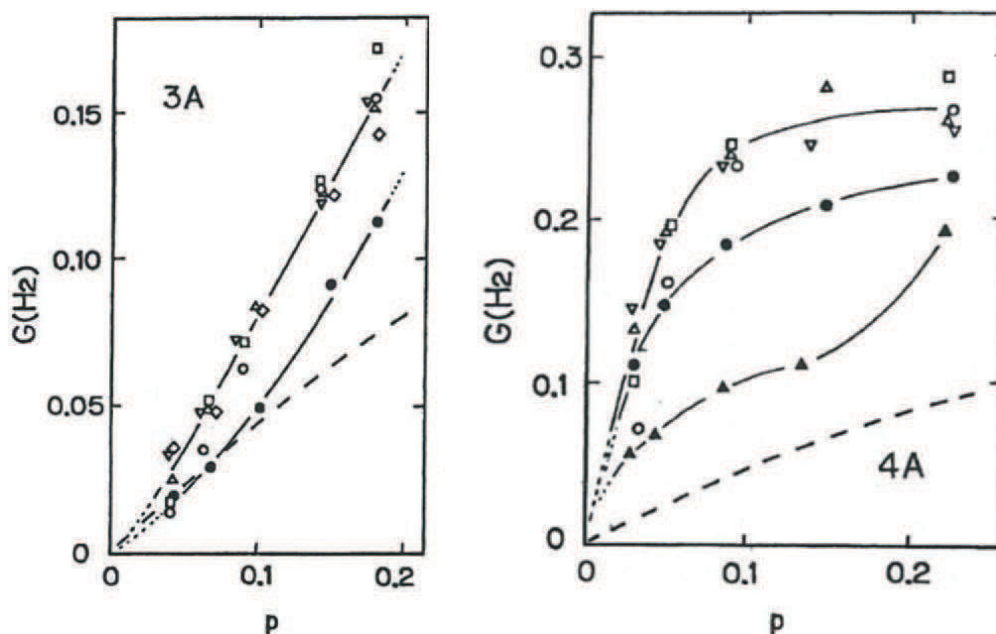


Figure III-5 : Rendements radiolytiques en dihydrogène (en molécules/100eV) en fonction du taux de chargement en eau, mesurés lors d'irradiations gamma (doses totales appliquées avant chaque analyse de gaz : $\circ = 2,2$ kGy, $\square = 4,6$ kGy, $\triangle = 12,2$ kGy, $\nabla = 30,4$ kGy, $\bullet = 76,9$ kGy, $\blacktriangle = 240,3$ kGy)

Le comportement des zéolithes 4A lors de la radiolyse de l'eau adsorbée, d'après l'étude du dégagement de dihydrogène en fonction du taux de chargement en eau, est très similaire à celui des zéolithes 5A, étudiées dans les mêmes conditions. Ces similitudes laissent supposer que les zéolithes 4A ont un comportement proche de celui des zéolithes 5A lors de l'autoradiolyse de l'eau tritiée.

L'équation (5) proposée pour modéliser le dégagement de dihydrogène lors de la radiolyse des zéolithes 5A est appliquée par Nakashima et al. aux zéolithes 4A. Les valeurs de h et v extraites des résultats expérimentaux sont respectivement de $0,042 \pm 0,004$ et de $6,1 \pm 0,7$. Elles sont proches des valeurs extraites pour les zéolithes 5A (Tableau III-1). Le comportement de la zéolithe 3A se distingue de celui des zéolithes 4A et 5A. Ce résultat est attribué à un affaiblissement des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau adsorbées et les atomes d'oxygène de la structure zéolithique, du fait de l'important diamètre des ions K^+ présents dans les zéolithes 3A, occupant en particulier les sites II localisés dans les cages α (Tableau III-2).

De nombreuses questions demeurent à l'issue de ces études. Le rapport mesuré H_2/O_2 est, dans le cas des zéolithes 4A comme dans celui des zéolithes 5A, pour les différentes sources de rayonnements utilisées et les différents taux de chargement étudiés, largement inférieur au rapport stœchiométrique de 2 [46], [47]. Aucune hypothèse n'est avancée à ce sujet. Par ailleurs, les résultats présentés, s'ils sont particulièrement intéressants puisqu'ils traitent de l'autoradiolyse de l'eau tritiée confinée dans les zéolithes A et soulèvent la question de l'influence du taux de chargement, sont obtenus dans des

conditions très éloignées des conditions d'entreposage de l'eau tritiée. Dans ce dernier cas, l'activité dépasse généralement plusieurs centaines de Ci.L⁻¹. Elle est au maximum de 6,93 Ci.L⁻¹ dans les références bibliographiques disponibles concernant l'autoradiolyse de l'eau tritiée adsorbée dans les zéolithes A. De plus, il existe des résultats contredisant la production significative de dihydrogène, dans le cas de zéolithes A soumises à des irradiations externes comme à l'autoradiolyse de l'eau tritiée [49].

3.4. Influence du ciel gazeux sur la production de dihydrogène

Différentes références laissent penser que, de manière générale et pour différentes sources de rayonnements, les zéolithes 4A sont susceptibles de favoriser la décomposition de l'eau lors de la radiolyse et en particulier la production de dihydrogène. Néanmoins il existe des nuances. En particulier, une étude récente [49] montre des rendements radiolytiques en dihydrogène largement inférieurs à ceux attendus, que ce soit lors de l'autoradiolyse de l'eau tritiée adsorbée sur des zéolithes 4A ou que ce soit lors d'irradiations externes (source de ⁶⁰Co). A partir des résultats disponibles dans la bibliographie, en particulier ceux de Nakashima [47], la quantité de dihydrogène produite au cours de l'autoradiolyse de l'eau tritiée adsorbée, dans différents réservoirs contenant des zéolithes A, a été estimée. L'augmentation expérimentale de la pression relevée s'est révélée bien inférieure à celle qui avait été calculée. Les analyses de gaz ont ensuite montré une production de dihydrogène largement surestimée par le calcul. Les résultats obtenus lors des analyses réalisées dans quatre réservoirs contenant des zéolithes 4A ainsi que de l'eau adsorbée, en présence de différentes quantités de dioxygène et soumis à des irradiations gamma, sont présentés dans le Tableau III-3.

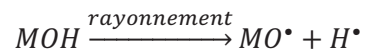
%volumique O ₂	G(H ₂) (mol/100eV)	G(H ₂) (μmol.J ⁻¹)
20	0,016	1,67.10 ⁻³
2	0,016	1,67.10 ⁻³
1,1	0,101	1,05.10 ⁻²
<0,05	0,295	3,06.10 ⁻²
Autoradiolyse de l'eau libre (rendement moyen) [19] :		3,3.10 ⁻²

Tableau III-3 : Rendement radiolytique en dihydrogène en fonction du pourcentage de dioxygène initialement présent dans le ciel gazeux de tamis moléculaire de zéolithes 4A chargés en eau, soumis à des irradiations γ (d'après [19], [49])

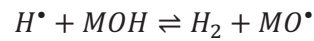
Les auteurs proposent un mécanisme de quenching⁴ de la production de dihydrogène par le dioxygène. Le dihydrogène serait d'abord produit par la radiolyse des sites hydroxyles de surfaces,

⁴ Le terme « quenching » vient de l'anglais et signifie « extinction/désactivation ». Il est couramment utilisé en chimie pour décrire la désexcitation ou la désactivation d'une espèce [43]. Il est en particulier utilisé ici pour décrire le fait que deux réactions impliquant le radical hydrogène sont rendues inefficaces par le dioxygène.

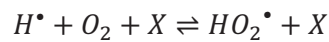
auxquels peuvent être assimilés des sites d'adsorption de l'eau (où M symbolise le tamis moléculaire) :



Les radicaux hydrogènes ainsi produits par la radiolyse, sont susceptibles de se recombiner, ou d'engendrer la formation de dihydrogène :



Le dioxygène jouerait un rôle sur la production de dihydrogène en réagissant avec les radicaux hydrogènes :



X est ici présenté comme une molécule de gaz environnant, indispensable à la dissipation de l'excès d'énergie associé à la recombinaison entre le radical hydrogène et le dioxygène. Le radical hydrogène est ici proposé comme principal précurseur à la production de dihydrogène H₂, plutôt que l'électron aqueux.

Conclusion

Les zéolithes 4A sont des aluminosilicates microporeux, capables d'adsorber de grandes quantités d'eau. Elles sont, à ce titre, utilisées pour certaines applications nucléaires, afin d'entreposer l'eau tritiée dans des conditions optimales de sûreté et de sécurité.

La bibliographie met en lumière la complexité de l'adsorption d'eau dans les zéolithes 4A. Celle-ci, hétérogène, peut être divisée en plusieurs étapes jusqu'à saturation des échantillons. L'interaction entre la zéolithe et l'eau, qui varie avec le taux de chargement, est susceptible d'affecter les phénomènes radiolytiques. Le taux de chargement apparaît comme un paramètre primordial à prendre en compte lors de l'analyse et l'interprétation des phénomènes radiolytiques.

La compréhension des mécanismes intervenant en situation d'entreposage du tritium, sous forme d'eau adsorbée dans les zéolithes 4A, exige également de prendre en compte la spécificité de l'autoradiolyse de l'eau tritiée. Les mécanismes induits par les irradiations causées par la désintégration du tritium peuvent être différents de ceux induits par des irradiations réalisées avec une source externe de rayonnements.

Parmi les deux principaux produits issus de la radiolyse de l'eau, que sont le dioxygène et le dihydrogène, de nombreuses études sont focalisées sur ce dernier. Ses propriétés explosibles, même à faible concentration, en font une préoccupation prioritaire pour les applications nucléaires. Les questions liées au dégagement de dihydrogène sont d'autant plus importantes qu'il semble favorisé par la radiolyse de l'eau confinée, ou adsorbée, par rapport à l'eau libre. Plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer cette observation. En particulier, l'adsorption de surface, même transitoire, des radicaux hydroxyles, pourrait retarder la recombinaison du dihydrogène ou la consommation des précurseurs à sa formation (radical hydrogène, ou électron aqueux).

A la lumière des résultats disponibles dans la bibliographie, il n'est toutefois pas possible de proposer une seule hypothèse qui expliquerait la différence entre la radiolyse de l'eau libre et la radiolyse de l'eau confinée dans les zéolithes 4A. De plus, aucune explication n'apparaît pour expliquer la formation de dioxygène et de dihydrogène dans des quantités parfois très éloignées des proportions stœchiométriques.

Références

- [1] Baerlocher, McCusker, and Olson, *Atlas of zeolites framework, Sixth Revised Edition*. Elsevier, 2007.
- [2] "Framework Type Codes," *IZA Structure Commission*, 04-Jul-2014.
- [3] D. W. Breck, W. G. Eversole, R. M. Milton, T. B. Reed, and T. L. Thomas, "Crystalline zeolites. I. The properties of a new synthetic zeolite, type A," *Journal of the American chemical society*, vol. 78, no. 23, pp. 5963–5972, 1956.
- [4] 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.
- [5] V. Crupi, D. Majolino, P. Migliardo, and V. Venuti, "Dynamical properties of liquids in restricted geometries," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 117, no. 1–3, pp. 165–171, Mar. 2005.
- [6] G. Zhang, X. Liu, and J. K. Thomas, "Radiation induced physical and chemical processes in zeolite materials," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 51, no. 2, pp. 135–152, 1998.
- [7] J.-P. Bellat and G. Weber, "Etude de l'absorption de l'eau tritiée dans les zéolithes - A Etude bibliographique," Rapport d'activités de recherche 4600136262/P6D32, 2007.
- [8] D. W. Breck, *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use*. R.E. Krieger, 1974.
- [9] 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.
- [10] R. M. Barrer, *Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves*. Academic Press, 1978.
- [11] A. Gorbach, M. Stegmaier, and G. Eigenberger, "Measurement and modeling of water vapor adsorption on zeolite 4A—Equilibria and kinetics," *Adsorption*, vol. 10, no. 1, pp. 29–46, 2004.
- [12] J. Cruchaudet, "Etude des propriétés d'adsorption des zéolithes synthétiques type 4A, 13X, et Phillipsite," Thèse de l'Université de Bourgogne, n°1968DIJOS0019, 1968.
- [13] J. C. Moïse, J. P. Bellat, and A. Méthivier, "Adsorption of water on X and Y zeolites exchanged with barium," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 43, no. 1, pp. 91–101, 2001.

- [14] A. O. Allen, *The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions*". Princeton: Van Nostrand Compagny, 1961.
- [15] W. G. Burns and H. E. Sims, "Effect of Radiation Type in Water Radiolysis," *Journal of the Chemical Society*, vol. 77, no. 11, 1981.
- [16] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, P. W. Helman, and A. B. Ross, "Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals (OH/O⁻) in Aqueous Solution," *Journal of Physics and Chemistry*, vol. 17, no. 2, pp. 513–885, 1988.
- [17] B. G. Ershov and A. V. Gordeev, "A model for radiolysis of water and aqueous solutions of H₂, H₂O₂ and O₂," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 77, no. 8, pp. 928–935, Aug. 2008.
- [18] M. J. Berger, J. H. Hubbell, S. M. Seltzer, J. Chang, J. S. Coursey, R. Sukumar, D. S. Zucker, and K. Olsen, *XCOM: Photon Cross Sections Database*. National Institute of Standards and Technology.
- [19] T. Stolz, "Etude de l'autoradiolyse de l'eau tritiée. Approche expérimentale et simulation," Thèse de l'Université de Bourgogne, n°2003DIJOS058, Dijon, 2003.
- [20] D. Saffre, "Radiolyse de l'eau dans des conditions extrêmes de température et de TEL. Capture de HO[•] par les ions Br⁻," Université Paris Sud, Paris 11, 2011.
- [21] J. C. Broudic, "Le radiolyse dans les études de sûreté," *Ecole thématique, Risques chimiques et radiolyse*, CEA Marcoule, 2009.
- [22] A. Mozumder and J. L. Magee, "Model of tracks of ionizing radiations for radical reaction mechanisms," *Radiat. Res.*, vol. 28, no. 2, pp. 203–217, Jun. 1966.
- [23] E. Collinson, J. Kroh, and F. S. Dainton, "The Radiation Chemistry of Aqueous Solutions. II. Radical and Molecular Yields for Tritium Beta-Particles," *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical and Physical Sciences*, vol. 265, no. 1323, pp. 422–429, Feb. 1962.
- [24] R. Plantzman, "Subexcitation electrons," *Radiat. Res.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–7, 1955.
- [25] D. Swiatla-Wojcik and G. V. Buxton, "Modeling of Radiation Spur Processes in Water at Temperatures up to 300°C," *J. Phys. Chem.*, no. 99, pp. 11464–11471, 1995.
- [26] P. Cohen, *Water coolant technology of power reactors*. Gordon and Breach, 1969.

- [27] Sehested, Bjergbakke, and Fricke, "The Primary Species Yields in the ^{60}Co γ -Ray Radiolysis of Aqueous Solutions of H_2SO_2 between pH 7 and 4,6," *Radiation Research*, vol. 56, no. 385, 1973.
- [28] Sehested, Holcman, Bjergbakke, and Hart, "Ultraviolet Spectrum and Decay of the Ozonide Ion Radical O_3^- in Strong Alkaline Solution," *Journal of Physics and Chemistry*, vol. 86, no. 2066, 1982.
- [29] J. W. T. Spinks and R. J. Woods, *An Introduction to Radiation Chemistry*, 2nd ed. Californie, 1964.
- [30] ASN, *Le livre blanc du tritium*. 2010.
- [31] H. A. Smith and K. R. Fitch, "Determination of the separation factor for the vaporization of mixtures of protium and tritium oxides," *Journal of Physics and Chemistry*, vol. 67, no. 4, pp. 920–921, 1963.
- [32] D. G. Jacobs, "Sources of tritium and its behaviour upon release to the environment," U.S. Atomic Energy Commission, Springfield, Virginia, TID-24635, 1968.
- [33] W. M. Jones, "Vapor Pressures of Tritium Oxide and Deuterium Oxide, Interpretation of the Isotope Effect," Los Alamos Scientific Laboratory, USAEC LADC-5905, 1963.
- [34] M. Goldblatt, "The density of liquid T_2O ," *J. Phys. Chem.*, vol. 68, no. 1, pp. 147–151, 1964.
- [35] P. Kirkegaard and E. Bjergbakke, "Chemsimul : a simulator for chemical kinetics," Danemark, RISO-R-1085, Avril 2001.
- [36] N. Billamboz, "Radiolyse du système eau/polyéthylène. Application au stockage d'eau tritiée en bonbonne polyéthylène," Thèse de l'Université de Franche-Comté, Besançon, 2007.
- [37] V. Crupi, D. Majolino, P. Migliardo, V. Venuti, and U. Wanderlingh, "A FT-IR absorption analysis of vibrational properties of water encaged in NaA zeolites: evidence of a structure maker role of zeolitic surface," *The European Physical Journal E - Soft Matter*, vol. 12, no. 0, pp. 55–58, Nov. 2003.
- [38] T. Mizota, N. L. Petrova, and N. Nakayama, "Entropy of zeolitic water," *Journal of thermal analysis and calorimetry*, vol. 64, no. 1, pp. 211–217, 2001.
- [39] R. Yamada and Y. Kumagai, "Effects of alumina powder characteristics on H_2 and H_2O_2 production yields in gamma radiolysis of water and 0.4M H_2SO_2 aqueous solution," *International Journal of Hydrogen Energy*, no. 37, pp. 3272–3277, 2012.

- [40] J. A. LaVerne, "H₂ Formation from the Radiolysis of Liquid Water with Zirconia," *The Journal of Physical Chemistry Letters B*, no. 109, pp. 5395–5397, 2005.
- [41] S. Le Caër, "Water Radiolysis: Influence of Oxide Surfaces on H₂ Production under Ionizing Radiation," *Water*, no. 3, pp. 235–253, 2011.
- [42] J. A. LaVerne and S. M. Pimblott, "New Mechanism for H₂ Formation in Water," *Journal of Physics and Chemistry A*, no. 104, pp. 9820–9822, 2000.
- [43] Journal Officiel, *Vocabulaire des termes généraux de la chimie*. 2001.
- [44] H. Czili and A. Harvath, "Applicability of coumarin for detecting and measuring hydroxyl radicals generated by photoexcitation of TiO₂ nanoparticles," *Applied Catalysis B: Environmental*, no. 81, pp. 295–302, 2008.
- [45] 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," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44, no. 1, pp. 110–112, Jan. 2005.
- [46] M. Nakashima and E. Tachikawa, "Radiolytic Gas Production from Tritiated Water Adsorbed on Molecular Sieve 5A," *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 24, no. 1, pp. 41–46, Jan. 1987.
- [47] M. Nakashima and Y. Aratono, "Radiolytic hydrogen gas formation from water adsorbed on type A zeolites," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 41, no. 3, pp. 461–465, Mar. 1993.
- [48] M. Nakashima and N. M. Masaki, "Radiolytic hydrogen gas formation from water adsorbed on type Y zeolites," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 47, no. 2, pp. 241–245, 1996.
- [49] K. S. R. T. Walters, "Tritiated Water on Molecular Sieve without Hydrogen Production," *Fusion Science and Technology*, vol. 41, pp. 685–689, May 2002.
- [50] S. Pereck, "Les éléments chimiques," www.elementschimiques.fr/?fr/proprietes/chimiques/rayonnement. .

Liste des figures

Figure I-1 : Représentation de la structure cristalline des zéolithes A [1].....	10
Figure I-2 : Localisation des sites cationiques dans les zéolithes LTA et comparaison de leur occupation pour une zéolithe 4A partiellement échangée avec des cations calcium [3], [7], [8].....	11
Figure I-3 : Adsorption hétérogène de l'eau dans une zéolithe 4A, mise en évidence par les isothermes d'adsorption d'eau dans une zéolithe 4A commerciale, avec liant, obtenues expérimentalement à 0, 25, 61, 101 °C (d'après [11])	13
Figure I-4 : Mise en évidence de l'adsorption hétérogène de l'eau dans une zéolithe échangée BaX (schéma de la structure en haut à droite), d'après la chaleur d'adsorption de la vapeur d'eau relevée en fonction du taux de chargement massique en eau. (L'enthalpie molaire de vaporisation de l'eau dans des conditions similaires, voisine de 40 kJ.mol ⁻¹ , est rappelée par une ligne pointillée.) (d'après [13])	15
Figure I-5 : Isothermes d'adsorption et de désorption de la vapeur d'eau à 25°C, dans le domaine des basses pressions, obtenues pour une zéolithe 4A avec liant. D'après la boucle d'hystérèse entre l'adsorption et la désorption, un mécanisme d'adsorption impliquant la migration des cations compensateurs de charge est proposé [9].	16
Figure I-6 : Suivi de la désorption d'eau pour une zéolithe 4A chauffée sous vide dynamique : a) m ^a taux de chargement atteint à l'équilibre en fonction de la température, b) t _{équilibre} temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de désorption en fonction de la température d'activation [9]	17
Figure II-1 : Section efficace d'interaction d'un rayonnement gamma traversant de l'eau, en fonction de son énergie pour les différents modes d'interaction rayonnement gamma/matière : $\sigma_{P.E.}$ interaction par effet photoélectrique, $\sigma_{Rayleigh}$ interaction par diffusion Rayleigh, $\sigma_{Compton}$ interaction par diffusion Compton, κ_{nuc} création de paires au voisinage du champ électromagnétique d'un noyau, κ_C création de paires au voisinage du champ électromagnétique d'un électron. (d'après [18]).....	19
Figure II-2 : Les différents types de rendements radiolytiques (rendement radiolytique initial, instantané ou moyen) [21].....	22
Figure II-3 : Représentation schématique de la géométrie des dépôts d'énergie et proportion de chaque type de géométrie en fonction de l'énergie de l'électron incident, avec (a) les grappes, (b) les gouttes, (c) les trajectoires courtes (Report en pointillé de l'énergie maximale atteinte par les particules produites par la désintégration du tritium [22]).....	23
Figure II-4 : Schéma de la radiolyse de l'eau, découpée en étapes distinctes (d'après [25]) ...	25
Figure II-5 : Suivi à long terme du dégagement de dihydrogène et de dioxygène, gaz issus de la radiolyse de l'eau et de leur proportion (H ₂ /O ₂ ■), dans un réservoir de 449 cm ³ , contenant 150 mL d'eau à 852 Ci.L ⁻¹ (d'après [19]).....	33
Figure III-1 : Rendements radiolytiques en radicaux hydroxyles, en fonction du diamètre des pores du verre irradié (CPG hydratés) [43].....	36

Figure III-2 : Quantité de dihydrogène dégagée (nombre de molécules) en fonction de l'énergie déposée dans l'échantillon (en eV déposés par g de zéolithe 5A sèche), pour différents taux de chargement « p », donnant le rapport entre masse d'eau et masse de zéolithe 5A sèche. (Taux de chargement en pourcentage massique : ○ = 17 %, △ = 9 %, ● = 6 %, ▽ = 4 %) [46] 38

Figure III-3 : Rendements radiolytiques en dihydrogène (en molécules pour 100 eV déposés dans tout le système), en fonction du taux de chargement en eau des zéolithes 5A (p : rapport de la masse d'eau et de la masse de zéolithe sèche), pour différentes charges totales déposées (▽ 8,26 C.kg-1 ; △ 19,1 C.kg-1; ○ 24,8 C.kg-1 ; ● 826 C.kg-1 ; ▲ 1910 C.kg-1; ▼ 2480 C.kg-1; - - - référence de l'eau libre) [46]..... 39

Figure III-4 : Comparaison des rendements radiolytiques en dihydrogène (en molécules pour 100 eV déposés dans chaque système) en fonction du taux de chargement en eau, lors de la radiolyse de l'eau adsorbée dans les zéolithes 5A, exposées aux irradiations du tritium (durant : △ 287 jours, ○ 204 jours, ▽ 100 jours) ou à une source de ⁶⁰Co (ligne continue). (p : rapport entre masse d'eau adsorbée et masse de zéolithe 5A sèche). La ligne pointillée représente le rendement radiolytique apparent calculé à partir du rendement radiolytique caractéristique de la radiolyse de l'eau libre. [46] 39

Figure III-5 : Rendements radiolytiques en dihydrogène (en molécules/100eV) en fonction du taux de chargement en eau, mesurés lors d'irradiations gamma (doses totales appliquées avant chaque analyse de gaz : ○ = 2,2 kGy, □ = 4,6kGy, △ = 12,2 kGy, ▽ = 30,4 kGy, ● = 76,9 kGy, ▲ = 240,3 kGy)..... 42

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Diamètres d'ouverture, diamètres internes et volumes caractéristiques dans la zéolithe 4A [9], [10]	12
Tableau II-1 : Valeurs du TEL dans l'eau pour les trois sources de rayonnements utilisées, d'après [14], [19], [20], estimées d'après les énergies indiquées entre parenthèses (énergie des particules incidentes pour ^3H et β^- et énergie des électrons secondaires pour le ^{137}Cs).....	22
Tableau II-2 : Rendements radiolytiques primaires obtenus lors de la radiolyse de l'eau dans différentes conditions	26
Tableau II-3 : Comparaison de quelques propriétés physico chimiques de l'eau, en fonction de l'isotopie de l'hydrogène (d'après [31]–[34])	28
Tableau II-4 : Comparaison de trois systèmes d'équations et des constantes de vitesse associées, proposés pour décrire la radiolyse de l'eau liquide	30
Tableau II-5 : Système d'équations permettant de traduire les phénomènes de transferts entre les phases liquide et solide, ainsi que les phénomènes de radiolyse en phase gazeuse [19]	31
Tableau II-6 : Rendements radiolytiques de dégagement de dihydrogène et de dioxygène dans le cas de l'autoradiolyse de 150 mL d'eau tritiée à 852 Ci.L^{-1} après 260 jours de suivi, déterminés à partir de la Figure II-5.	33
Tableau III-1 : Valeurs calculées pour les paramètres h et v dans le cas d'une zéolithe 5A soumise à des irradiations gamma et des irradiations β	40
Tableau III-2 : Rayons ioniques des cations compensateurs de charges recensés dans les différents types de zéolithes A [50].....	41
Tableau III-3 : Rendement radiolytique en dihydrogène en fonction du pourcentage de dioxygène initialement présent dans le ciel gazeux de tamis moléculaire de zéolithes 4A chargés en eau, soumis à des irradiations γ (d'après [19], [49])	43

Chapitre 2

Suivi de la radiolyse par analyses de gaz

Chapitre 2 : Suivi de la radiolyse par analyses de gaz

Introduction.....	57
I. Radiolyse de systèmes zéolithes 4A / eau : irradiations externes	58
1.1. Intérêt des irradiations externes	58
a. Paramètres d'irradiations	58
b. Comparaison irradiations externes/entreposage de référence	59
1.2. Conditionnement des zéolithes : contrôle du taux de chargement	60
1.3. Dosimétrie.....	62
a. Dosimétrie de Fricke.....	62
b. Optimisation de la géométrie pour la simulation Monte-Carlo.....	63
1.4. Protocoles d'irradiations et représentation des résultats	65
a. Protocole commun des irradiations : cumuls des doses	66
b. Représentation des quantités de dihydrogène dégagées.....	66
1.5. Dégagement de dihydrogène en fonction de E_{eau}	66
a. Irradiations gamma	67
b. Irradiations électroniques.....	69
c. Rendements radiolytiques.....	70
1.6. Dégagement de dihydrogène en fonction de $E_{\text{système}}$	72
a. Quantités de dihydrogène dégagées.....	72
b. Calcul du rendement radiolytique de dégagement de H_2 dans l'eau libre.....	73
c. Rendements radiolytiques.....	74
II. Autoradiolyse de l'eau tritiée adsorbée sur zéolithes.....	76
2.1. Présentation du montage et du mode opératoire	76
a. Montage	76
b. Caractéristiques des réservoirs.....	78
c. Capteurs	79
d. Conditions expérimentales.....	80
2.2. Synthèse d'eau tritiée chimiquement pure	80

a.	Calcul de l'activité volumique atteinte dans chacun des réservoirs	81
b.	Caractérisation de l'eau synthétisée	83
2.3.	Chargement des zéolithes : contrôle du taux de chargement	83
a.	Choix du mode de chargement.....	83
b.	Conditionnement des réservoirs et chargement des zéolithes en eau tritiée	84
c.	Remplissage en argon	86
2.4.	Suivi de l'autoradiolyse de l'eau tritiée adsorbée sur zéolithes	88
a.	Evolution de la quantité de matière totale dans les réservoirs	89
b.	Dégagement de ^3He et étanchéité des réservoirs.....	91
c.	Dégagement de dihydrogène et de dioxygène	94
	Conclusion	102
	Références.....	104
	Liste des figures	106
	Liste des tableaux.....	109

Introduction

La décomposition de l'eau sous l'effet des rayonnements produit essentiellement du dihydrogène et du dioxygène. Il est donc commun de suivre la radiolyse de l'eau, en étudiant et en quantifiant les gaz dégagés, en particulier H_2 et O_2 . Le rendement radiolytique de dégagement de chacun de ces deux gaz, ainsi que le rapport entre G_{H_2} et G_{O_2} sont fréquemment étudiés et fournissent des informations sur le mécanisme de décomposition de l'eau. Une étude complémentaire des zéolithes irradiées (Chapitre 3) apportera des informations sur les modifications physico-chimiques potentielles des zéolithes. L'analyse et la confrontation des quantités de gaz dégagées et des modifications subies par les zéolithes renseignent sur leurs rôles au moment de la radiolyse de l'eau.

Nous avons choisi de suivre la radiolyse dans des systèmes zéolithe 4A/eau en situation d'entreposage d'une part (eau tritiée) et de systèmes soumis à des irradiations externes par ailleurs. Ces dernières permettent la caractérisation des échantillons à l'issue des irradiations, puisqu'ils ne sont pas contaminés. Au contraire, la caractérisation d'échantillons irradiés par de l'eau tritiée adsorbée dans les zéolithes est fortement limitée, puisque restreinte aux moyens nucléarisés. Les irradiations *in-situ* sont donc les seules à fournir des résultats quantitatifs, tandis que les irradiations externes apportent des informations qualitatives sur les mécanismes de la radiolyse.

Parmi les nombreux paramètres susceptibles d'influencer la radiolyse de l'eau ou l'autoradiolyse de l'eau tritiée dans nos systèmes, nous nous sommes en particulier intéressés à l'influence du taux de chargement en eau des zéolithes. L'intérêt porté à la quantité d'eau adsorbée est motivé par l'évolution de la force de l'interaction eau-zéolithe au fil du remplissage. De ce fait, le dégagement de dihydrogène lors de la radiolyse de systèmes zéolithes 4A/eau, soumis à des irradiations externes, a été étudié en fonction du taux de chargement en eau. De même, l'influence du taux de chargement lors de l'autoradiolyse de systèmes zéolithes 4A/eau tritiée sera discutée à partir des résultats d'une étude menée en situation d'entreposage.

L'analyse approfondie des résultats présentés dans ce chapitre sera détaillée dans le chapitre de synthèse (Chapitre 4), qui confronte la nature et la quantité des gaz dégagés aux résultats issus de la caractérisation des échantillons.

I. Radiolyse de systèmes zéolithes 4A / eau : irradiations externes

En plus de permettre la caractérisation d'échantillons de zéolithes exposées à des rayonnements, les irradiations externes ne font pas intervenir d'isotopes radioactifs, potentiellement contaminants. Elles facilitent donc l'étude de la radiolyse de systèmes zéolithes 4A/eau. Le taux de chargement en eau dans ces systèmes a été contrôlé par manométrie. Les zéolithes ainsi chargées en eau à des taux choisis de manière à couvrir leur plage d'hydratation ont été exposées à des électrons accélérés à 10 MeV, ainsi qu'à une source gamma de Césium 137, d'énergie caractéristique : 662 keV. La dose déposée dans chacun des systèmes, influencée par le taux de chargement en eau, a été déterminée expérimentalement par dosimétrie de Fricke et par simulation. La quantité de dihydrogène dégagée est étudiée en fonction de l'énergie déposée dans tout le système ou en fonction du dépôt primaire d'énergie dans l'eau. Ces deux modes de représentation apportent des informations complémentaires quant au comportement des échantillons exposés aux irradiations externes.

1.1. Intérêt des irradiations externes

La spécificité de l'autoradiolyse de l'eau tritiée a été décrite dans le premier chapitre de ce manuscrit : le tritium, les électrons accélérés à 10 MeV et les photons gamma produits par la désintégration du ^{137}Cs sont à l'origine de produits radiolytiques dont les concentrations locales sont susceptibles d'être différentes. Néanmoins, la majeure partie des produits de radiolyse sont générés par des électrons secondaires, communs aux différentes sources de rayonnements que nous utilisons.

A l'échelle macroscopique, des différences sont induites par les quantités d'énergie déposées. La dose et le débit de dose sont couramment utilisés pour traduire respectivement la quantité d'énergie déposée ainsi que la quantité d'énergie déposée par unité de temps. Pour une activité donnée, le tritium étant un émetteur de faible énergie, le débit de dose associé est faible par rapport à d'autres radio-isotopes émetteurs β (^{14}C , ^{40}K). Les systèmes zéolithes 4A/eau sont destinés à un entreposage réversible mais de longue durée (plusieurs années). Ainsi la dose cumulée déposée dans des systèmes zéolithe 4A/eau, entreposés durant plusieurs années devient importante au fil du temps, malgré l'énergie faible des particules émises par la désintégration du tritium.

a. Paramètres d'irradiations

Suivant l'activité volumique de l'eau tritiée, il existe deux principaux modes d'entreposage. L'eau dite « basse activité », dont l'activité volumique est inférieure à 500 Ci.L^{-1} , est entreposée dans des bonbonnes en polyéthylène. Au-delà de cette activité volumique, l'eau tritiée est entreposée à basse température (elle est congelée) dans des bonbonnes en acier inoxydable. L'entreposage de l'eau tritiée dans les zéolithes A concerne l'eau issue des systèmes de détritiation, qui sécurisent les manipulations

impliquant la présence de tritium. Lorsqu'il est manipulé sous forme T_2 , il est oxydé et forme de l'eau tritiée sous forme HTO. Cette dernière atteint, à l'état de vapeur d'eau, des tamis de zéolithes A activées. Elle est ainsi adsorbée et retenue par les zéolithes, sans distinction d'activité volumique.

Pour comparer les irradiations externes aux irradiations en situation d'entreposage, nous définissons et utilisons ici une eau tritiée utilisée comme eau de référence. Ce cas modèle est d'abord construit d'après le contexte de notre étude : il s'agit d'une eau caractérisée par une activité volumique de 1000 Ci.L^{-1} , représentative de celles qui peuvent être rencontrées en situation d'entreposage. De plus cette activité volumique est représentative de celles des deux eaux tritiées que nous avons synthétisées pour notre étude expérimentale de l'autoradiolyse de l'eau (*II. Autoradiolyse de l'eau tritiée adsorbée sur zéolithes*). L'évolution au cours du temps du débit de dose instantané et de la dose totale déposée dans l'eau, dans ce cas de référence, sont représentées sur la Figure I-1.

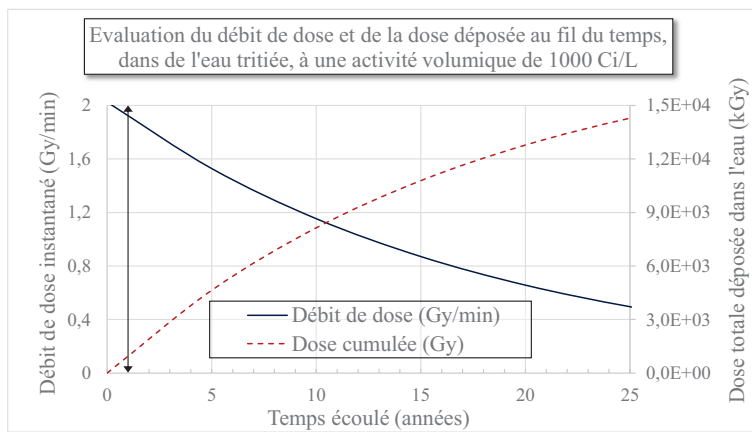


Figure I-1 : Evolution du débit de dose instantané et de la dose totale déposée dans de l'eau tritiée, présentant une activité volumique de 1000 Ci.L^{-1} (échelle choisie : 25 ans); dose totale déposée et débit de dose instantané après 1 an d'entreposage respectivement de l'ordre de 800 kGy et de 2 Gy.min^{-1}

Le débit de dose décroît exponentiellement au fil du temps, en raison de la décroissance radioactive du tritium (Figure I-1). Après une année d'entreposage de cette eau tritiée, la dose totale déposée est de l'ordre de 800 kGy . Le débit de dose, qui évolue peu en un an, est d'environ 2 Gy.min^{-1} durant toute la première année d'entreposage.

b. Comparaison irradiations externes/entreposage de référence

Deux sources d'irradiations externes ont été utilisées (Tableau I-1). La première est un accélérateur linéaire d'électrons (LINAC : LINear ACcelerator). Il génère un faisceau pulsé d'électrons accélérés qui possèdent une énergie non modifiable de 10 MeV . La dose déposée par unité de temps peut être contrôlée en faisant varier la fréquence des impulsions, toujours fixée à 10 Hz dans notre cas, pour limiter l'échauffement de l'échantillon (désorption de l'eau).

La seconde source d'irradiations que nous avons utilisée est une source de Césium 137, incluse dans un dispositif appelé « Gammacell ». Ce dispositif permet une exposition des zéolithes aux irradiations gamma produites par la désintégration radioactive du Césium 137. Les irradiations sont homogénéisées par une rotation automatisée du porte échantillon à l'intérieur de la Gammacell. Le débit

de dose est fixé par l'activité de la source. La dose totale peut néanmoins être contrôlée à partir du temps d'exposition.

Le Tableau I-1 propose une comparaison entre les irradiations causées par une exposition à l'eau tritiée de référence et les irradiations externes, dans les conditions où elles ont été appliquées aux échantillons de zéolithes. Les irradiations gamma et l'eau tritiée de référence engendrent une irradiation à des débits de dose du même ordre de grandeur. Les irradiations électroniques permettent quant à elle d'atteindre des doses équivalentes à l'entreposage de référence.

	HTO référence (1000 Ci.L ⁻¹ un an)	LINAC	¹³⁷ Cs
Rayonnement ionisant primaire :	e ⁻ (E _{moyenne} = 5,7 keV)	e ⁻ (E = 10 MeV)	γ (E = 662 keV)
Masse d'échantillon :		1 g	3,5 g
Débit de dose :	2 Gy.min⁻¹	16,1 kGy.min ⁻¹	5,4 Gy.min⁻¹
		Doses maximales déposées dans les échantillons :	
Dose déposée :	800 kGy	1000 kGy	250 kGy

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⁻¹)

Cette comparaison met donc en évidence la complémentarité d'une exposition aux électrons accélérés à 10 MeV et des irradiations gamma. Les irradiations externes permettent, pour des temps d'expérimentation réduits (entre 1 et 15 jours environ), de reproduire soit la dose soit le débit de dose engendrés par un an d'entreposage d'une eau tritiée modèle. L'eau tritiée est néanmoins la seule source permettant d'obtenir des rendements radiolytiques quantitativement représentatifs d'un entreposage réel. Son utilisation nécessite cependant un temps de mise en œuvre et d'observation importants. Les irradiations externes sont susceptibles d'apporter dans des délais beaucoup plus courts des informations qualitatives sur les phénomènes radiolytiques dans des systèmes zéolithes 4A/eau, chargés à différents taux de remplissage.

1.2. Conditionnement des zéolithes : contrôle du taux de chargement

Pour étudier l'influence du taux de chargement en eau des zéolithes sur les phénomènes radiolytiques, nous avons d'abord élaboré un montage permettant de le contrôler avec précision (Figure I-2).

Les zéolithes, initialement en équilibre avec l'atmosphère du laboratoire sont introduites dans des ampoules de verre fermées dont les volumes libres sont préalablement mesurés. Le taux de chargement initial est estimé à 19 % et les masses respectives de zéolithes et d'eau sont alors connues. Les échantillons sont chauffés à une température de 350°C pendant un minimum de 12 heures, sous vide dynamique secondaire. L'ampoule est alors isolée et déconnectée pour être pesée : l'activation complète est ainsi vérifiée, en s'assurant que la perte de masse correspond à la masse initiale d'eau. Après activation, chaque ampoule est à nouveau connectée au montage pour entreprendre cette fois-ci la phase de chargement en eau. Le réservoir d'eau pure est ouvert sur le montage (Figure I-2), de volume connu (ampoule isolée), jusqu'à une pression légèrement inférieure à la pression de vapeur saturante, pour éviter tout problème de condensation de la vapeur d'eau dans le montage. Les zéolithes sont exposées à la vapeur d'eau ainsi détendue. La quantité d'eau adsorbée est calculée en utilisant la loi des gaz parfaits :

$$n_{adsorption\ 1} = \underbrace{\frac{p_{avant\ adsorption\ 1} \cdot V_{montage}}{R \cdot T}}_{\text{Quantité d'eau détendue}} - \underbrace{\frac{p_{après\ adsorption\ 1} \cdot (V_{montage} + V_{ampoule})}{R \cdot T}}_{\text{Quantité d'eau restant après adsorption}} \quad (1)$$

$$n_{adsorption\ 2} = \underbrace{\frac{p_{après\ adsorption\ 1} \cdot V_{ampoule}}{R \cdot T}}_{\text{Quantité d'eau restant dans l'ampoule après adsorption précédente}} + \underbrace{\frac{p_{avant\ adsorption\ 2} \cdot V_{montage}}{R \cdot T}}_{\text{Quantité d'eau détendue}} - \underbrace{\frac{p_{après\ adsorption\ 2} \cdot (V_{montage} + V_{ampoule})}{R \cdot T}}_{\text{Quantité d'eau restant après adsorption}} \quad (2)$$

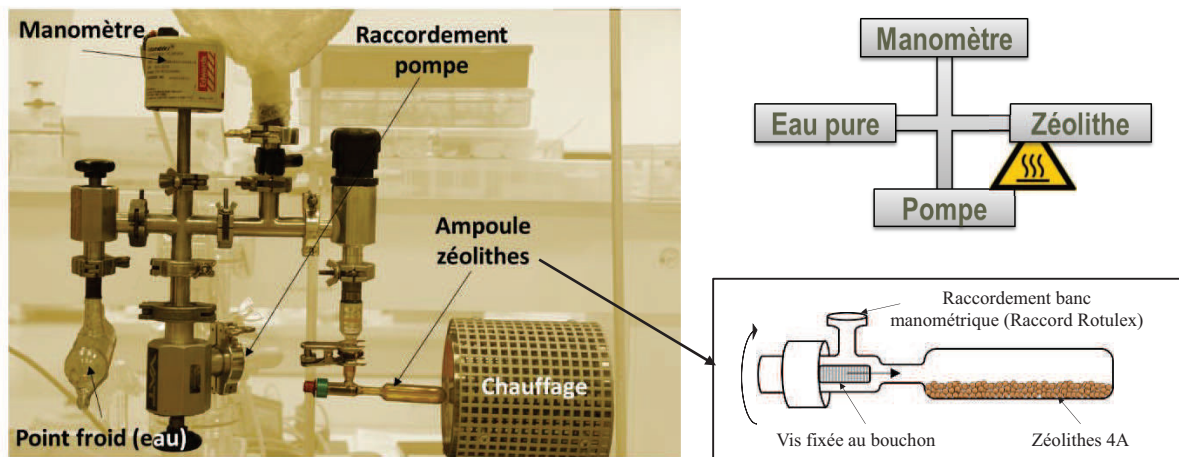


Figure I-2 : Photo légendée (à gauche) et schéma de principe du banc manométrique (en haut à droite) permettant de contrôler la quantité d'eau adsorbée dans des échantillons de zéolithes 4A. Schéma légendé d'un porte-échantillon : ampoule en verre fermée par un dispositif à vis (en bas à droite).

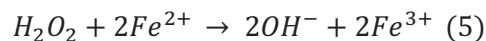
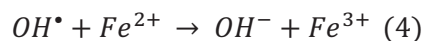
La quantité d'eau adsorbée est vérifiée systématiquement par pesée (Tableau I-2, page 65). Deux séries d'échantillons sont conditionnées pour être soumises aux deux sources d'irradiations utilisées (¹³⁷Cs et accélérateur d'électrons).

1.3. Dosimétrie

Les effets de la radiolyse sont induits par l'énergie déposée dans le matériau cible. Il existe plusieurs méthodes expérimentales permettant de déterminer la dose ou l'énergie déposée dans un matériau, pour une source et une configuration données. Nous avons utilisé un dosimètre chimique : la solution de Fricke [1].

a. Dosimétrie de Fricke

La dosimétrie de Fricke consiste à irradier une solution acide contenant des ions Fer II à une concentration connue [1]. Lors de la radiolyse de l'eau, différents produits radiolytiques primaires sont formés, en particulier HO_2^\bullet , OH^\bullet et H_2O_2 qui sont des espèces oxydantes. Ces espèces réagissent avec les ions Fer II pour former des ions Fer III (équation 3 à 5) qui peuvent être dosés par spectrophotométrie UV puisqu'ils présentent un pic d'absorption à 304 nm. Connaissant le rendement radiolytique de la solution, c'est à dire le nombre d'ions Fer III produit par unité de dose ou d'énergie déposée dans la solution, il est possible de déterminer, pour une source d'irradiation donnée, la dose déposée dans la solution de Fricke. Celle-ci est irradiée dans les mêmes conditions que nos échantillons : volumes, géométries et masses équivalentes, pour obtenir une estimation de l'énergie déposée dans nos systèmes.



Le dosage de solutions de Fricke irradiées, fournit les débits de dose suivants :

- Source ^{137}Cs (photons γ de 662 keV) : 5,4 Gy.min⁻¹
- LINAC (électrons accélérés de 10 MeV) : 26,8 Gy/impulsion (16,1 kGy.min⁻¹)

Si la dosimétrie de Fricke paraît bien adaptée pour évaluer la dose déposée dans un système homogène, par exemple dans une solution aqueuse, elle ne donne qu'une idée approximative de la dose déposée dans les systèmes hétérogènes contenant de l'eau et des zéolithes. En effet, le transfert d'énergie linéique dépend de nombreux paramètres tels que la densité électronique et la masse volumique des matériaux traversés. Un facteur de correction à appliquer aux résultats obtenus par dosimétrie de Fricke est nécessaire pour prendre en compte la différence entre solution de Fricke et systèmes zéolithes 4A/eau. Ce facteur, que nous appelons « F », est susceptible de varier suivant le taux de remplissage en eau des zéolithes. Il est déterminé par simulation Monte-Carlo, à l'aide du code de calcul MCNPX [2].

Par ailleurs, l'interprétation des quantités de dihydrogène dégagées en fonction de l'énergie déposée dans le système, mais également en fonction du dépôt primaire d'énergie dans l'eau, nécessite de connaître la répartition de l'énergie déposée entre l'eau et la zéolithe. Cette répartition n'est pas accessible avec les méthodes expérimentales de dosimétrie. La dose, ou l'énergie déposée dans le système complet et sa répartition sont alors estimées par simulation à l'aide de ce même code de calcul.

b. Optimisation de la géométrie pour la simulation Monte-Carlo

Le code de calcul MCNPX [2] estime les quantités primaires d'énergie déposées pour une source de rayonnement donnée. Il est basé sur les lois de probabilités déterministes qui régissent les interactions rayonnements-matière, suivant les propriétés des particules incidentes et du matériau cible. Il simule la formation d'électrons secondaires, jusqu'à ce que leur énergie atteigne 1 keV. En deçà de ce seuil, le code de calcul ne peut plus suivre les électrons. D'après MCNPX ils déposent l'énergie qu'ils portent là où ils se trouvent. On parle de seuil de coupure en énergie.

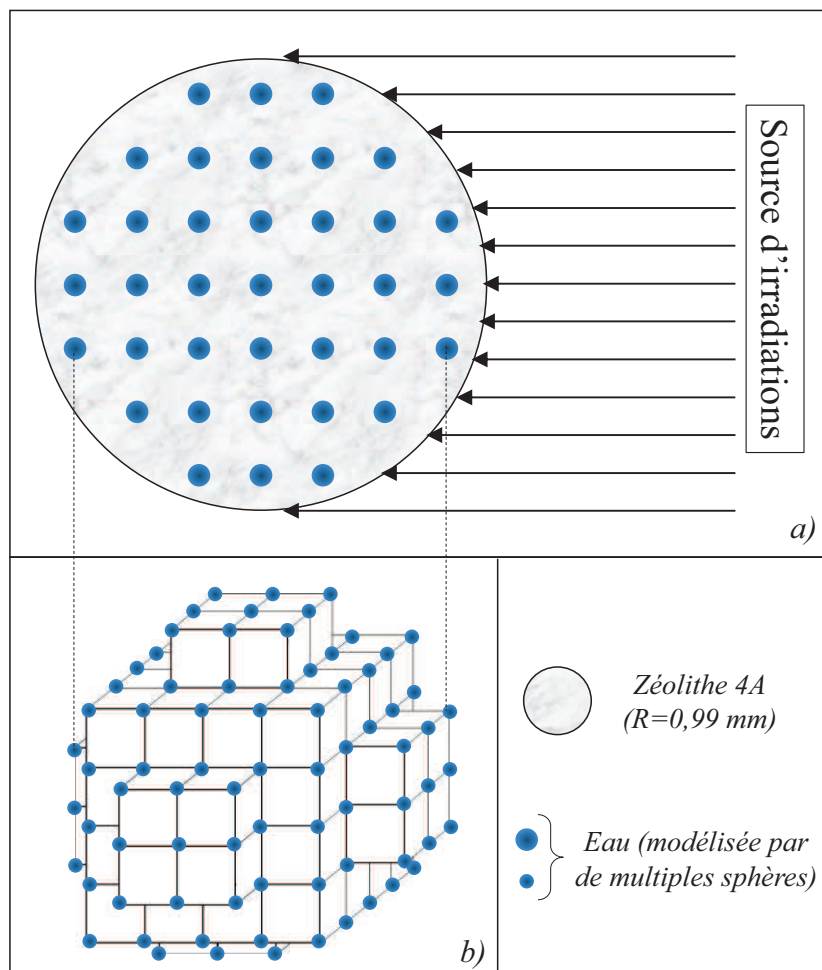


Figure I-3 : Schéma simplifié de la géométrie utilisée pour simuler l'énergie déposée dans les systèmes zéolithe 4A/eau et sa répartition entre la zéolithe et l'eau. a) coupe en deux dimensions, b) perspective du modèle fondé sur un découpage du volume de la sphère de zéolithe en cubes, pour une répartition homogène de l'eau (représentation non exhaustive des sphères d'eau).

L'estimation par simulation de la dose déposée, à partir de la dosimétrie expérimentale, nécessite l'élaboration d'une géométrie adéquate, qui tient compte des limites du code de calcul. Celui-ci n'est pas adapté à la modélisation de la structure cristalline à l'échelle nanométrique. Nous avons donc cherché à obtenir une géométrie de plus grande dimension qui garantisse une répartition homogène de l'eau dans la zéolithe (Figure I-3). Elle est représentée par une sphère d'un rayon de 0,99 mm, correspondant au volume moyen relevé pour les billes de zéolithes 4A. Nous avons d'abord déterminé l'influence de ce rayon sur les dépôts d'énergie avec une géométrie simple : la zéolithe et l'eau sont modélisées par deux sphères concentriques incluses l'une dans l'autre. Entre 300 μm et 1 mm, le rayon global du modèle n'a d'influence significative ni sur le facteur F (rapport entre dosimétrie simulée et dosimétrie expérimentale) ni sur la répartition d'énergie.

Nous avons ensuite optimisé la géométrie pour homogénéiser la répartition de l'eau dans la zéolithe (Figure I-3). Le volume de la sphère de zéolithe 4A est divisé en cubes qui facilitent le calcul des coordonnées pour la disposition des sphères d'eau. Celles-ci sont placées aux sommets des cubes et au centre, ainsi qu'au milieu de certaines arêtes. Leur rayon, qui dépend de leur nombre, est déterminé à partir du taux de chargement, de manière à respecter le rapport de volume entre la zéolithe et l'eau (équation 6) :

$$R_{\text{sphère eau}} = 0,99 \times \sqrt[3]{\frac{X \times \rho_{Z4A}}{n \times \rho_{\text{eau}} + n \times X \times \rho_{Z4A}}} \quad (6)$$

Avec :

$R_{\text{sphère eau}}$: le rayon unitaire des sphères d'eau (en mm)

X : le taux de chargement en eau (sans unité, rapport entre la masse d'eau et la masse de zéolithe)

ρ_{Z4A} : la masse volumique de la zéolithe 4A (Valeur mesurée et utilisée pour les calculs : 1,57 kg.L⁻¹)

ρ_{eau} : la masse volumique de l'eau (Valeur utilisée pour les calculs : 1 kg.L⁻¹)

n : le nombre de sphères d'eau

Plusieurs géométries ont été élaborées, avec un nombre de cubes et de sphères d'eau différents (de 8 à 339 sphères d'eau). Le pourcentage d'énergie déposée dans l'eau reste proche du taux de chargement des zéolithes quelle que soit la géométrie utilisée. Le facteur F calculé pour une source de rayonnements et un taux de chargement donnés se stabilise lorsque le nombre de sphères d'eau modélisées augmente. En effet, le biais induit par la géométrie sur le parcours des rayonnements ionisants est ainsi limité. Le système tend vers l'homogénéité. Peu de différences sont observées entre les valeurs calculées avec MCNPX que l'on utilise 59 ou 339 sphères, démontrant que la géométrie a atteint une homogénéité

suffisante. Nous avons conservé les valeurs obtenues avec le maximum de sphères d'eau étudié (339) pour le calcul des doses déposées dans les systèmes zéolithes 4A/eau exposés aux irradiations externes.

Le paramètre F , permettant d'adapter la dose déterminée expérimentalement pour un système homogène et la répartition du dépôt primaire d'énergie entre la zéolithe et l'eau sont indiqués dans le Tableau I-2.

	$m_{zéolithes}$ (g)	m_{eau} (g)	Taux de chargement (%)	F	E_{eau}/E_{totale} (%)
Irradiation ^{137}Cs	3,512	0,109	3,1	1,53	4,1
	3,544	0,144	4,1	1,52	5,3
	3,561	0,199	5,6	1,51	7,1
	3,544	0,250	7,1	1,49	8,8
	3,514	0,456	13,0	1,45	15,1
	3,541	0,675	19,1	1,41	21,0
Irradiations électrons 10 MeV	1,042	0,038	3,6	1,33	3,5
	1,017	0,047	4,6	1,32	4,5
	1,021	0,059	5,8	1,32	5,6
	1,026	0,073	7,1	1,31	6,8
	1,020	0,120	11,7	1,29	11,0
	1,028	0,133	13,0	1,29	12,2
	1,034	0,193	18,7	1,26	17,1

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_{eau}/E_{totale} correspond à la proportion du dépôt primaire d'énergie dans l'eau adsorbée)

1.4. Protocoles d'irradiations et représentation des résultats

De manière générale, nous parlons de « dégagement » de dihydrogène plutôt que de « production ». Rien ne nous permet, à l'heure actuelle, de savoir si la quantité de dihydrogène mesurée correspond à la quantité de dihydrogène stable produite. Même s'il est de petite taille et s'il n'est pas chargé électriquement, une adsorption de dihydrogène a déjà été mise en évidence, dans le cas précis des zéolithes 4A [3]. Les isothermes d'adsorption indiquent qu'elle est capable d'adsorber 1,4 % de sa masse à -196°C et 0,30 % à 270°C , sous une pression de 15 bar de H_2 . Lors de nos expériences, ces quantités sont sans doute négligeables, cependant la nuance sémantique demeure. Etant donnée la forte interaction de l'eau avec la zéolithe, nous envisageons qu'elle puisse limiter la diffusion du dihydrogène, voire entraîner un piégeage de H_2 dans les volumes microporeux des zéolithes.

a. Protocole commun des irradiations : cumuls des doses

Quelle que soit la source de rayonnement externe utilisée, nous avons mis en œuvre des cycles d'irradiations. Chaque système, caractérisé par son taux de chargement, a été soumis, à plusieurs irradiations consécutives en se conformant aux étapes suivantes :

- Remplissage en argon (gaz vecteur pour les analyses de gaz)
- Irradiations (électroniques ou gamma)
- Analyses de gaz et quantification du dégagement de dihydrogène par chromatographie en phase gazeuse (modèle Varian CP 2003)
- Elimination des gaz de radiolyse et vérification de la conservation du taux de chargement au fil des irradiations (la masse des échantillons reste constante)

Nous suivons les quantités totales de dihydrogène dégagées en fonction des quantités totales d'énergie déposées dans les échantillons. Lors de ces expériences, seul le dihydrogène gazeux dégagé est mesuré précisément, par chromatographie en phase gazeuse. Le banc d'analyse par chromatographie en phase gazeuse et le protocole expérimental sont détaillés dans l'annexe 1.

b. Représentation des quantités de dihydrogène dégagées

Un des objets de ce travail de thèse est de déterminer dans quelle mesure et de quelle manière les zéolithes sont susceptibles de modifier le dégagement de dihydrogène au moment de la radiolyse de l'eau. Nous avons vérifié en premier lieu qu'une zéolithe 4A sèche ne dégage pas de dihydrogène lorsqu'elle est soumise aux irradiations. Puisque le dihydrogène dégagé provient donc de la décomposition de l'eau, nous avons choisi de considérer deux cas extrêmes. La simulation Monte-Carlo nous indique de quelle manière le dépôt primaire d'énergie est distribué entre la zéolithe et l'eau lorsqu'un rayonnement traverse un échantillon, avant transferts d'énergie éventuels. En nous intéressant au dégagement de dihydrogène en fonction du dépôt primaire d'énergie dans l'eau, nous nous intéressons en réalité au cas extrême où il n'y aurait aucun transfert d'énergie de la zéolithe à l'eau. En nous focalisant au contraire sur le dégagement de dihydrogène en fonction de l'énergie totale déposée dans nos systèmes, nous faisons l'hypothèse que l'intégralité de l'énergie déposée dans la zéolithe est transférée à l'eau. Ces deux manières de représenter nos résultats apportent des informations différentes et complémentaires.

1.5. Dégagement de dihydrogène en fonction de E_{eau}

Les quantités cumulées de dihydrogène dégagées, représentées en fonction de l'énergie totale déposée dans l'eau, sont supérieures dans tous nos systèmes zéolithe 4A/eau, à celles relevées dans l'eau libre. La quantité de dihydrogène dégagée dans l'eau libre, en pointillés sur les Figure I-4, Figure I-5 et

Figure I-6, est calculée d'après l'équation 7, en utilisant le rendement primaire de radiolyse connu dans l'eau de $0,045 \mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$ [4],[5].

$$n_{\text{H}_2 \text{ eau libre}} = G_{\text{H}_2 \text{ eau libre}} \times E_{\text{déposée dans l'eau}} \quad (7)$$

Nos résultats confirment un dégagement de dihydrogène favorisé lorsque l'eau est adsorbée à la surface d'un oxyde ou à l'intérieur d'un solide microporeux, décrit à plusieurs reprises dans la bibliographie [6]–[10]. Nous observons cette augmentation du dégagement de dihydrogène par rapport à l'eau libre quelle que soit la source des rayonnements que nous ayons utilisée. Cependant, l'évolution de la quantité de dihydrogène avec le dépôt primaire d'énergie dans l'eau varie d'une source à une autre et en fonction du taux de chargement.

a. Irradiations gamma

Les différents systèmes irradiés, contenant des quantités d'eau variables, ont été exposés à la source de ^{137}Cs durant 15h, 24h, ou 63h suivant les cycles d'irradiations. Lors d'irradiations successives durant des périodes identiques, le dégagement de dihydrogène augmente linéairement avec la quantité d'énergie déposée (Figure I-4 et Figure I-5). Pour les taux de chargement inférieurs à 13 %, lorsque le temps appliqué pour une irradiation augmente, une diminution du dégagement de dihydrogène est notée. Cette diminution est matérialisée sur la Figure I-4 : les droites de régression sont interrompues lorsque le dégagement de dihydrogène n'est plus linéaire. Pour les taux de chargement les plus élevés (Figure I-5), le dégagement de dihydrogène reste linéaire quel que soit le temps durant lequel la zéolithe est exposée au ^{137}Cs .

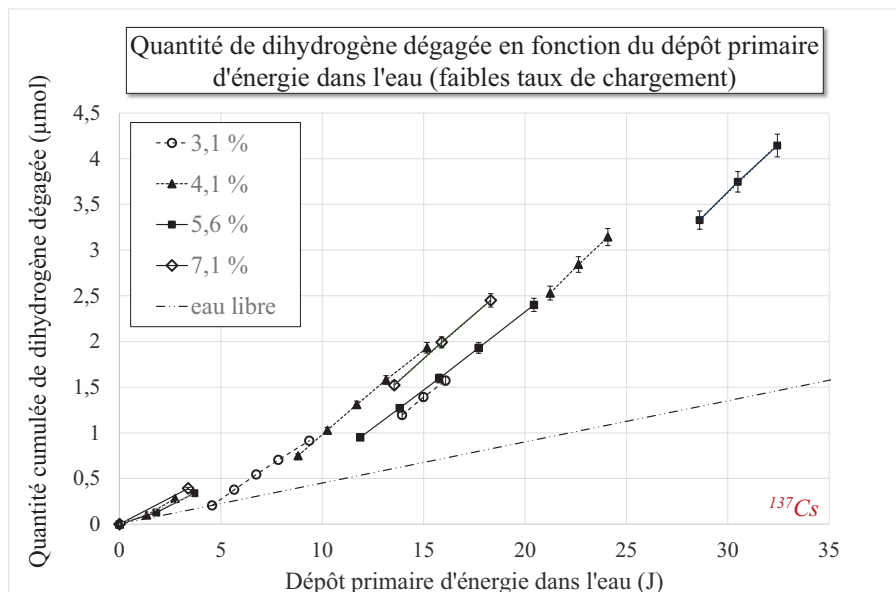


Figure I-4 : Quantité cumulée de dihydrogène dégagée en fonction du dépôt primaire d'énergie dans l'eau, mesurée lors de l'irradiation des systèmes zéolithes 4A chargés à moins de 13%. (Dégagement de dihydrogène relevé dans de l'eau libre donné en pointillé à titre de référence.)

Nakashima et al. [8] ont observé le même phénomène lors de l'irradiation de zéolithes 5A. Cette diminution se traduit néanmoins dans leur cas par un ralentissement du dégagement de dihydrogène lors d'irradiations uniques de durées différentes. L'application d'irradiations successives, incluant une étape d'élimination des gaz de radiolyse formés, empêche les éventuels phénomènes de recombinaison, déjà pressentis par Nakashima et al. [8]. Ceux-ci sont visibles uniquement lorsque nous augmentons le temps d'irradiation. La recombinaison éventuelle du dihydrogène sera discutée dans le Chapitre 4, à la lumière de l'ensemble des résultats.

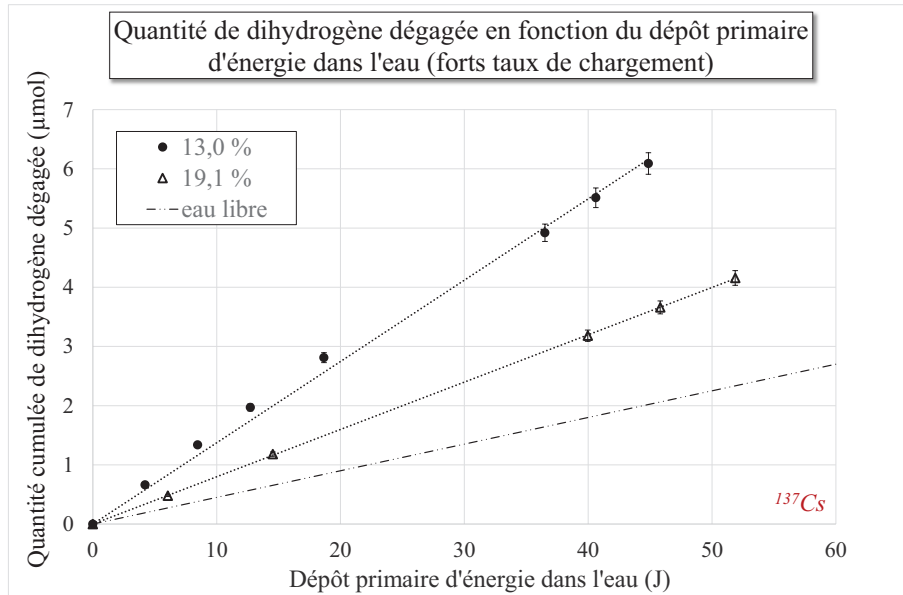


Figure I-5 : Quantité cumulée de dihydrogène dégagée en fonction du dépôt primaire d'énergie dans l'eau, mesurée lors de l'irradiation des systèmes zéolithes 4A chargés en eau à plus de 13% et soumis à des irradiations gamma. (Dégagement de dihydrogène relevé dans de l'eau libre donné en pointillé à titre de référence.)

Par ailleurs, nous observons une légère augmentation du dégagement de dihydrogène, significative devant les incertitudes de mesures, à l'issue des irradiations de 63h pour les taux de chargement les plus faibles (exemple détaillé : Figure I-6). Cette augmentation est, à notre connaissance, sans précédent dans la bibliographie et sera discutée à l'issue des analyses post-irradiations de nos échantillons qui sont présentées dans le Chapitre 3 du présent manuscrit.

Pour chaque taux de chargement, le rendement radiolytique en dihydrogène est extrait de la pente de la droite $n_{H_2} = f(E_{eau})$. Lorsque plusieurs pentes sont relevées, c'est-à-dire lorsque les différences sont significatives devant les incertitudes de mesures, plusieurs rendements radiolytiques sont calculés (Figure I-6). C'est le cas pour les taux de chargement en eau de 3,1 à 5,6 %. Il s'agit chaque fois des rendements radiolytiques moyen et instantané (définis dans le chapitre 1, II-2.2-b. Notion de rendement radiolytique) puisque le dégagement de dihydrogène augmente linéairement avec le dépôt primaire d'énergie dans l'eau.

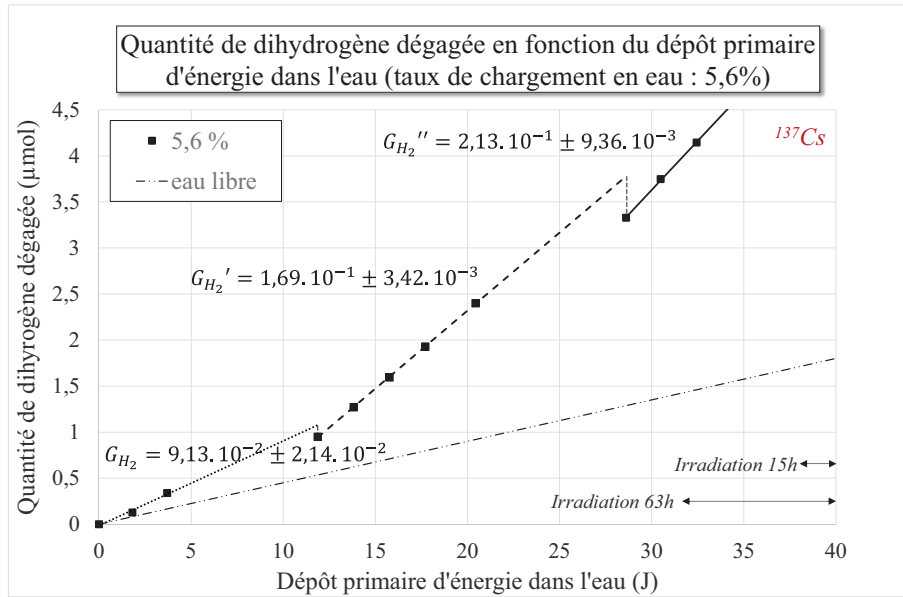


Figure I-6 : Dégagement de dihydrogène lors de l'exposition à une source de ^{137}Cs du système zéolithe 4A/eau, contenant 5,6 % d'eau en masse, augmentation du rendement de radiolyse G_{H_2} après chaque irradiation longue.

b. Irradiations électroniques

A nouveau, nous avons irradié à plusieurs reprises un même échantillon, en relevant puis en éliminant chaque fois les quantités de dihydrogène dégagées. Le dégagement de dihydrogène au fil des irradiations augmente linéairement avec le dépôt primaire d'énergie dans l'eau (Figure I-7).

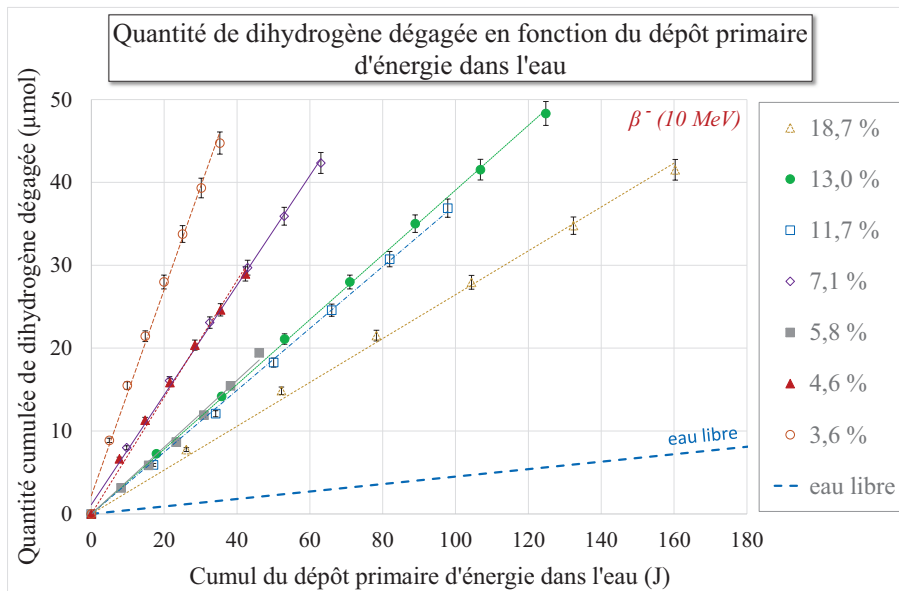


Figure I-7 : Quantités cumulées de dihydrogène dégagées en fonction du dépôt primaire d'énergie dans l'eau, mesurées lors de l'irradiation des systèmes zéolithes 4A/ eau à différents taux de chargement en eau, exposées à un faisceau pulsé d'électrons accélérés (Dégagement de dihydrogène dans l'eau libre décrit par une ligne pointillée, à titre de référence)

Le ralentissement du dégagement de dihydrogène observé lors des irradiations gamma aux plus fortes doses n'apparaît pas pour les irradiations électroniques. Néanmoins, toutes les irradiations sont cette fois caractérisées par un nombre d'impulsions et donc un dépôt d'énergie identique.

Avant même l'extraction des rendements radiolytiques, l'influence du taux de chargement et donc l'importance des interactions subies par l'eau adsorbée est évidente. En effet, le dégagement de dihydrogène ne suit pas les taux de chargement, puisqu'il est maximal au voisinage de 4 % et non pour la zéolithe qui contient la plus grande quantité d'eau. Pour chacun des taux de chargement, le rendement radiolytique de dégagement de dihydrogène (en $\mu\text{mol.J}^{-1}$) est calculé et correspond à la pente des droites $n_{\text{H}_2} = f(E_{\text{eau}})$.

c. Rendements radiolytiques

Les rendements radiolytiques de dégagement du dihydrogène sont représentés en fonction du taux de chargement sur la Figure I-8. Le rendement radiolytique de l'eau libre est rappelé par une ligne pointillée. Le rôle joué par les zéolithes, qui favorisent le dégagement de dihydrogène lors de la radiolyse, quel que soit leur taux de chargement apparaît nettement sur cette figure.

Les rendements radiolytiques de dégagement de dihydrogène sont plus importants dans le cas des irradiations électroniques, caractérisées en particulier par un débit de dose plus élevé que celui engendré par les irradiations gamma (Figure I-8 a). Pour les deux sources de rayonnement externes que nous avons utilisées l'influence qualitative du taux de chargement en eau sur le rendement de dégagement de H_2 est néanmoins similaire.

Celui-ci est maximum pour un taux de chargement en eau voisin de 4 %. A ce taux de chargement, les molécules d'eau sont localisées dans les cages β (qui accueillent 4 des 27 molécules qui peuvent être adsorbées par pseudo-maille), en très forte interaction avec la zéolithe [11]. L'importante énergie d'interaction qui lie les molécules d'eau adsorbées dans les cages β à la zéolithe est mise en évidence par la nécessité de chauffer fortement les zéolithes pour désorber complètement ces molécules d'eau. En opposition, un vide secondaire suffit pour éliminer l'eau adsorbée dans les autres volumes microporeux de la zéolithe [12]. Le dégagement important de H_2 lorsque la zéolithe contient 4 % de sa masse en eau souligne donc le rôle joué par l'interaction zéolithe/eau, susceptible de favoriser les transferts d'énergie. Il met également en évidence l'influence de l'organisation de l'eau dans les cages β , second facteur susceptible d'impacter les phénomènes radiolytiques. En effet l'entropie de l'eau adsorbée dans les cages β , du même ordre de grandeur que l'entropie de l'eau à 0K, illustre l'état extrêmement figé et organisé de l'eau confinée [13].

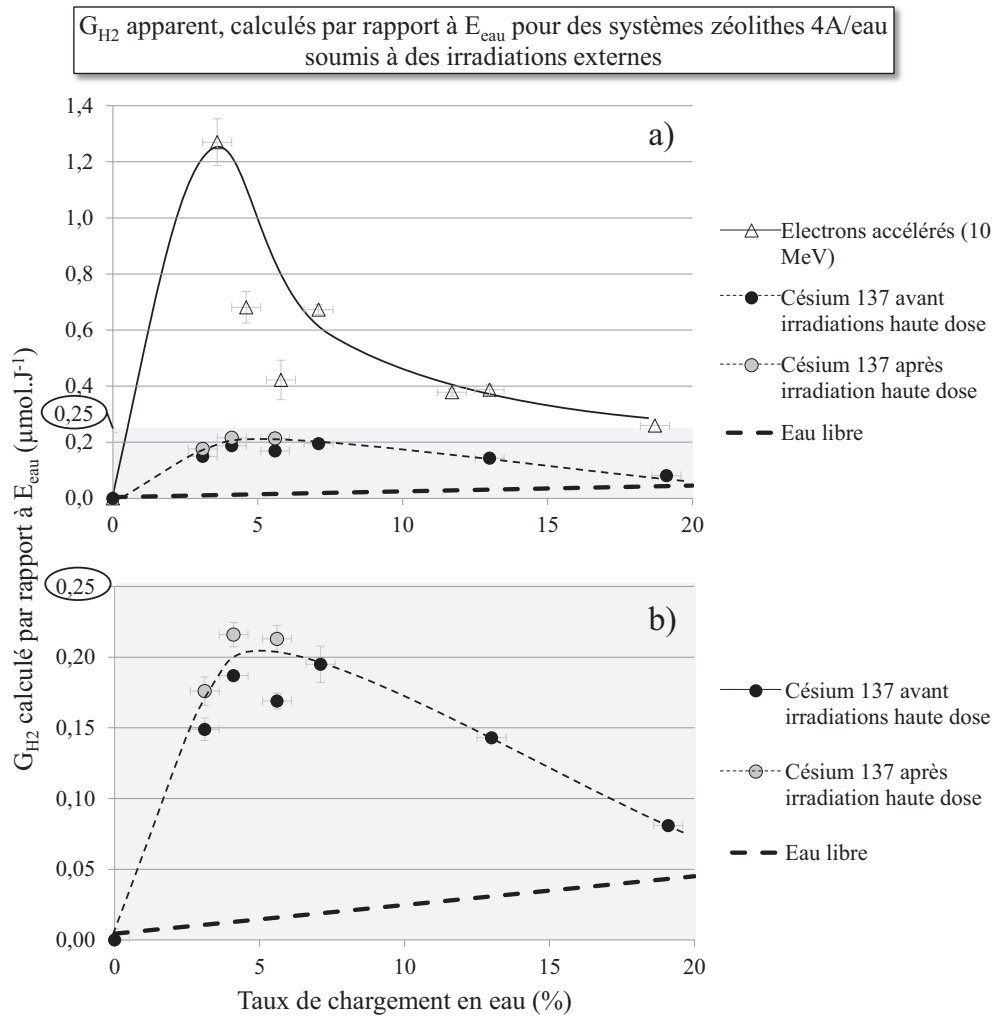


Figure I-8 : Rendements radiolytiques moyens de dégagement de dihydrogène mesurés lors de l'exposition de systèmes zéolithes 4A/eau à des irradiations externes, calculés à partir du dépôt primaire d'énergie dans l'eau, à deux échelles différentes permettant de visualiser : a) Irradiations électroniques et gamma, b) Irradiations gamma uniquement.

L'influence de l'état physique de l'eau dans les zéolithes est discutée à partir des résultats disponibles pour la radiolyse de la glace, état physique pour lequel l'eau se trouve également dans un état très organisé. Les rendements radiolytiques relevés dans la bibliographie lors de la radiolyse de la glace, de $0,007 \mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$ à -196°C , de $0,010 \mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$ à -100°C et de $0,026 \mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$ à -15°C [14], [15], rendent bien compte de l'influence de l'organisation de l'eau. Ces rendements sont inférieurs à ceux relevés dans l'eau liquide libre, exposée aux irradiations, à une température voisine de 20°C ($0,045 \mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$). Au contraire, nous observons une augmentation du rendement de radiolyse pour l'eau adsorbée dans les zéolithes 4A. Ce résultat indique que si l'état d'organisation de l'eau et sa température jouent un rôle sur les phénomènes radiolytiques, ces paramètres ne peuvent expliquer à eux seuls les rendements de dégagement de H_2 que nous avons relevés. La radiolyse de l'eau adsorbée, qui se trouve dans un état physique extrêmement figé, ne peut pas être rapprochée de la radiolyse de la glace. L'interaction entre l'eau et la zéolithe et son influence sur la décomposition radiolytique de l'eau sont ainsi soulignées.

Après le remplissage des cages β , lorsque le taux de chargement en eau des zéolithes 4A dépasse 4 %, 19 molécules par pseudo-maille sont adsorbées dans les supercages en interaction moins forte avec la zéolithe. Finalement, 4 molécules supplémentaires sont adsorbées avant que la zéolithe 4A ne soit saturée en eau. Ces dernières ne subissent plus d'interaction directe avec la zéolithe et leurs propriétés sont proches de celles de l'eau libre. Le rendement radiolytique de dégagement de dihydrogène tend à rejoindre celui de l'eau libre, dans la limite de la quantité totale adsorbable. Il semble donc que plus l'interaction entre la zéolithe et l'eau est importante, plus le dégagement de H_2 est favorisé, résultat qui indiquerait un transfert d'énergie, phénomène qui sera discuté dans le chapitre 4.

Dans ces conditions, une diminution de l'influence de la zéolithe sur la radiolyse de l'eau était attendue. Elle explique que le rendement radiolytique de dégagement de dihydrogène tende à rejoindre celui de l'eau libre, dans la limite de la quantité d'eau totale adsorbable.

1.6. Dégagement de dihydrogène en fonction de $E_{\text{système}}$

a. Quantités de dihydrogène dégagées

Les quantités de dihydrogène dégagées sont représentées en fonction de l'énergie déposée dans tout le système, dans le cas des irradiations gamma (Figure I-9) ainsi que dans le cas des irradiations électroniques (Figure I-10).

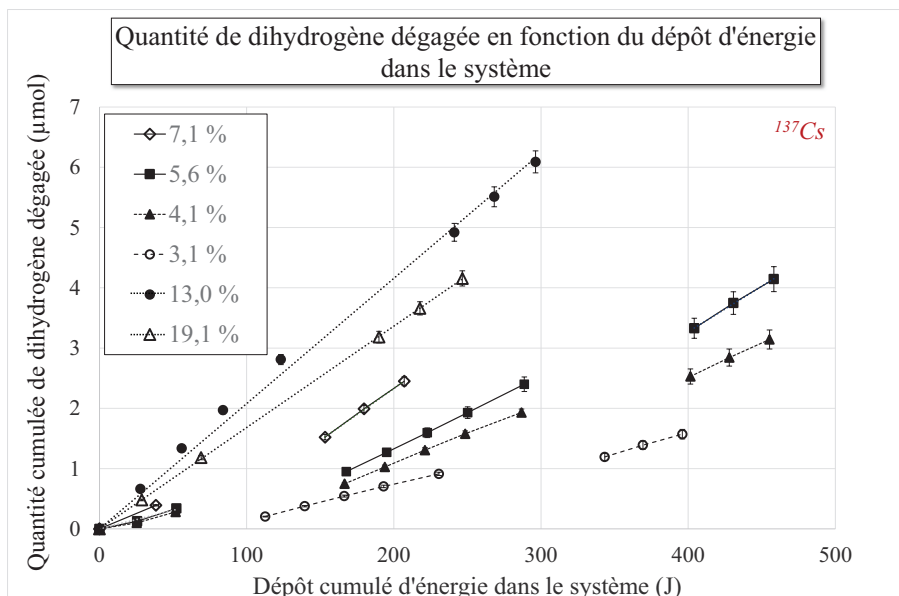


Figure I-9 : Quantité cumulée de dihydrogène dégagée en fonction du dépôt d'énergie total dans chacun des systèmes zéolithes 4A/eau, mesurés lors des irradiations gamma (^{137}Cs).

L'allure du dégagement de H_2 pour un taux de chargement donné est la même que l'on considère le dépôt primaire d'énergie dans l'eau ou dans tout le système. Dans le cas des irradiations gamma, les ruptures de pentes observées après les irradiations de plus longue durée, c'est-à-dire sans élimination du

gaz de radiolyse, restent visibles (Figure I-9), de même que la variation du rendement radiolytique après 63h d'irradiations, significative devant les incertitudes de calculs (écart type entre les rendements calculés pour chaque analyse). Il en est de même dans le cas des irradiations électroniques : le dégagement de dihydrogène au fil du dépôt d'énergie dans le système reste linéaire. Néanmoins, les rendements radiolytiques de dégagement de dihydrogène évoluent différemment suivant le taux de chargement, lorsqu'ils sont calculés par rapport au dépôt primaire d'énergie dans l'eau (Figure I-8) ou par rapport au dépôt d'énergie dans tout le système (Figure I-11). Les rendements radiolytiques de dégagement de H₂ sont extraits des pentes et comparés au rendement radiolytique qui est obtenu pour une irradiation analogue de l'eau libre.

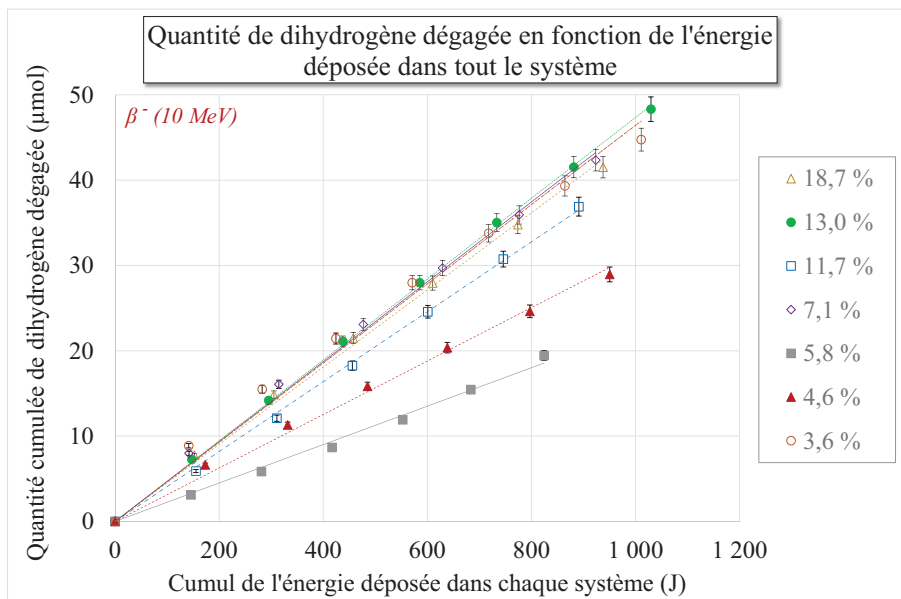


Figure I-10 : Quantité cumulée de dihydrogène dégagée en fonction du dépôt d'énergie total dans chacun des systèmes zéolithes 4A/eau, mesurés lors des irradiations électroniques (LINAC)

b. Calcul du rendement radiolytique de dégagement de H₂ dans l'eau libre

Le rendement radiolytique apparent de dégagement de dihydrogène lors de la radiolyse de l'eau libre est calculé pour les différents taux de chargement en eau des systèmes zéolithes 4A/eau, suivant l'équation 7. Il indique le rendement radiolytique qui serait mesuré pour une quantité d'eau identique à celle contenue dans chaque système, ne contenant pas de zéolithe. Il apparaît en pointillés sur la Figure I-11.

$$G_{H_2 \text{ apparent eau libre}} = \frac{n_{H_2}}{E_{\text{système}}} = \frac{G_{H_2 \text{ référence eau libre}} \times E_{\text{eau}}}{E_{\text{système}}} = E_{\text{eau pourcentage}} \times G_{H_2 \text{ référence eau libre}} \quad (7)$$

c. Rendements radiolytiques

A nouveau, le dégagement de dihydrogène, traduit par les rendements de radiolyse, représentés sur la Figure I-11, apparaît favorisé en présence de zéolithes. Quelle que soit la source de rayonnement, le taux de chargement en eau et que l'on considère le dépôt primaire d'énergie dans l'eau ou dans tout le système, le rendement radiolytique de dégagement de dihydrogène est plus important dans des systèmes contenant des zéolithes que dans de l'eau seule.

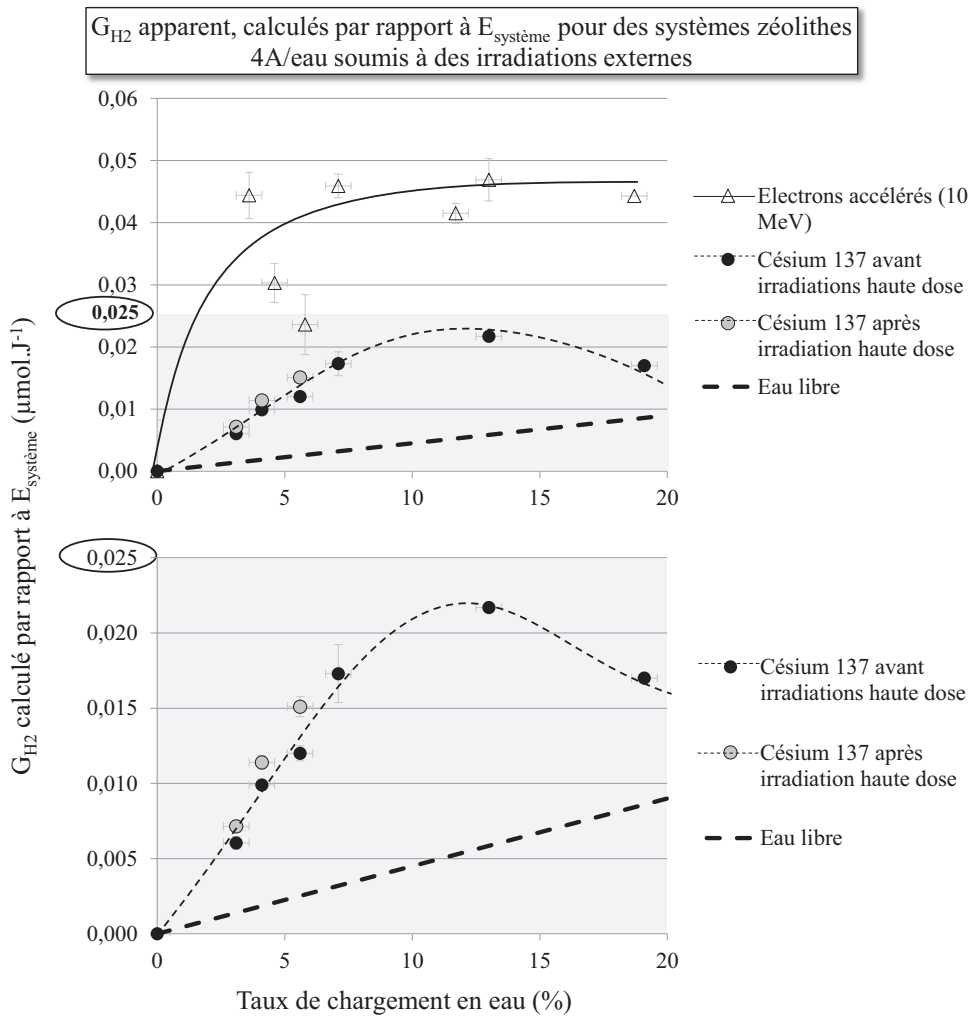


Figure I-11 : Rendements radiolytiques moyens de dégagement de dihydrogène mesurés lors de l'exposition de systèmes zéolithes 4A/eau à des irradiations externes, calculés à partir du dépôt primaire d'énergie dans la totalité du système zéolithe 4A/eau, à deux échelles différentes permettant de visualiser : a) Irradiations électroniques et gamma, b) Irradiations gamma uniquement

Les rendements radiolytiques sont toujours plus importants pour les systèmes exposés aux irradiations électroniques par rapport aux systèmes exposés aux irradiations gamma, dont le débit de dose est plus faible. En première approximation, cette différence peut être expliquée par des concentrations locales en produits de radiolyse, plus importantes dans le cas des irradiations électroniques, en raison du

fort débit de dose. Néanmoins, des concentrations importantes en produits de radiolyse hautement réactifs sont également susceptibles de favoriser des recombinaisons. La compétition entre les différentes réactions conditionnant les quantités de dihydrogène et de dioxygène dégagées seront discutées dans le chapitre 4, à partir de l'ensemble des résultats expérimentaux.

Dans le cas des irradiations électroniques, au-delà de 2 à 3 % le rendement de radiolyse en dihydrogène semble peu affecté par le taux de chargement en eau et avoisine $4,5 \cdot 10^{-2} \mu\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$. Les valeurs plus faibles de G_{H_2} lors du remplissage des cages β pourraient s'expliquer par une recombinaison des produits intermédiaires de radiolyse présents en concentrations importantes dans des volumes très réduits, cinétiquement favorisée par rapport à leur diffusion.

Dans le cas des irradiations gamma, un rendement radiolytique maximum de dégagement du dihydrogène apparaît, de même que lorsque le rendement radiolytique est calculé à partir du dépôt primaire d'énergie dans l'eau. Néanmoins, le taux de chargement pour lequel ce maximum apparaît est différent : il est de 13 %. Il est révélateur d'une influence globale maximum des interactions zéolithe 4A/eau. Ce maximum apparaît pour un taux de chargement en eau singulier, puisqu'à 13 % environ, les cages β sont saturées en eau et les surfaces internes des cages α sont recouvertes par les molécules d'eau subissant une interaction directe zéolithe/eau [11]. Au-delà de 13 % les molécules d'eau adsorbées viennent occuper le volume interne des cages α et subissent des interactions indirectes avec la zéolithe ou des interactions eau/eau, dont la force diminue au fil du remplissage. Le taux de chargement de 13 % correspond alors à la configuration pour laquelle le maximum de couverture des surfaces internes de la zéolithe par les molécules d'eau adsorbées est atteint. Le maximum obtenu pour le rendement de dégagement de dihydrogène, calculé par rapport à l'énergie déposée dans tout le système, peut s'expliquer par une efficacité globale des transferts d'énergie de la zéolithe à l'eau qui alors maximale.

L'influence des zéolithes sur la radiolyse de l'eau adsorbée, lorsque l'ensemble est exposé à des irradiations externes, sera discutée dans le chapitre 4 du présent manuscrit. Ce chapitre confrontera les quantités de H_2 dégagées lors des irradiations externes aux modifications physico-chimiques que peut subir la zéolithe sous l'effet des irradiations. Il permettra également de dresser une comparaison avec les dégagements de gaz mesurés lors du suivi de l'autoradiolyse de systèmes zéolithes / eau tritiée.

II. 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

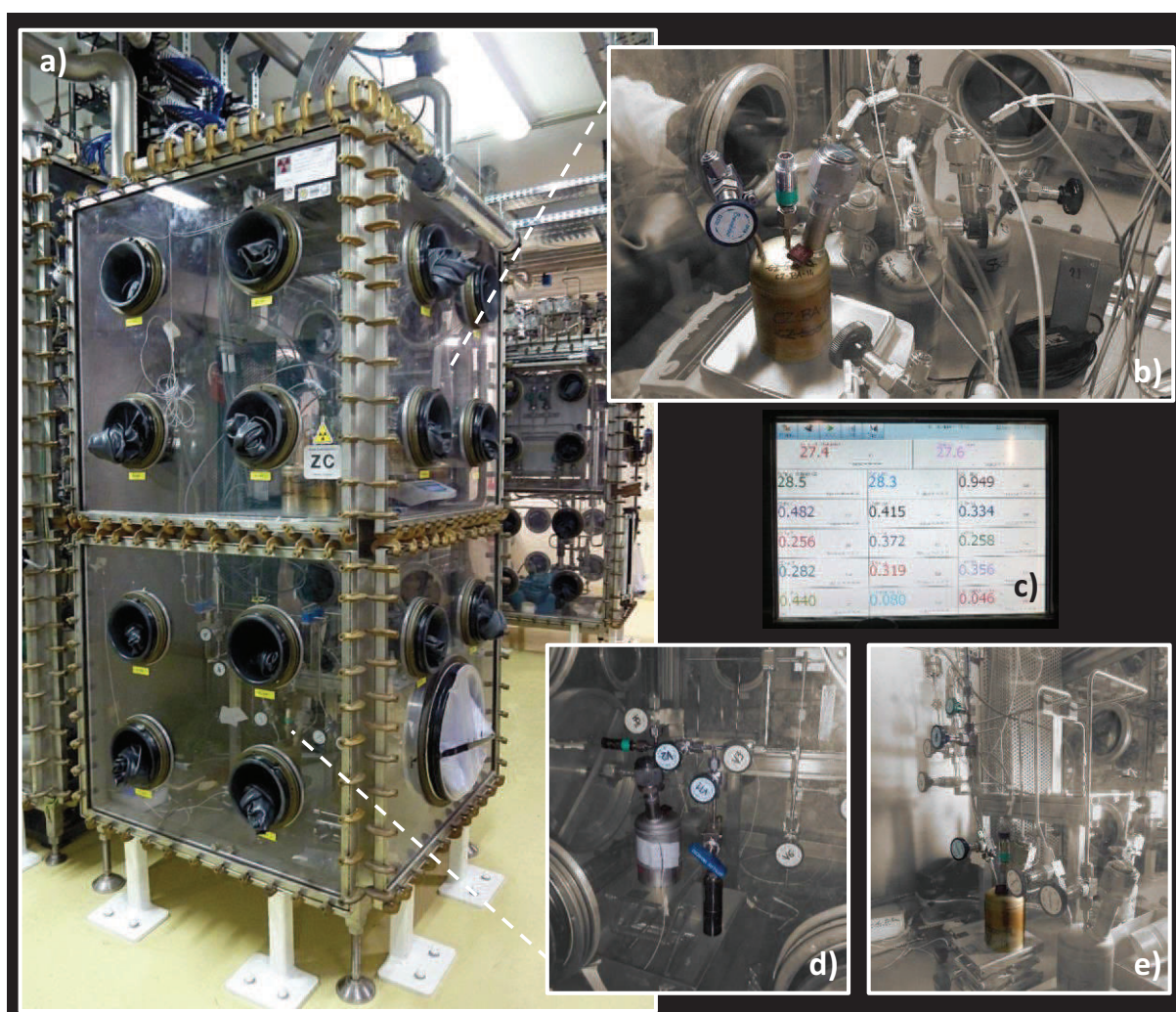
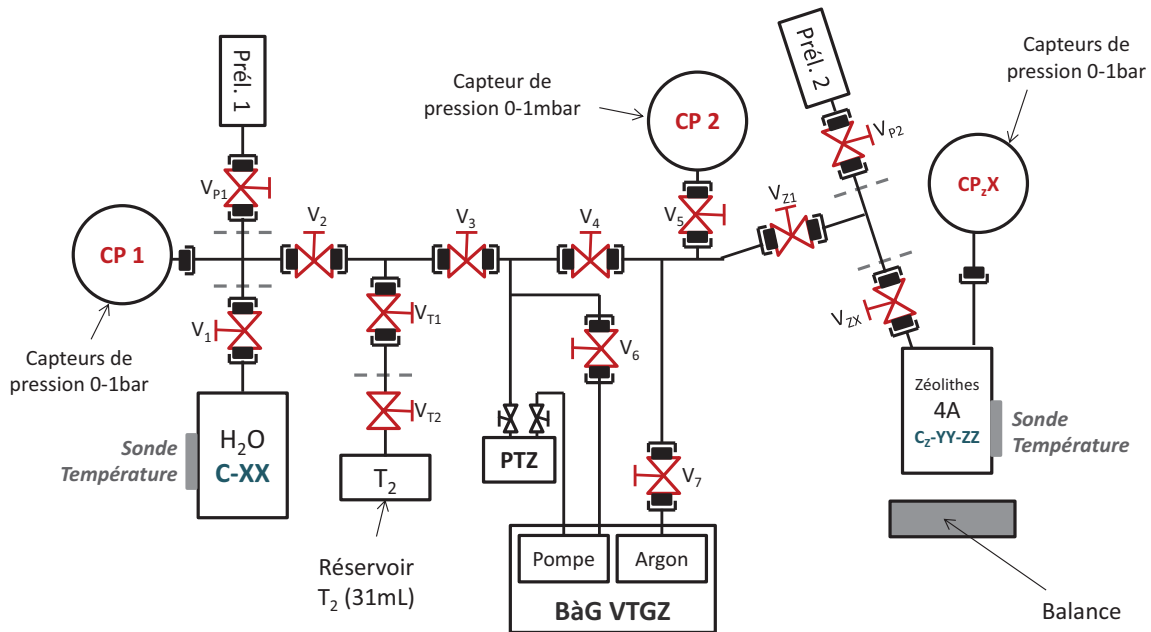


Figure II-1 : Suivi de l'autoradiolyse de l'eau tritiée adsorbée dans des zéolithes 4A, photographie des manipulations. a) Boîte à Gants d'implantation des manipulations, b) Pesée d'un réservoir entreposé en partie haute de la boîte à gants, c) Affichage et enregistrement de la pression dans les réservoirs 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_{P1}, V_{P2} : Vannes des éprouvettes de prélèvements
PTZ : Tamis zéolithique (adsorption de l'eau résiduelle dans le montage)
V₁, V₂, V₃, V₄, V₅, V₆, V₇, V_{Z1} : Vannes montage
V_{T1}, V_{T2} : Vannes de régulation utilisées pour l'introduction de T₂
CP 1, CP 2 : Capteurs de pression montage (différentes précisions)

C-XX : Réservoirs d'eau (deux réservoirs interchangeables)
CZ-YY-ZZ : Réservoirs de zéolites (onze réservoirs interchangeables)
V_{ZX} : Vannes associées à chaque réservoir de zéolites
CP_{ZX} : Capteurs de pression associés à chaque réservoir de zéolites
V_{ZX} : Vannes associées à chaque réservoir de zéolites

Figure II-2 : Schéma du montage développé pour l'étude de l'autoradiolyse de l'eau tritiée adsorbée sur zéolites 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 T₂ 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 zéolites, 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.

b. 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).

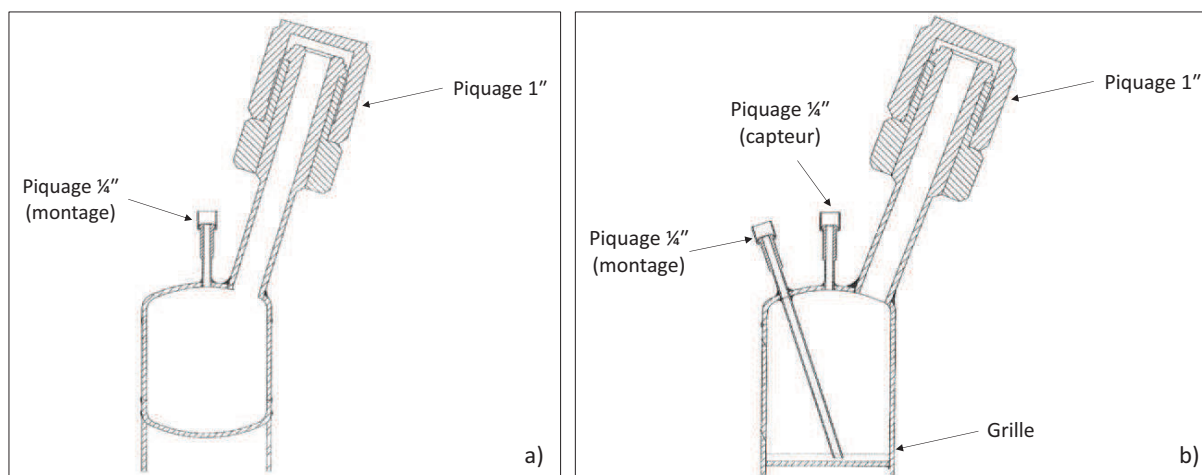


Figure II-3 : Dessins techniques légendés des réservoirs a) C-XX (C-BA et C-HA), réservoirs d'eau b) Cz-YY-ZZ (Cz-BA-4, Cz-BA-7...), réservoirs de zéolithes

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 CP₁, fonctionne sur une gamme de pression de 0 à 1 bar. Le second, CP₂, 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 β 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 %.

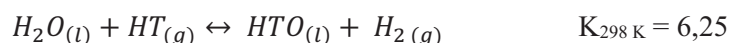
Activités

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⁻¹, 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 T₂, pur à environ 90 % (environ 5 % de N₂, 2 % de ³He, 1 % de O₂, 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 cm³. 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 T₂. 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 : H₂ et ses différentes formes isotopiques, ³He, ⁴He, N₂ (qui ne peut pas être distingué de CO), O₂, Ar, CO₂, CH₄, CT₄. 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 (m³)

R : la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹)

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

	RESERVOIR CZ-HA							
	1 ^{er} échange				2 ^{ème} 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 ₂	0,04	2,74.10 ⁻⁶	37,77	2,38.10 ⁻³	0,24	1,99.10 ⁻⁵	31,83	2,51.10 ⁻³
T ₂	91,49	6,28.10 ⁻³	15,53	9,80.10 ⁻³	88,27	7,31.10 ⁻³	20,52	1,62.10 ⁻³
HT	0,54	3,70.10 ⁻⁵	39,44	2,49.10 ⁻³	6,68	5,53.10 ⁻⁴	41,56	3,28.10 ⁻³
$\sum n_T$ (phase vapeur)		1,26.10 ⁻²		4,46.10 ⁻³		1,52.10 ⁻²		6,53.10 ⁻³
$\sum n_T$ (phase liquide)		0		8,10.10 ⁻³		8,10.10 ⁻³		1,66.10 ⁻²
Activité volumique eau		0		784 Ci.L⁻¹		784 Ci.L⁻¹		1619 Ci.L⁻¹

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 détentes. 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 T₂. 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°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°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).

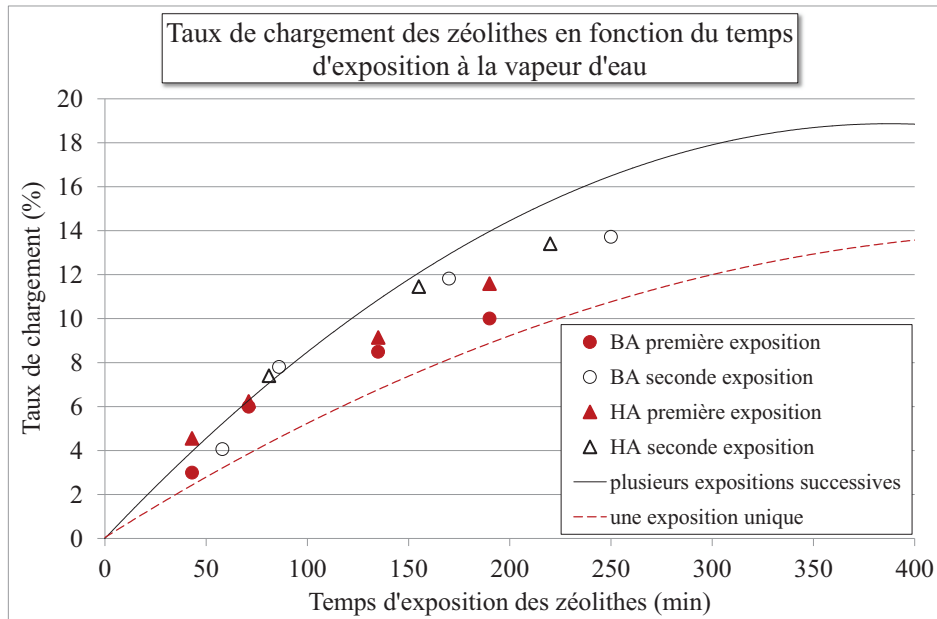


Figure II-4 : Taux de chargement des zéolithes en fonction du temps d'exposition à la vapeur d'eau détendue dans le montage et étalonnages utilisés (ligne continue, dans le cas d'un seul réservoir exposé à la vapeur d'eau durant des temps cumulés, en pointillés dans le cas de plusieurs réservoirs subissant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

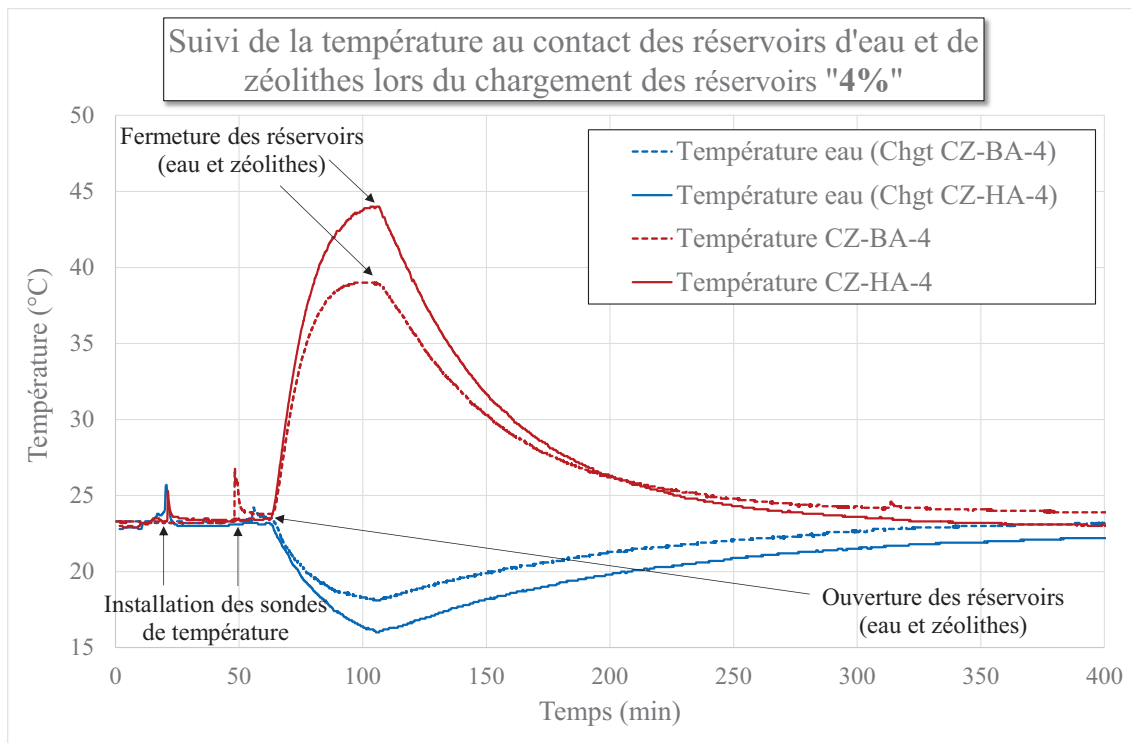


Figure II-5 : Suivi de la température sur le flanc des réservoirs d'eau et sur le flanc des réservoirs de zéolithes au cours du chargement en eau des zéolithes des réservoirs CZ-BA-4 (pointillés) et CZ-HA-4 (trait continu)

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 (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)

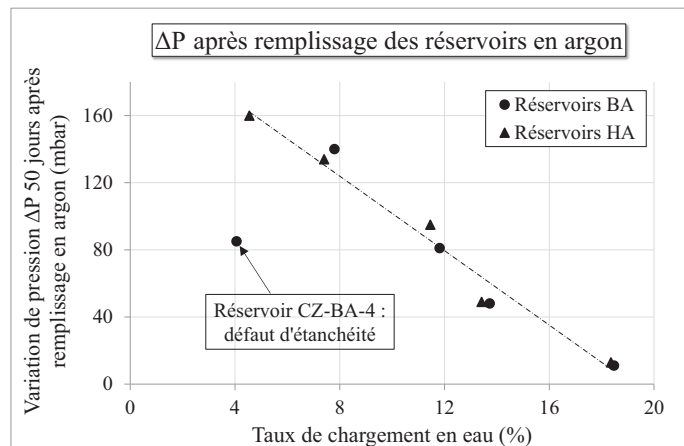


Figure II-6 : Chute de pression 50 jours après remplissage en argon en fonction du taux de chargement en eau des zéolithes 4A

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 α et β , 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 Δn_{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)	ΔP_{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.

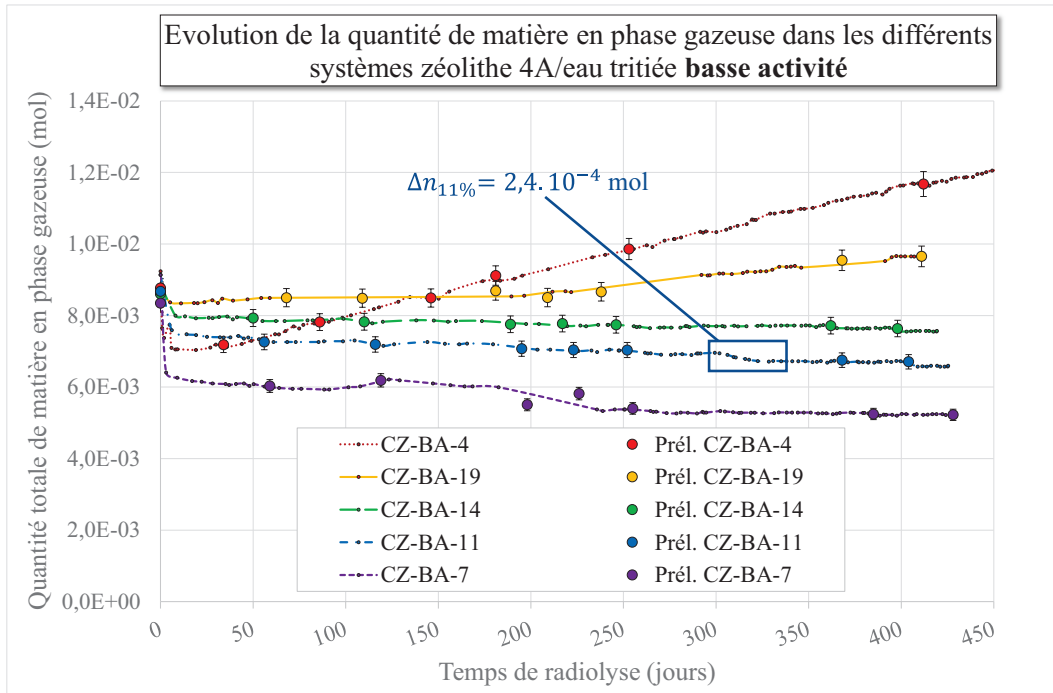


Figure II-7 : Suivi au fil du temps de la quantité de matière totale dans le ciel gazeux des différents systèmes zéolithes 4A/eau, caractérisés par des taux de chargement en eau Basse Activité (BA) différents, étudiés en situation d'entreposage d'eau tritiée. Mise en évidence d'une diminution de la quantité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

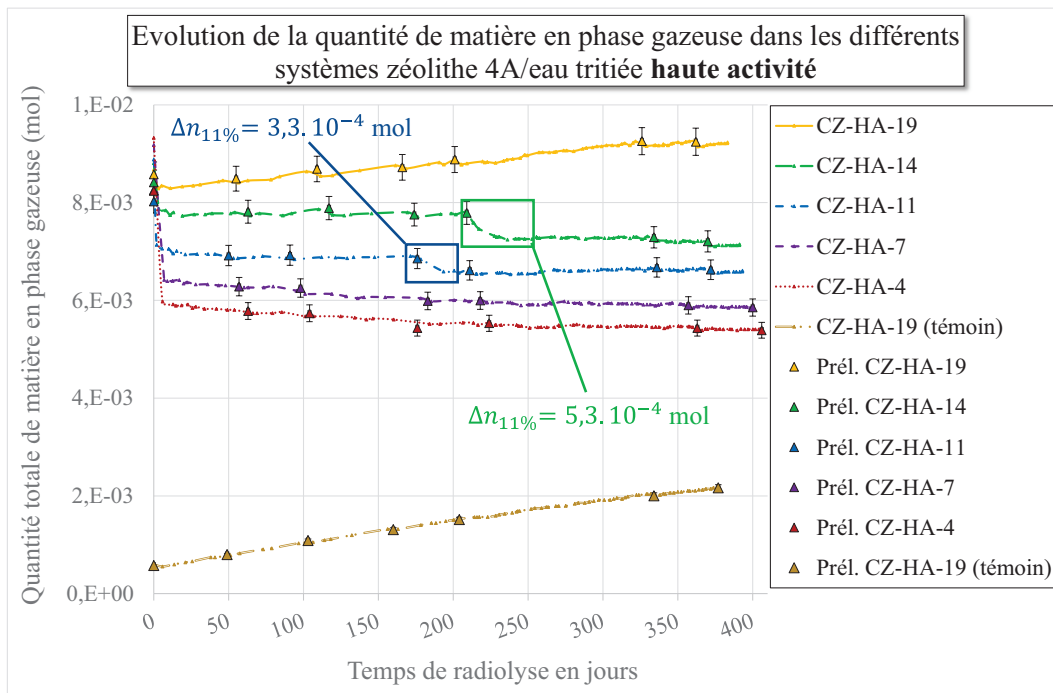


Figure II-8 : Suivi au fil du temps de la quantité de matière totale dans le ciel gazeux des différents systèmes zéolithes 4A/eau, caractérisés par des taux de chargement en eau Haute Activité (HA) différents, étudiés en situation d'entreposage d'eau tritiée. Mise en évidence de deux diminutions de la 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 ^3He 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' ^3He 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 ^3He théoriques attendues après 400 jours d'entreposage sont comparées, dans le Tableau II-4, aux quantités relevées expérimentalement.

Réservoir	m_{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 ^3He attendues, déterminées par le calcul, à partir de l'activité volumique et de la masse d'eau tritiée adsorbée, à la quantité de ^3He 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 ^3He 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 ^3He 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. ^3He 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.

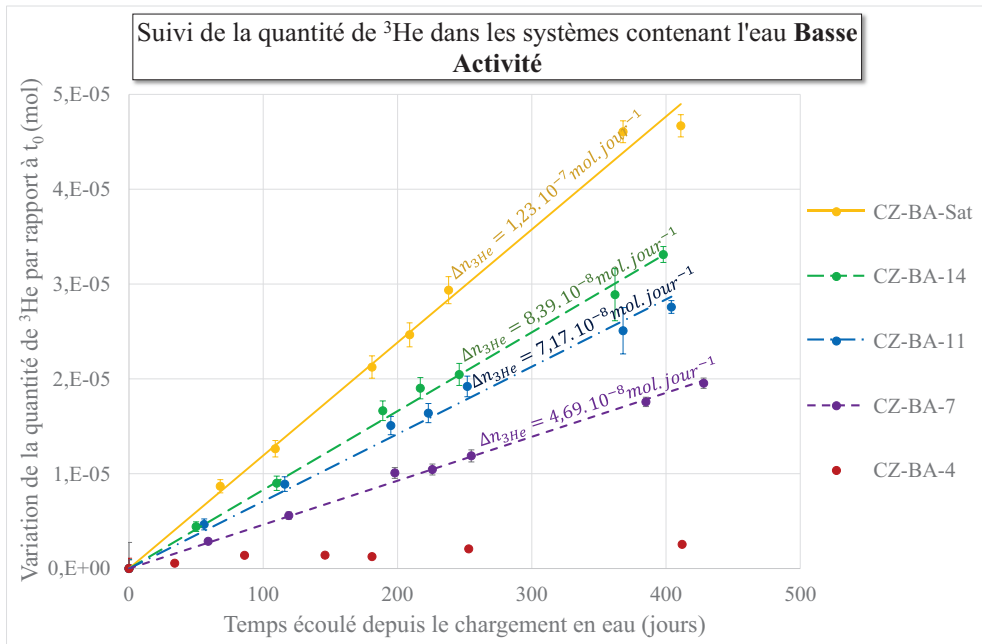


Figure II-9 : Quantité d'Hélium 3 dégagée au cours du temps, depuis le début de la radiolyse (analyse suivant le chargement en eau et le remplissage en Argon) dans les systèmes zéolithes 4A/eau tritiée basse activité (737 Ci.L^{-1}). Les droites de régression utilisées pour le calcul du taux de dégagement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

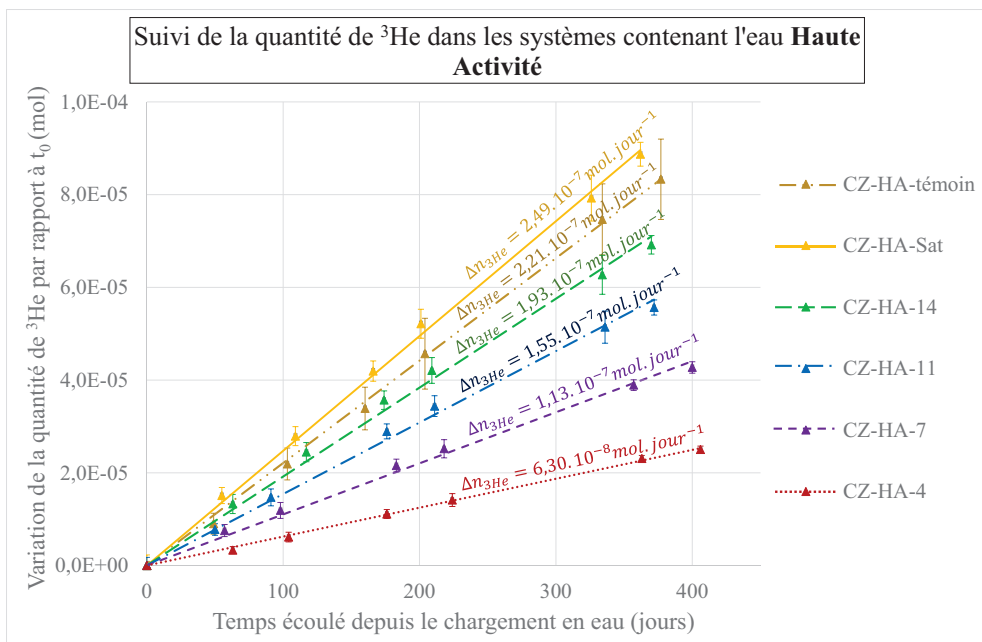


Figure II-10 : Quantité d'Hélium 3 dégagées au cours du temps, depuis le début de la radiolyse (analyse suivant le chargement en eau et le remplissage en Argon le cas échéant) dans les systèmes zéolithes 4A/eau tritiée haute activité (1619 Ci.L^{-1}). Les droites de régression utilisées pour le calcul du taux de dégagement de ^3He 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 ^3He , 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 Ci.L^{-1}) est lui aussi de $2,20$. La comparaison du dégagement de ^3He 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' ^3He 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' ^3He 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 ^3He 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 H_2 et O_2 sous l'effet des rayonnements.

c. Dégagement de dihydrogène et de dioxygène

De même que pour ^3He , les quantités initiales de H_2 et 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 H_2 et de 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.

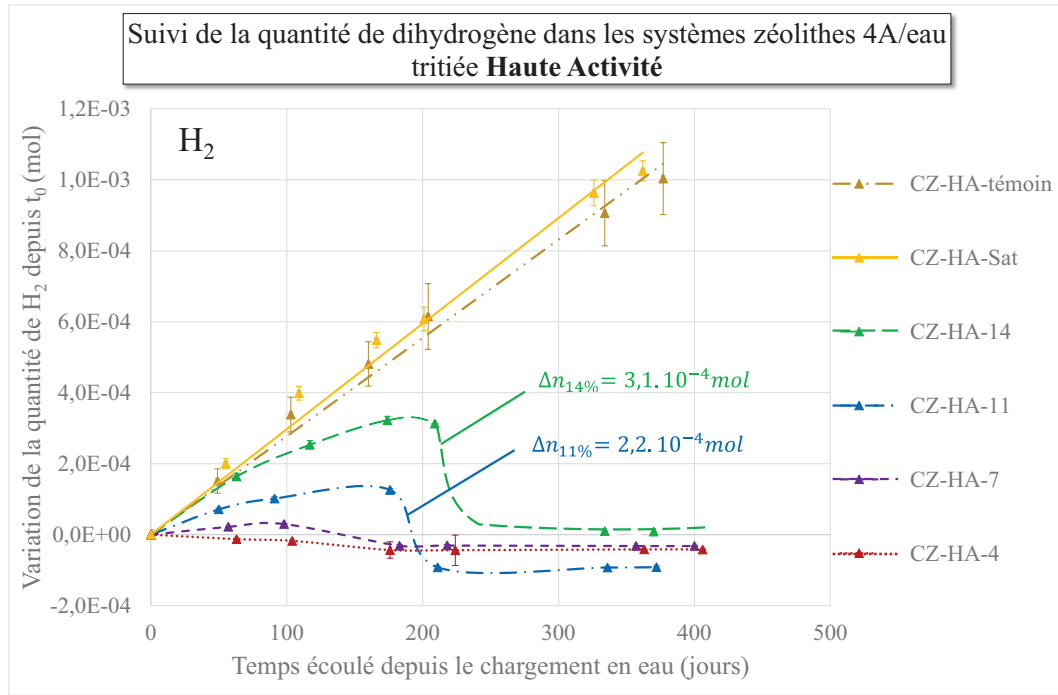


Figure II-11 : Quantité de dihydrogène dégagée depuis le début de la radiolyse (t_0 , remplissage en argon le cas échéant) dans les systèmes contenant l'eau de plus haute activité (1619 Ci.L^{-1}). L'évolution globale est tracée en accord avec la pression totale relevée.

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 H₂ et O₂ (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.

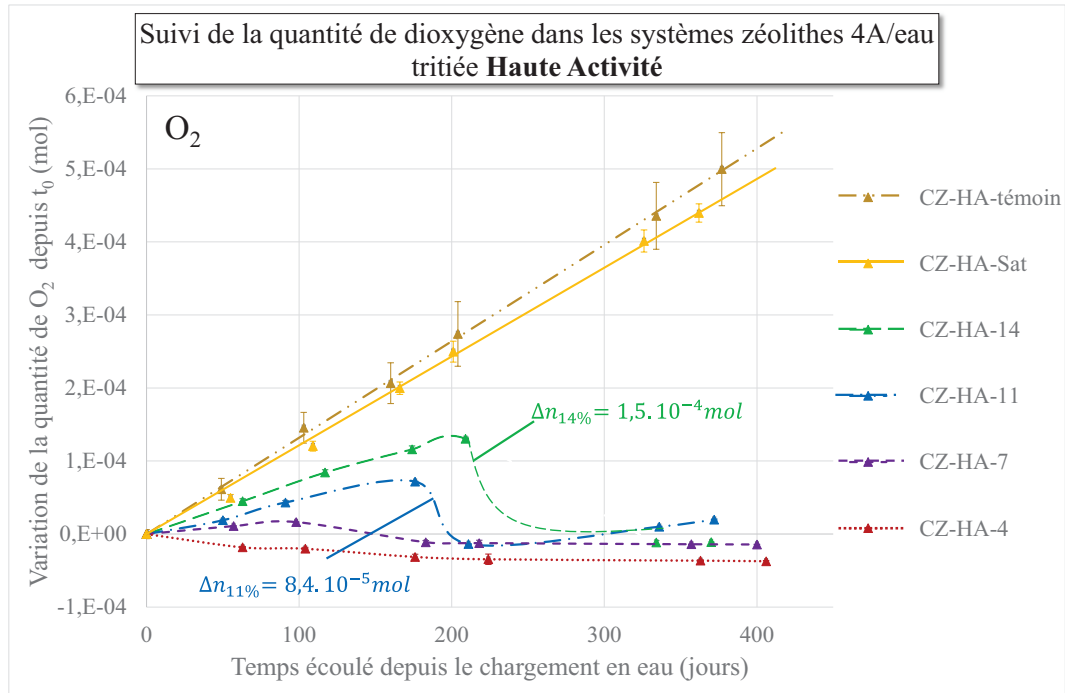
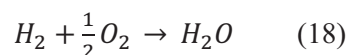


Figure II-12 : Quantité de dioxygène dégagée depuis le début de la radiolyse (t_0 , remplissage en argon le cas échéant) dans les systèmes contenant l'eau de plus haute activité (1619 Ci.L^{-1}). L'évolution globale est tracée en accord avec la pression totale relevée.

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 H_2 et de 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 H_2 et O_2 est de l'ordre de $3,1 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$ 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 H_2 et O_2 de $4,6 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$ au total.

Le rapport entre la diminution de la quantité de H_2 et celle de 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 .

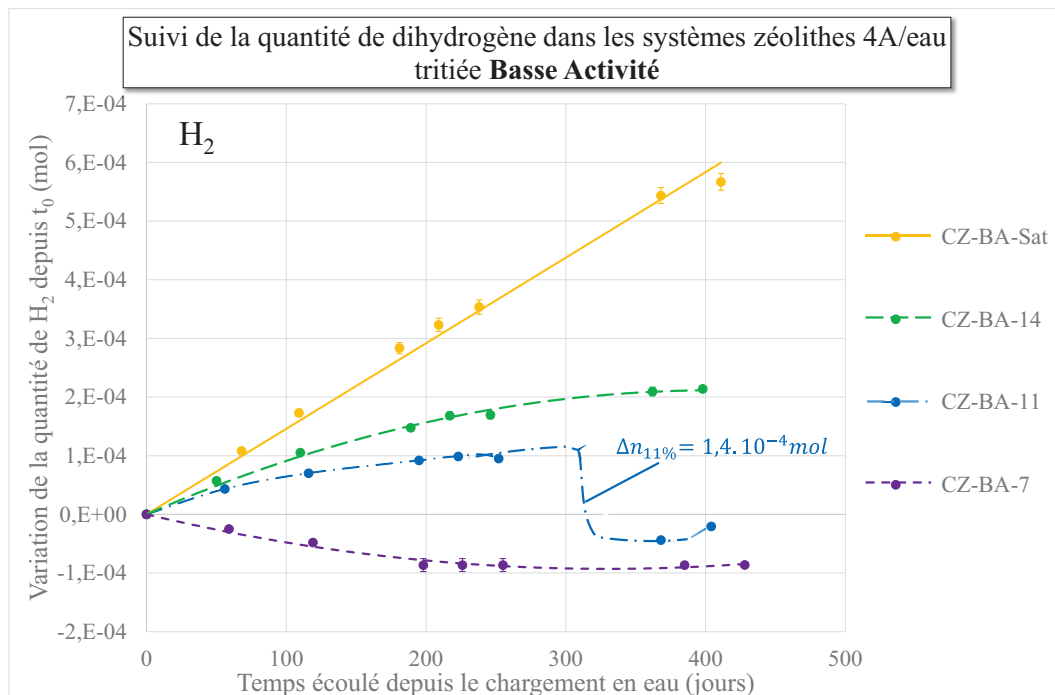


Figure II-13 : Quantité de dihydrogène dégagée depuis le début de la radiolyse (t_0 , remplissage en argon) dans les systèmes contenant l'eau de plus basse activité (737 Ci.L^{-1}). L'évolution globale est tracée en accord avec la pression totale relevée.

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 H₂/O₂ 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.

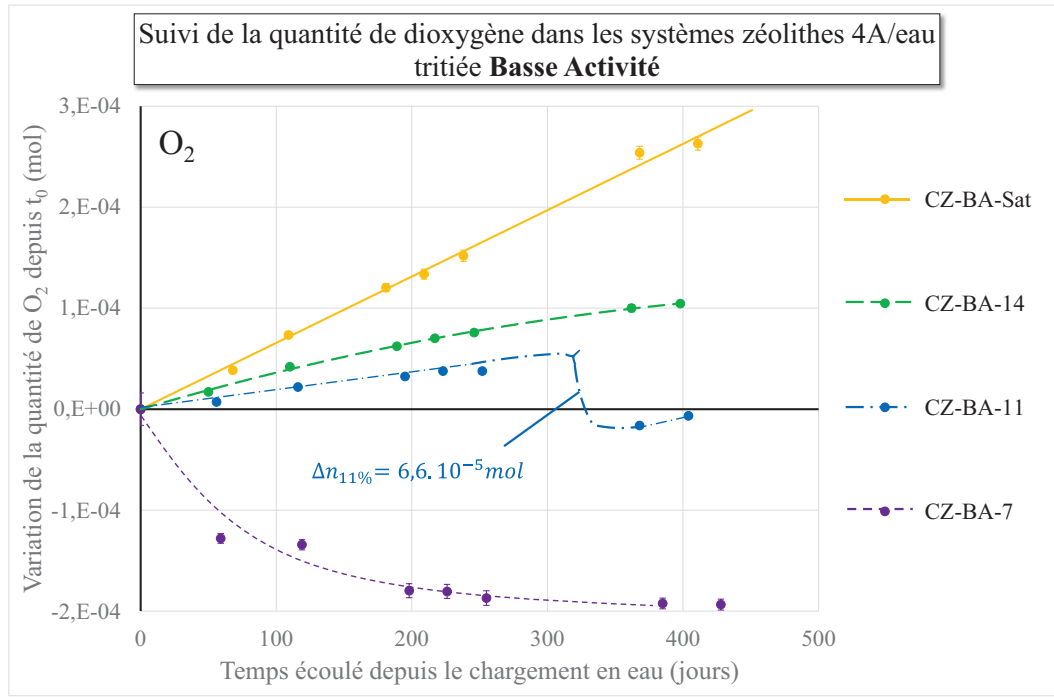


Figure II-14 : Quantité de dioxygène dégagée depuis le début de la radiolyse (t₀, remplissage en argon) dans les systèmes contenant l'eau de plus basse activité (737 Ci.L⁻¹). L'évolution globale est tracée en accord avec la pression totale relevée.

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 β^- 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.

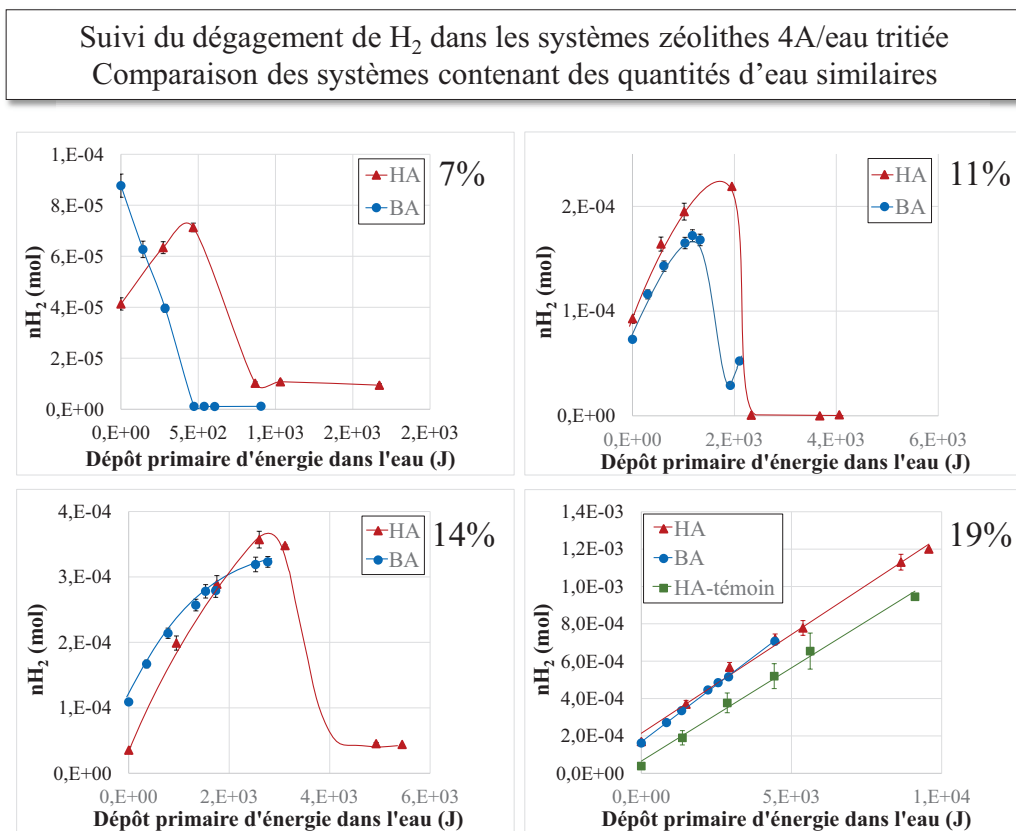


Figure II-15 : Comparaison de la quantité de H_2 dégagée en fonction du dépôt d'énergie dans l'eau

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 H₂ et O₂ 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 H₂ et O₂, 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 H₂, de l'ordre de 3.10⁻⁵ moles et de O₂ de l'ordre de 1,5.10⁻⁵ 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 H₂ et de O₂ en phase gaz dans ce réservoir, respectivement de l'ordre de 6.10⁻⁵ moles et de 3.10⁻⁵ moles respectent la stœchiométrie d'une recombinaison H₂ – O₂ pour former de l'eau, suivant l'équation de réaction (18). Une première recombinaison H₂ – O₂ 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 H₂-O₂ mise en évidence dans des systèmes bien précis.

	taux de chargement	Rendements Radiolytiques par rapport à E _{système} (mol.J ⁻¹)		Rendements Radiolytiques par rapport à E _{eau} (mol.J ⁻¹)		$\frac{G_{H_2}}{G_{O_2}}$
		G _{H₂}	G _{O₂}	G _{H₂}	G _{O₂}	
Systèmes : Eau Base Activité	4,1	-7,2.10 ⁻⁸		-1,8.10 ⁻⁶		
	7,8	-1,3.10 ⁻⁸	-2,8.10 ⁻⁸	-1,8.10 ⁻⁷	-3,8.10 ⁻⁷	0,5
	11,8	1,2.10 ⁻⁸	3,7.10 ⁻⁹	1,1.10 ⁻⁷	3,5.10 ⁻⁸	3,2
	13,7	1,6.10 ⁻⁸	6,5.10 ⁻⁹	1,3.10 ⁻⁷	5,4.10 ⁻⁸	2,5
	18,5	1,9.10 ⁻⁸	8,7.10 ⁻⁹	1,2.10 ⁻⁷	5,6.10 ⁻⁸	2,2
Systèmes : Eau Haute Activité	4,6	-3,9.10 ⁻⁹	-4,5.10 ⁻⁹	-9,0.10 ⁻⁸	-1,0.10 ⁻⁷	0,9
	7,4	4,4.10 ⁻⁹	2,4.10 ⁻⁹	6,4.10 ⁻⁸	3,5.10 ⁻⁸	1,8
	11,5	1,0.10 ⁻⁸	4,4.10 ⁻⁹	1,0.10 ⁻⁷	4,3.10 ⁻⁸	2,4
	13,4	1,7.10 ⁻⁸	5,7.10 ⁻⁹	1,5.10 ⁻⁷	4,8.10 ⁻⁸	3,0
	18,4	1,6.10 ⁻⁸	7,3.10 ⁻⁹	1,1.10 ⁻⁷	4,7.10 ⁻⁸	2,3
	18,8	1,6.10 ⁻⁸	7,6.10 ⁻⁹	1,0.10 ⁻⁷	4,8.10 ⁻⁸	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 :

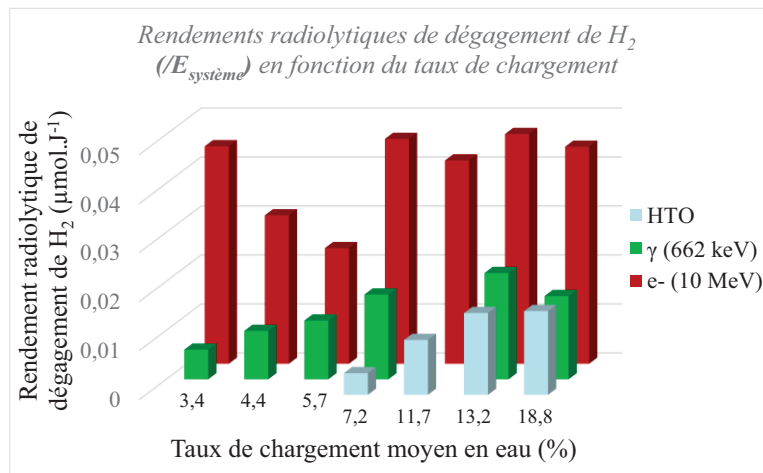


Figure C-1 : Rendements radiolytiques moyens de dégagement du dihydrogène, calculés à partir du dépôt d'énergie dans la totalité des échantillons, obtenus avec les différentes sources de rayonnements mises en œuvre (HTO, irradiations électroniques, irradiations gamma) pour les différents taux de chargement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

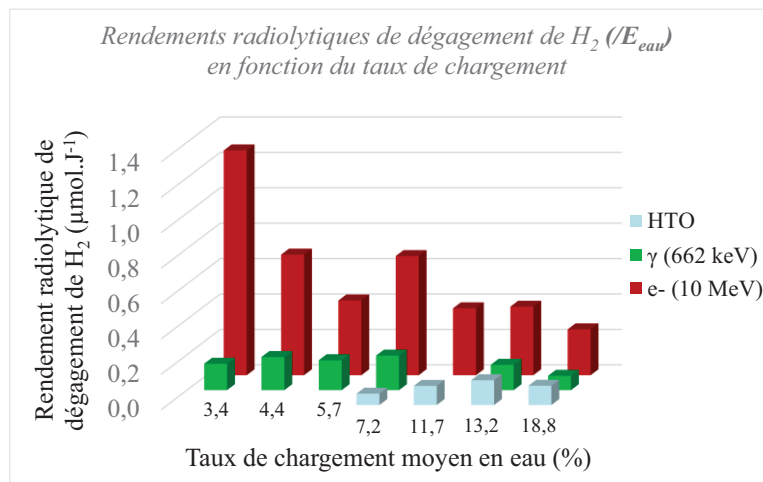


Figure C-2 : Rendements radiolytiques moyens de dégagement du dihydrogène, calculés à partir du dépôt d'énergie dans l'eau, obtenus avec les différentes sources de rayonnements mises en œuvre (HTO, irradiations électroniques, irradiations gamma) pour les différents taux de chargement appliqués

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, “H₂ 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 H₂ 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 γ -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 γ 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 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 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}Cs du système zéolithe 4A/eau, contenant 5,6 % d'eau en masse, augmentation du rendement de radiolyse G_{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}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 Ci.L^{-1}). Les droites de régression utilisées pour le calcul du taux de dégagement de ^3He 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 Ci.L^{-1}). Les droites de régression utilisées pour le calcul du taux de dégagement de ^3He 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 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 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 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 Ci.L^{-1}). L'évolution globale est tracée en accord avec la pression totale relevée. 98

Figure II-15 : Comparaison de la quantité de 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 ⁻¹).....	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 ³ 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 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

Introduction

Le suivi des dégagements gazeux lors de la radiolyse de systèmes zéolithes 4A/eau, exposés à deux sources d'irradiations externes, montre que le dégagement de dihydrogène est initialement favorisé par la présence de zéolithes. Le rôle des interactions entre la zéolithe et l'eau sur les phénomènes radiolytiques est confirmé par une influence significative du taux de chargement en eau sur la nature et les quantités de gaz dégagées. Si les zéolithes interviennent directement dans les équations de réaction conduisant à la formation de H_2 et / ou de O_2 , leurs propriétés d'adsorption de l'eau peuvent être modifiées.

Un intérêt particulier sera porté aux modifications des propriétés d'adsorption des zéolithes 4A qui peuvent être radio-induites. Cette étude apporte également des informations quant aux modifications physico-chimiques de la zéolithe exposée à une source de rayonnement. Ces informations sont indispensables pour discuter des mécanismes de la radiolyse de l'eau adsorbée, d'abord favorisée en présence de zéolithes, puis éventuellement suivie d'une recombinaison entre gaz de radiolyse.

L'analyse de quelques références bibliographiques nous a orientés vers une caractérisation des zéolithes irradiées, en trois étapes. Nous avons d'abord vérifié que la structure cristallographique des zéolithes 4A était stable, avant de rechercher une éventuelle altération de leurs propriétés physico-chimiques. Une recherche de défauts ponctuels a finalement été réalisée.

Nous nous sommes adaptés aux contraintes liées aux dimensions nanométriques des volumes microporeux en choisissant de caractériser les échantillons par Spectroscopie d'Annihilation de Positron (SAP). Nous avons utilisé la PALS (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy) et la DBS (Doppler Broadening Spectroscopy). Ces deux techniques se fondent sur l'analyse du comportement d'une particule sonde subatomique, le positron, qui a accès aux volumes nanométriques de la zéolithe 4A. Elles sont particulièrement bien adaptées à la recherche de modifications physico-chimiques en faible concentration, dans des solides microporeux.

I. Caractérisation physico-chimique des zéolithes 4A

1.1. Modifications physico-chimiques après irradiation de solides microporeux

La recherche de modifications physico-chimiques post-irradiations présente deux intérêts complémentaires. D'abord, elle renseigne directement sur le vieillissement des zéolithes lorsqu'elles sont soumises aux irradiations. Elle répond en particulier aux interrogations liées à une évolution éventuelle de leur capacité maximale d'adsorption en eau et à leur pouvoir de rétention. Elle apporte également des éléments de réponses sur les mécanismes qui pourraient expliquer les différences observées en termes de dégagement de dihydrogène, entre l'eau libre et l'eau adsorbée (G_{H_2} initialement plus élevé en présence de zéolithes, puis recombinaison H_2-O_2 ensuite observée dans certaines conditions d'irradiations et d'analyse).

a. Stabilité de la structure de solides microporeux irradiés

La capacité d'adsorption en eau des zéolithes est liée à leur structure cristalline et poreuse, ainsi qu'aux interactions entre les molécules d'eau et les cations compensateurs de charge ou la structure (chargée négativement). Une altération de la structure cristalline est susceptible d'affecter la capacité maximale de chargement en eau des zéolithes, en modifiant les volumes accessibles aux molécules d'eau.

Une amorphisation de zéolithes faujasite Y soumises à des irradiations électroniques a, par exemple, été observée [1]. Les zéolithes faujasites, dont le comportement est comparé à celui de deux zéolithes naturelles, une analcime et une natrolite, présentent une bonne résistance aux irradiations, avec une dose seuil d'amorphisation plus élevée que les deux autres ($1,27 \cdot 10^{11}$ Gy pour les zéolithes faujasites contre $2,62 \cdot 10^{10}$ Gy pour l'analcime et $6,74 \cdot 10^{10}$ Gy pour la natrolite). Les auteurs expliquent cette stabilité inégale vis-à-vis des irradiations par la diffusion des espèces réactives. Le diamètre des canaux formés par les volumes microporeux des zéolithes faujasites est en effet plus élevé que ceux des analcimes et des natrolites. Les radicaux formés par la décomposition de l'eau migrent alors plus facilement pour se recombinaison entre eux plutôt qu'en réagissant avec la structure. Les zéolithes faujasites, comportent des cages sodalites dont la disposition suivant une géométrie cubique, conduit à la formation de supercages. Leur fenêtre d'ouverture est délimitée par douze atomes d'oxygène et possède un diamètre de 1,13 nm. Pour rappel, le diamètre de la fenêtre d'ouverture des cages alphas dans les zéolithes 4A est de 0,4 nm. Le diamètre interne de ces cages alphas est de 1,14 nm. Les dimensions caractéristiques relevées dans la structure cristallographique des zéolithes faujasites sont donc proches de celles relevées dans les zéolithes A.

La dose seuil d'amorphisation des zéolithes faujasites, (de $1,27 \cdot 10^{11}$ Gy dans le cadre de cette étude) ne peut toutefois pas être transposée sans précaution aux zéolithes 4A. En effet, la source de rayonnement, des électrons de 200 keV produits par un microscope électronique, est différente de celles que nous utilisons et engendre un débit de dose supérieur. Néanmoins, à titre de comparaison, les doses maximales déposées lors des irradiations externes, du même ordre de grandeur que la dose déposée après un an dans 1L d'eau tritiée présentant une activité de $1000 \text{ Ci} \cdot \text{L}^{-1}$ sont de l'ordre de 10^6 Gy, soit environ 10^5 fois plus faibles que la dose d'amorphisation relevée dans les zéolithes faujasites.

Ces résultats laissent penser que les zéolithes 4A pourraient présenter une bonne stabilité relative vis-à-vis des irradiations, par rapport à d'autres zéolithes dont les volumes microporeux sont de dimensions plus réduites.

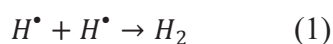
Une légère perte de la cristallinité a néanmoins été observée dans le cas précis de zéolithes 4A [2], soumises à des irradiations produites par une source de ^{60}Co . La dose totale déposée est alors comprise entre 480 et 1008 kGy, donc du même ordre de grandeur que les doses déposées dans nos échantillons irradiés par les électrons accélérés à 10 MeV. Le débit de dose, de $1,2 \text{ kGy} \cdot \text{h}^{-1}$, est néanmoins différent de nos conditions expérimentales, puisqu'il était de l'ordre de $0,3 \text{ kGy} \cdot \text{h}^{-1}$ environ dans le cadre des irradiations γ et de l'ordre de $1000 \text{ kGy} \cdot \text{h}^{-1}$ dans le cadre des irradiations électroniques. Un débit de dose différent est susceptible d'engendrer la formation d'espèces réactives dans des concentrations différentes, affectant significativement les cinétiques de réactions. Dans le cas des zéolithes 4A, l'amorphisation du matériau qui est relevée après exposition aux irradiations gamma entraîne une contraction de la structure, phénomène susceptible d'engendrer une diminution de la capacité d'adsorption [3].

A l'inverse, dans le cas de la clinoptilote, zéolithe naturelle d'origine volcanique, à l'amorphisation de la structure cristalline relevée par diffraction de rayons X [4], est associée une augmentation de la capacité d'adsorption en eau à saturation.

Outre une perte de cristallinité, la migration des cations compensateurs de charge est également désignée comme potentiellement responsable d'une modification des propriétés d'adsorption des zéolithes [2] en modifiant les volumes microporeux accessibles aux espèces adsorbables. La migration de ces cations sous l'effet des irradiations peut également fragiliser la structure, en altérant l'équilibre de charge initial, affaiblissant alors les liaisons Al-O et Si-O.

b. Origine des radicaux hydrogènes dans des zéolithes irradiées

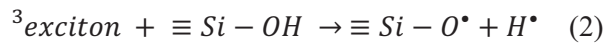
La radiolyse de l'eau est à l'origine de la formation de radicaux hydrogène. Une étude de leur origine et de leur devenir [5] est particulièrement intéressante dans notre cas, puisque ces radicaux engendrent la formation de dihydrogène, via la réaction :



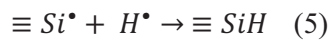
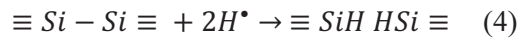
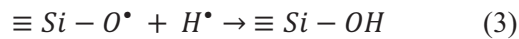
Les auteurs étudient l'origine des radicaux H^\bullet en étudiant plusieurs signaux RPE (Résonance Paramagnétique Electronique), obtenus lors de l'irradiation de silices mésoporeuses (MCM-41), sèches ou en présence d'eau (électrons accélérés à 3 MeV par un accélérateur de type Van de Graaf). Les radicaux hydrogène provenant de l'eau et de la structure sont différenciés grâce à une étape préalable de marquage isotopique avec du deutérium.

A l'issue de la synthèse des zéolithes, des défauts de structure décrits comme des interruptions de la chaîne Si-O-Al, ou Si-O-Si, par des groupements Al-OH ou Si-OH peuvent être mis en évidence. Ces défauts sont désignés comme la principale source de radicaux H^\bullet produits par l'irradiation de la matrice [5], [6] (équation 2). Les défauts de structure sont également décrits comme source potentielle de recombinaison de ces radicaux (équations 3 à 5).

Formation des radicaux dans les silices synthétiques :



Recombinaison des radicaux hydrogène avec les défauts de structure :



Peu de références relèvent des modifications physico-chimiques dans le cas des zéolithes 4A exposées aux irradiations. Lorsqu'une altération du matériau est constatée, le débit de dose et/ou la dose déposée dans les zéolithes sont supérieurs à nos conditions expérimentales et aux conditions d'entreposage décrites dans le chapitre 2. Aussi une altération des zéolithes 4A à l'issue des irradiations externes, via la formation de défauts, paraît davantage probable qu'une diminution significative de la cristallinité. Il convient néanmoins de vérifier la stabilité de la structure cristallographique à l'issue des irradiations externes. La recherche de défauts ponctuels sera ensuite entreprise.

1.2. DRX : Etude de la structure cristallographique

Les échantillons caractérisés en DRX, puis en ATG et DSC, sont issus d'un premier lot de zéolithes qui n'a pas été fourni par Molsiv Adsorbents mais par CECA. Nous avons vérifié que seul le taux de liant varie, affectant le taux de chargement massique à saturation en eau, qui est de l'ordre de 23%. (Il est de 19,6 % dans les échantillons fournis par Molsiv Adsorbents). Ces zéolithes ont été soumises au protocole d'irradiations décrit dans le chapitre 2 de ce manuscrit. La dose totale déposée dans ces échantillons est de 960 kGy. Elle est atteinte après dix irradiations successives par les électrons accélérés à 10 MeV. Le débit de dose expérimental est de 13,7 kGy.min⁻¹. Ces échantillons ont été préférentiellement caractérisés en raison du fort débit de dose et de l'importante quantité d'énergie

déposée dans les systèmes ainsi irradiés. En effet, un débit de dose important, susceptible d'augmenter conjointement la concentration en radicaux libres et en sites réactifs dans la structure des zéolithes 4A, favorise l'apparition éventuelle de modifications physico-chimiques.

Les acquisitions en diffractométrie de rayons X sont réalisées avec un montage fourni par INEL, à détecteur courbe et fixe, utilisant une anticathode de cuivre qui fournit un faisceau d'une longueur d'onde de 1,54 Å. Chaque acquisition est réalisée avec un angle d'attaque de 0,3°, durant 3h, avec une fenêtre d'acquisition répartie sur 4096 canaux.

La DRX a d'abord été utilisée pour vérifier la stabilité des zéolithes irradiées sèches : nous avons comparé le diffractogramme d'une zéolithe 4A non irradiée, avec une zéolithe 4A irradiée sèche (Figure I-1). Ces deux diffractogrammes sont volontairement décalés l'un par rapport à l'autre pour faciliter leur comparaison : après normalisation par rapport à l'un ou l'autre des pics, ils sont parfaitement superposables.

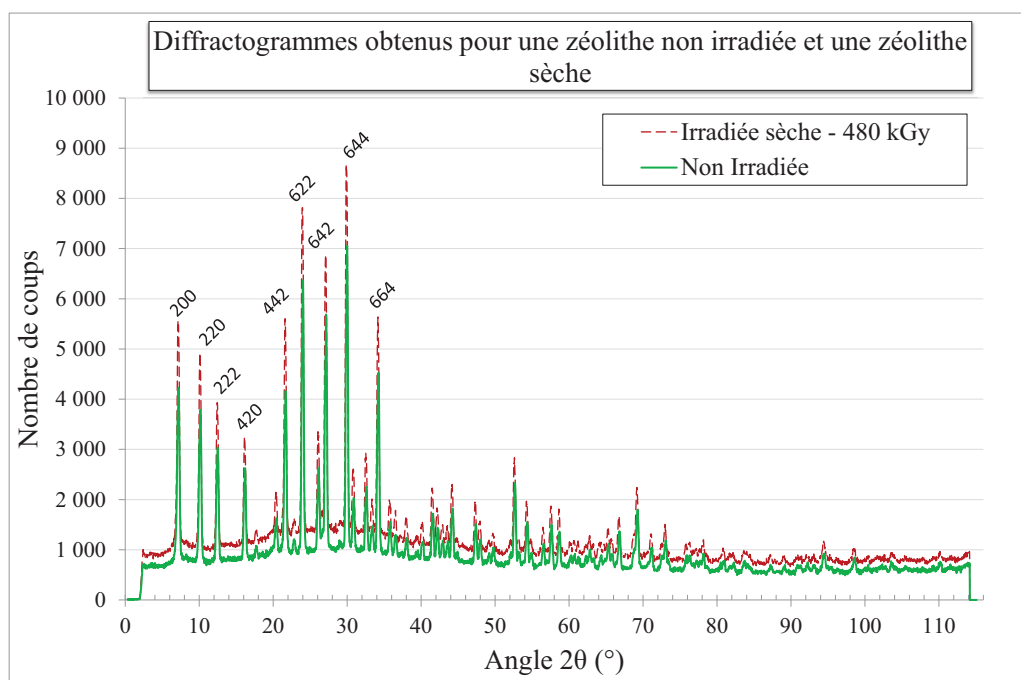


Figure I-1 : Comparaison des diffractogrammes obtenus pour une zéolithe 4A non irradiée et une zéolithe 4A irradiée à une dose cumulée de 480 kGy avec un accélérateur linéaire d'électrons (10 MeV, débit de dose 13,7 kGy.min⁻¹). Principaux pics indexés avec les indices de Miller des plans correspondants.

La stabilité de la structure des zéolithes lors de leur exposition à des irradiations dans les mêmes conditions, mais pour les échantillons contenant de l'eau, a également été vérifiée. Deux taux de chargement ont été appliqués : 9 et 18 %, obtenus par une exposition des zéolithes activées à de la vapeur d'eau pure, à l'aide du banc manométrique (*Chapitre 2, § 1.2 Conditionnement des zéolithes: contrôle du taux de chargement*). Nous avons également étudié une zéolithe chargée par intrusion d'eau après son activation, c'est-à-dire dans laquelle de l'eau liquide a été ajoutée en excès (la masse d'eau ajoutée

représente 35% de la masse de zéolithe sèche et dépasse le taux de chargement à saturation, indiquant la présence d'eau libre). Un dernier échantillon a été caractérisé, saturé en eau, mais à atmosphère ambiante plutôt qu'avec le banc manométrique. Dans ces conditions, l'absence d'activation préalable des zéolithes entraîne la présence initiale de dioxygène, éliminé lorsque les zéolithes sont activées.

L'ensemble des diffractogrammes que nous avons ainsi obtenus sont parfaitement superposables après normalisation et identiques à ceux présentés sur la Figure I-1, validant l'hypothèse d'une excellente stabilité de la structure cristallographique des zéolithes 4A exposées aux irradiations. Cette stabilité reste valable en présence de dioxygène et malgré la présence d'eau adsorbée en quantités variables, voire en présence d'eau libre.

La DRX permet d'étudier la cristallinité des échantillons exposés aux irradiations externes, mais est insensible à des modifications physico-chimiques qui apparaîtraient ponctuellement et de manière non périodique. Elle confirme qu'aucune amorphisation des zéolithes n'intervient suite aux irradiations dans les conditions où nous les avons réalisées, mais ne garantit pas la conservation des propriétés d'adsorption de la zéolithe. Ces propriétés d'adsorption, directement associées à la pérennité de l'entreposage de l'eau tritiée, ont donc été étudiées.

1.3. Propriétés d'adsorption de l'eau

a. Suivi de la désorption de l'eau : analyses thermiques (DSC/ATG)

La désorption d'eau a été suivie, pour des échantillons initialement saturés en eau, par Analyse Thermique Différentielle (DSC, Differential Scanning Calorimetry) couplée à une analyse thermogravimétrique (TGA, ThermoGravimetric Analysis). Ces deux techniques ainsi associées permettent de déterminer, pour un programme de température donné, la quantité d'eau désorbée ainsi que l'énergie fournie à la zéolithe pour cette désorption.

Chaque échantillon, introduit dans une cellule balayée en azote ($20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), dont la température est contrôlée, a été soumis au programme d'analyse suivant :

- Rampe de $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, de la température ambiante jusqu'à 25°C
- Palier de 30 min à 25°C
- Suivi de la désorption, augmentation de la température de 25°C à 500°C ($5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)
- Palier de 30 min à 500°C
- Diminution de la température, refroidissement de l'échantillon (consigne : $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

En vue de pouvoir comparer les analyses d'un échantillon à l'autre, le flux de chaleur relevé en DSC est divisé par la masse d'échantillon et est exprimé en $\text{mW}\cdot\text{mg}^{-1}$. Par ailleurs, la TGA nous renseigne sur la perte de masse durant le programme de désorption. Ces résultats sont exprimés en taux

de chargement en eau, calculé d'après l'équation 7, autorisant alors la comparaison entre les différentes analyses.

$$\%_{hydratation}(t) = 100 \times \frac{m_{eau}(t)}{m_{zéolithe\ sèche}} = 100 \times \frac{\Delta m_{max} - \Delta m_t}{m_{initiale\ du\ système} - \Delta m_{max}} \quad (7)$$

Avec :

$\%_{hydratation}(t)$: Le taux de chargement, exprimé en pourcentage massique, au temps t

$m_{eau}(t)$: La masse d'eau contenue dans le système au temps t

$m_{zéolithe\ sèche}$: La masse de zéolithes sèches contenue dans le système

Δm_{max} : La variation de masse maximale relevée au cours du programme de désorption, correspondant à la masse d'eau perdue, lorsque la zéolithe est complètement déshydratée

Δm_t : La variation de masse relevée à l'instant t, correspondant à la quantité d'eau désorbée à l'instant t

$m_{initiale\ du\ système}$: La masse initiale du système, en équilibre avec l'atmosphère ambiante

Ce programme a été appliqué lors d'une analyse simultanée en TGA et DSC, pour les mêmes échantillons que ceux caractérisés en DRX.

La DSC permet de confirmer la présence de deux pics de désorption (Figure I-2) relevés à plusieurs reprises dans la littérature [7], [8]. Ces deux pics de désorption sont associés à deux pertes de masses relevées en thermogravimétrie, caractérisées par des pentes différentes (Figure I-3). Lorsque la température augmente de 25 à 200°C, le taux de chargement diminue rapidement et atteint environ 4%. L'importante quantité d'eau éliminée est cohérente avec un flux de chaleur élevé qui présente un extremum au voisinage de 180°C. Cette première désorption est associée à l'élimination de l'eau contenue dans les cages α . Comme discuté dans le premier chapitre, cette eau, bien qu'en interaction avec la zéolithe, peut être désorbée plus facilement que l'eau piégée dans les cages β . En effet, le taux de chargement d'une zéolithe 4A exposée à un vide dynamique secondaire se stabilise à environ 4 ou 5% [9]. Par ailleurs, certains auteurs décrivent le premier pic de désorption comme étant constitué de deux pics [8]. Nos résultats en DSC présentent un épaulement entre 25 et 50°C environ, en accord avec ces observations. Nous associons cet épaulement à l'élimination de l'eau localisée au centre des cages α , à distance des sites d'adsorption, parfois appelée « bulk-like water » et dont les propriétés sont souvent considérées comme proches de celles de l'eau libre [10].

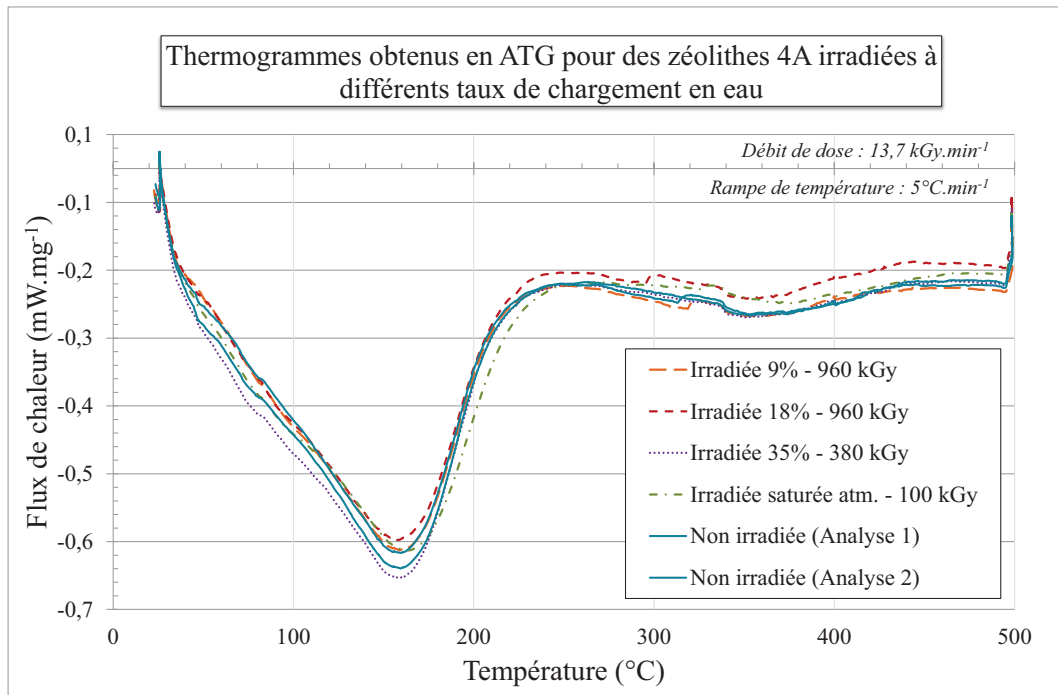


Figure I-2 : Thermogrammes obtenus en DSC au cours de la désorption de l'eau adsorbée dans une bille de zéolithe 4A, entre 25 et 500°C. Comparaison des thermogrammes obtenus pour des échantillons irradiés dans différentes conditions d'hydratation, par des électrons accélérés à 10 MeV, avec deux échantillons témoins, non irradiés.

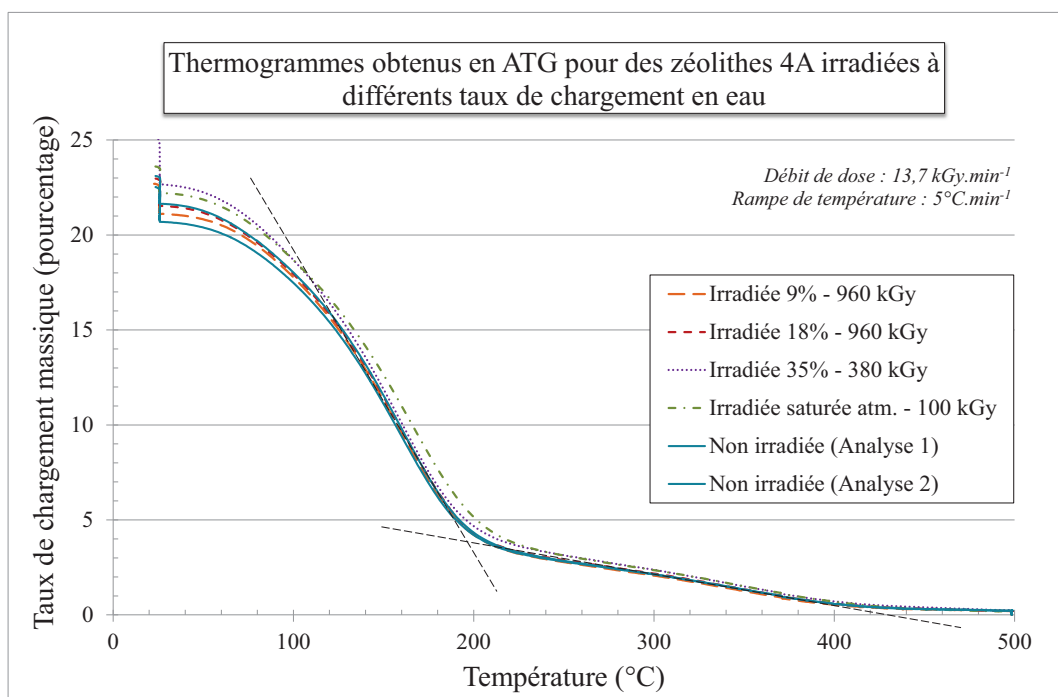


Figure I-3 : Thermogrammes obtenus en ATG au cours de la désorption de l'eau adsorbée dans une bille de zéolithe 4A, entre 25 et 500°C. Comparaison des thermogrammes obtenus pour des échantillons irradiés dans différentes conditions d'hydratation, par des électrons accélérés à 10 MeV, avec deux échantillons témoins, non irradiés.

Au-delà de 200°C, une seconde désorption a lieu, mise en évidence par un large pic de flux de chaleur centré sur 350°C (Figure I-2). Ce second pic, associé à une perte de masse, correspond à l'élimination de la quantité d'eau résiduelle (Figure I-3). Le taux de chargement au cours de la désorption est calculé en sachant qu'à 500°C l'intégralité de l'eau adsorbée est éliminée [9]. La masse de zéolithe sèche est donc fixée comme étant la masse de l'échantillon au terme de notre programme de désorption.

De légers écarts sont observés entre les échantillons de zéolithes, suivant leurs conditions d'irradiations, entre 25 et 100°C. Aussi nous avons cherché à estimer la reproductibilité du protocole expérimental en réalisant deux analyses, pour deux billes issues du même lot de zéolithe, toutes deux non-irradiées. Les différences relevées sont du même ordre de grandeur que les différences relevées entre échantillons témoin et irradiés (Figure I-2 et Figure I-3). Celles-ci proviennent d'un taux de liant qui n'est pas parfaitement homogène d'une bille de zéolithe à une autre. D'après la Figure I-3, pour un même échantillon, le taux de chargement à saturation peut présenter des différences de l'ordre de 2 %, d'une analyse à une autre.

Aucune différence significative n'est donc relevée lors de la désorption de l'eau adsorbée dans des échantillons de zéolithe 4A ayant subi des irradiations à fort débit de dose, pour des taux de chargement variables. Les analyses thermiques indiquent donc que la capacité d'adsorption et la cinétique de désorption de l'eau sont inchangées après exposition des zéolithes aux irradiations électroniques.

b. Isothermes d'adsorption-désorption d'eau

Les propriétés d'adsorption d'un échantillon irradié à faible débit de dose ont également été étudiées. Nous avons choisi la zéolithe irradiée à un taux de chargement en eau de 7,1 %, par plusieurs expositions successives à la source de ^{137}Cs (débit de dose expérimental associée : $5,4 \text{ Gy}\cdot\text{min}^{-1}$). Le dépôt total d'énergie dans cet échantillon, calculé en tenant compte des résultats des simulations Monte-Carlo, atteint 207 J. Il a subi environ 115 heures d'irradiations avec un dépôt d'énergie de $1,8 \text{ J}\cdot\text{h}^{-1}$. Le dégagement de dihydrogène mesuré pour cet échantillon est décrit dans le second chapitre (§1.5 dégagement de dihydrogène en fonction de E_{eau} et §1.6 dégagement de dihydrogène en fonction de $E_{\text{système}}$).

Notre choix s'est porté sur cet échantillon, en tenant compte de ses conditions d'irradiations, des quantités de dihydrogène dégagées et de l'existence d'effets antagonistes relevés dans les zéolithes. Par exemple, les sites hydroxyles de surface sont désignés comme sites de réaction privilégiés des radicaux hydrogène dans des zéolithes 4A irradiées. Ces sites sont également décrits comme pouvant être générés par le passage d'un rayonnement ionisant [5].

Nous en avons suivi la réhydratation via le tracé de l'isotherme d'adsorption d'eau à 25°C. Cette isotherme est comparée à l'isotherme obtenue dans les mêmes conditions pour un échantillon témoin non irradié.

Les isothermes sont réalisées en utilisant un dispositif original schématisé sur la Figure I-4, comportant une balance MacBain à système de lecture optique [11]. L'échantillon est placé dans une nacelle en Aluminium suspendue à un point fixe par un ressort. L'ensemble est placé dans une enceinte étanche thermostatée. Une jauge à vide, un capteur de pression et une sonde de température permettent une lecture précise de la pression et de la température dans l'enceinte à tout instant. Le ressort en quartz, caractérisé par une très faible raideur, subit d'importantes élongations pour de faibles variations de masses. Un écran comportant dix fentes est inséré entre le ressort en quartz et la nacelle contenant l'échantillon. Un faisceau lumineux traverse cet écran et permet de projeter les raies, dont la position, liée à la détente du ressort et à la masse de la nacelle, est enregistrée au cours du temps.

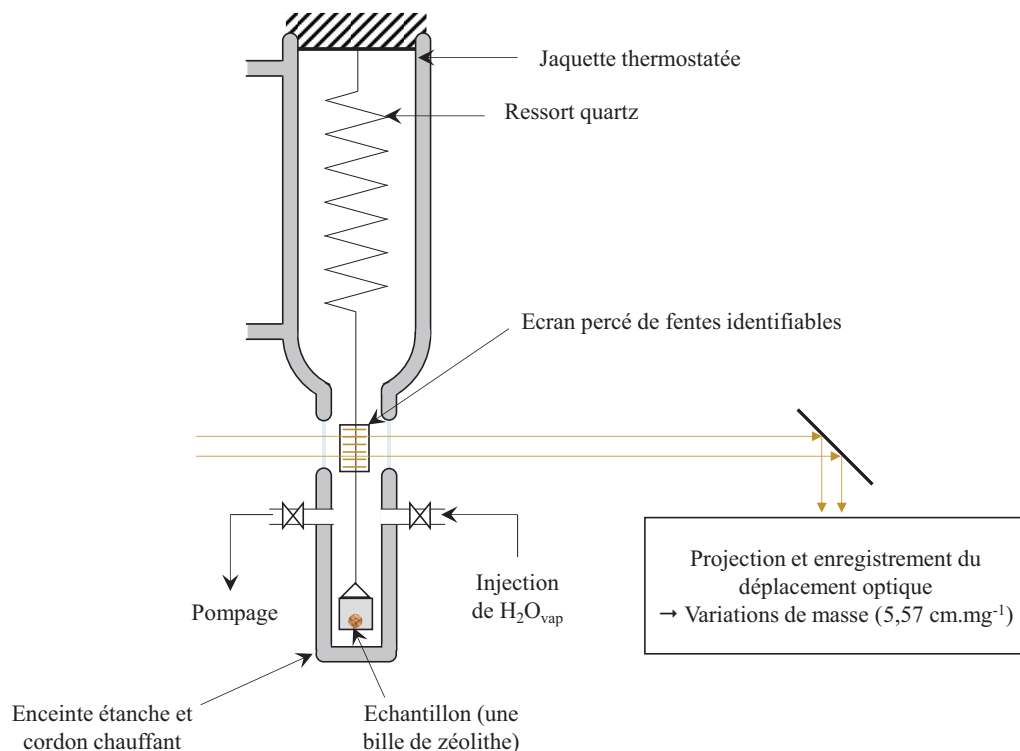


Figure I-4 : Schéma simplifié du montage utilisé pour réaliser les isothermes d'adsorption d'eau dans les zéolithes 4A, comprenant une balance de grande précision, de type MacBain, à système de lecture et d'enregistrement optique

L'activation initiale de l'échantillon de zéolithe 4A est réalisée in-situ, en chauffant à 400°C durant une nuit l'enceinte contenant la nacelle et l'échantillon, grâce à un cordon chauffant. Lorsque l'échantillon est déshydraté, le réservoir d'eau est ouvert un court instant, ce qui induit une très faible augmentation de pression dans l'enceinte. La pression se stabilise lorsque l'équilibre entre la vapeur d'eau et l'échantillon de zéolithe est atteint. La quantité d'eau adsorbée est déterminée à partir de la

variation de masse de l'ensemble nacelle/échantillon et la pression d'équilibre correspondante est lue grâce au capteur de pression et/ou à la jauge à vide. Cette manipulation est répétée, de manière à obtenir chaque fois la pression d'équilibre correspondant à la quantité d'eau adsorbée (Figure I-5). Lorsque la pression de vapeur d'eau dans l'enceinte avoisine la pression de vapeur saturante de l'eau à 25°C (32 mbar), les isothermes de désorption sont tracées (Figure I-6). Ces dernières sont obtenues après plusieurs éliminations d'eau successives, réalisées en pompant la vapeur d'eau contenue dans l'enceinte étanche.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'eau obtenues pour l'échantillon de zéolithe 4A exposée à la source de ^{137}Cs alors qu'elle contient 7,1% d'eau sont comparées aux isothermes tracées dans les mêmes conditions pour un échantillon témoin n'ayant pas été irradié.

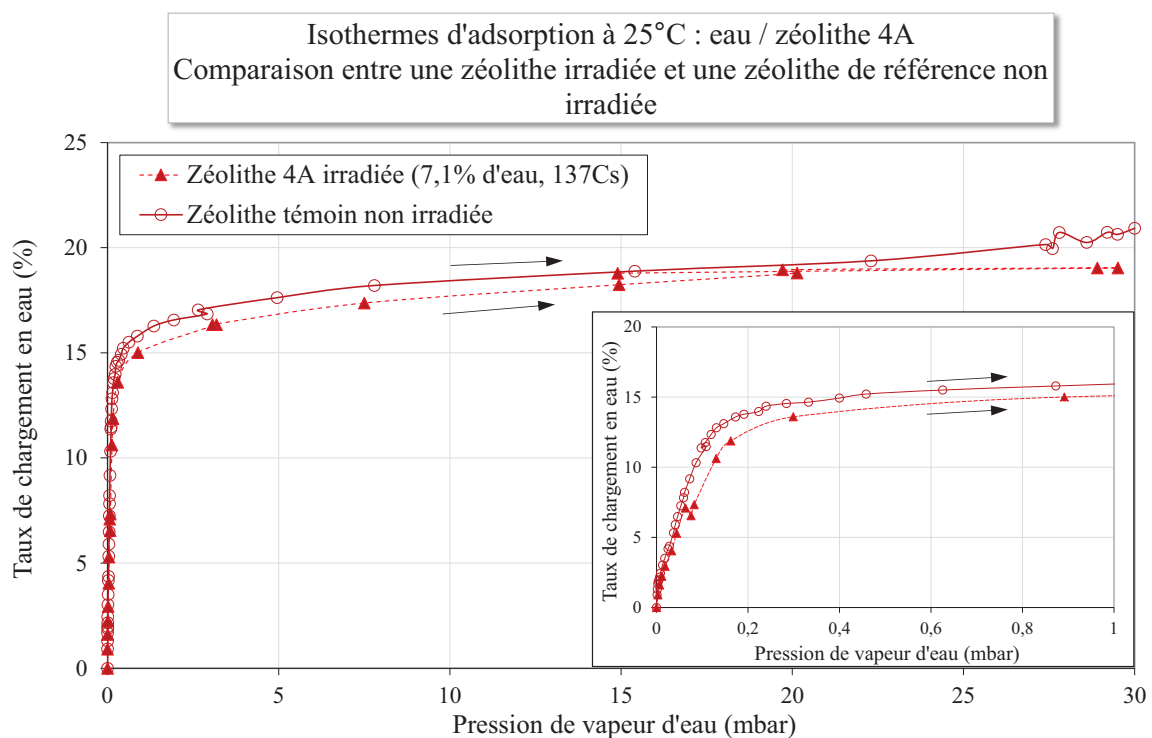


Figure I-5 : Isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau à 25°C obtenues pour une zéolithe non irradiée et une zéolithe exposée à la source de ^{137}Cs , chargée à 7,1% (207 Joules déposés dans le système au total, après 4 irradiations successives, à un débit de $1,8 \text{ J.h}^{-1}$)

La comparaison des isothermes d'adsorption avec les isothermes de désorption confirme qu'une quantité d'eau représentant 4 à 5% de la masse de zéolithe sèche requiert un apport d'énergie thermique important pour être éliminée (Figure I-5 et Figure I-6). En effet, un vide secondaire ne suffit pas à l'éliminer, même après plusieurs heures de pompage.

Le comportement de l'échantillon de zéolithe irradiée et de l'échantillon témoin suivent la même évolution, que les pressions d'équilibre soient relevées au cours de l'adsorption ou de la désorption d'eau. Néanmoins, un écart est relevé entre l'échantillon de référence et l'échantillon irradié. Dès que

la pression de vapeur d'eau dépasse quelques dizaines de millibars, cette différence sur le taux de chargement atteint une valeur constante, identique lors de l'adsorption et de la désorption, de l'ordre de 1,5 %. Cette valeur rappelle la différence obtenue et discutée pour les résultats des analyses par thermogravimétrie. La différence mise en évidence par les isothermes d'adsorption d'eau entre la zéolithe témoin et la zéolithe irradiée, peut être engendrée par la quantité de liant. Celle-ci présente en effet une légère hétérogénéité dans le lot de zéolithes que nous étudions. La faible différence observée sur le taux de chargement à saturation avant et après irradiation ne peut pas être attribuée à l'effet des rayonnements.

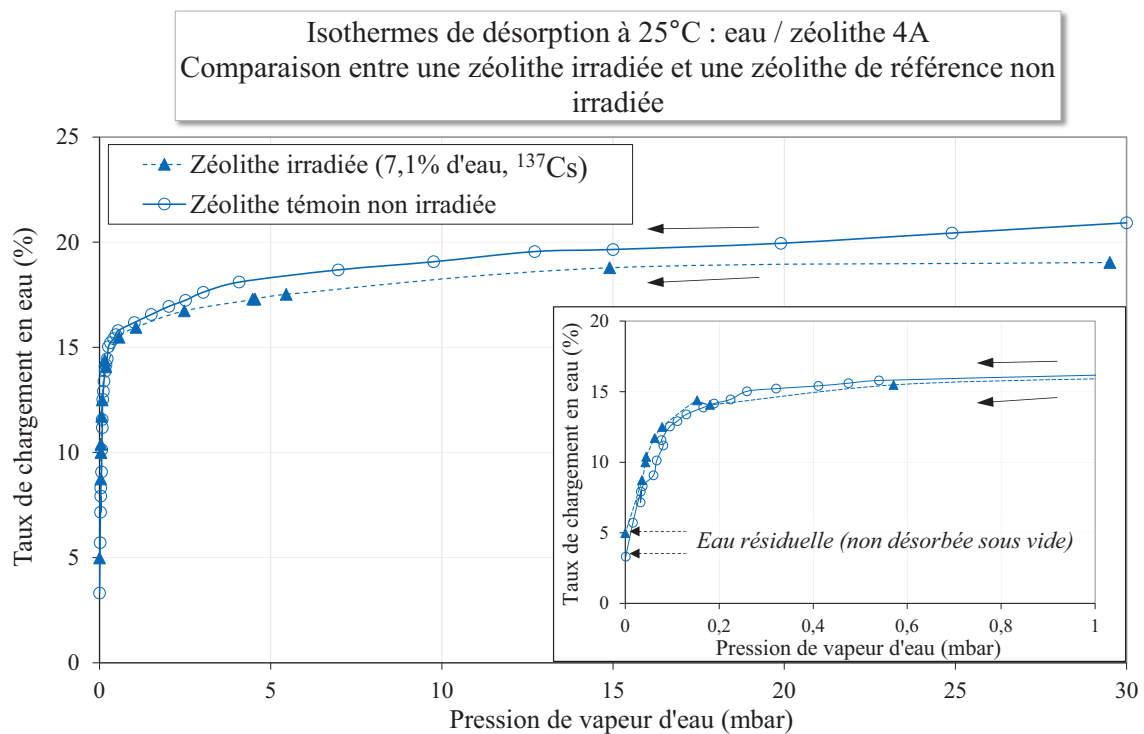


Figure I-6 : Isothermes de désorption de la vapeur d'eau à 25°C obtenues pour une zéolithe non irradiée et une zéolithe exposée à la source de ¹³⁷Cs, chargée à 7,1% (207 Joules déposés dans le système au total, après 4 irradiations successives, à un débit de 1,8J.h⁻¹)

Les similitudes obtenues pour les isothermes d'adsorption et de désorption entre l'échantillon irradié et l'échantillon témoin indiquent que le comportement des zéolithes lors de l'adsorption ou de la désorption d'eau ne présente pas de changement significatif après irradiations.

Des analyses thermiques différentielles, des analyses par thermogravimétrie et des isothermes d'adsorption de l'eau ont été réalisées pour des échantillons irradiés à faible et fort débit de dose. L'ensemble des résultats obtenus indique une conservation des propriétés physico-chimiques des zéolithes 4A après irradiations. Des questions demeurent néanmoins sur l'éventualité de la formation de groupements fonctionnels, tels que les groupements silanols. Les analyses thermiques et les isothermes d'adsorption ne sont sensibles qu'à des modifications impactant les propriétés des zéolithes. Ces

méthodes ne sont donc pas sensibles à l'apparition de défauts en faible concentration. Nous avons donc cherché à déterminer si des groupements ponctuels pouvaient apparaître sous l'effet des rayonnements. Ceux-ci n'auraient alors pas d'influence significative sur les propriétés physico-chimiques des zéolithes, mais apporteraient des éléments de réponses quant à l'influence des zéolithes 4A sur les mécanismes de la radiolyse.

1.4. IRTF : Défauts ponctuels de structure

La spectroscopie infrarouge est sensible, au-delà d'une concentration seuil, à la présence de groupements silanols, défauts de structure que l'on peut rencontrer dans les zéolithes 4A. Ils sont formés lors de leur synthèse ou générés lors des irradiations. On distingue plusieurs types de groupements silanols qui peuvent être rencontrés dans les zéolithes [12], [13] : les silanols isolés, les silanols terminaux et les silanols vicinaux (Figure I-7). L'étude par IRTF de silicalites-1, hydrophobes, a mis en évidence la formation de groupements silanols induits par l'intrusion d'eau [14]. L'étude de ces solides microporeux par DRX et MEB après un à quatre cycles d'intrusion / extrusion d'eau montre que leur structure n'est pas affectée. Pourtant, les isothermes d'adsorption de N₂ et de N-hexane montrent une diminution du volume microporeux, associée à une plus grande affinité de la silicalite-1 pour l'eau. Les auteurs expliquent ces observations par l'apparition de défauts ponctuels hydrophiles : les groupements silanols [14]. Ceux-ci bloquent l'accès aux volumes microporeux pour l'azote et le N-heptane mais conduisent à une légère augmentation de l'affinité entre la zéolithe et l'eau. La présence de groupements silanols et leur identification est déduite de l'analyse par IRTF des échantillons après intrusion d'eau.

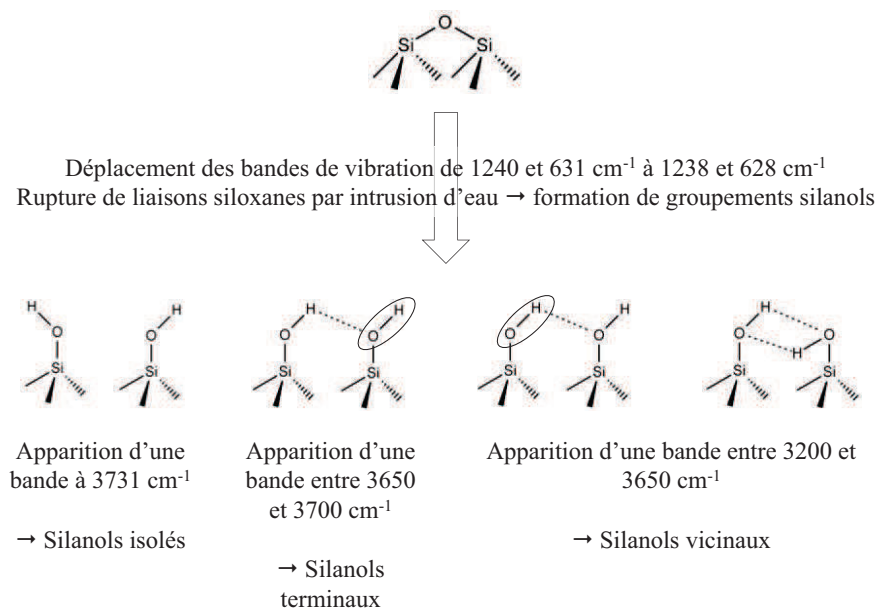


Figure I-7 : Mécanisme de formation de groupements silanols à partir de liaisons siloxanes lors de l'intrusion d'eau dans des silicalites-1 (d'après [14])

La rupture de liaisons siloxanes est déduite d'un déplacement des bandes de vibrations à 1240 et 631 cm^{-1} vers 1238 et 628 cm^{-1} (Figure I-7). La formation des groupements silanols et la différenciation entre silanols vicinaux et silanols isolés est déduite de l'apparition de trois bandes avec des intensités significatives, à 3731 cm^{-1} , entre 3650 et 3700 cm^{-1} et entre 3200 et 3650 cm^{-1} . L'IRTF permet donc, d'après l'intensité des signaux, de déterminer si une augmentation ou une diminution du nombre de groupements silanols intervient et si leur type change lorsque des groupements vicinaux sont impliqués.

Néanmoins, l'intensité des signaux est attendue faible, puisqu'il s'agit, dans le cas des zéolithes 4A, de défauts ponctuels peu nombreux. Par ailleurs, les pics attribuables aux groupements silanols sont susceptibles d'être masqués par la bande large à 3400 cm^{-1} environ, associée à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles de l'eau adsorbée. Nous avons donc utilisé un dispositif expérimental comprenant une enceinte étanche, qui peut être chauffée jusqu'à 200°C sous vide dynamique et possède deux fenêtres qui laissent passer un faisceau infrarouge. Ainsi, les zéolithes peuvent être caractérisées par IRTF au cours de leur désorption. Nous avons opté pour l'analyse de pastilles de zéolithes autosupportées, dont le signal est amplifié par rapport à l'analyse de poudre de zéolithe dispersée dans du KBr. En utilisant des pastilles de zéolithes 4A autosupportées, nous obtenons donc un signal saturé dans la zone dite « d'empreinte » du spectre (entre 400 et 1250 cm^{-1}). Le signal dans la région des fréquences de groupes, porteur de l'information que nous recherchons, est néanmoins beaucoup plus intense.

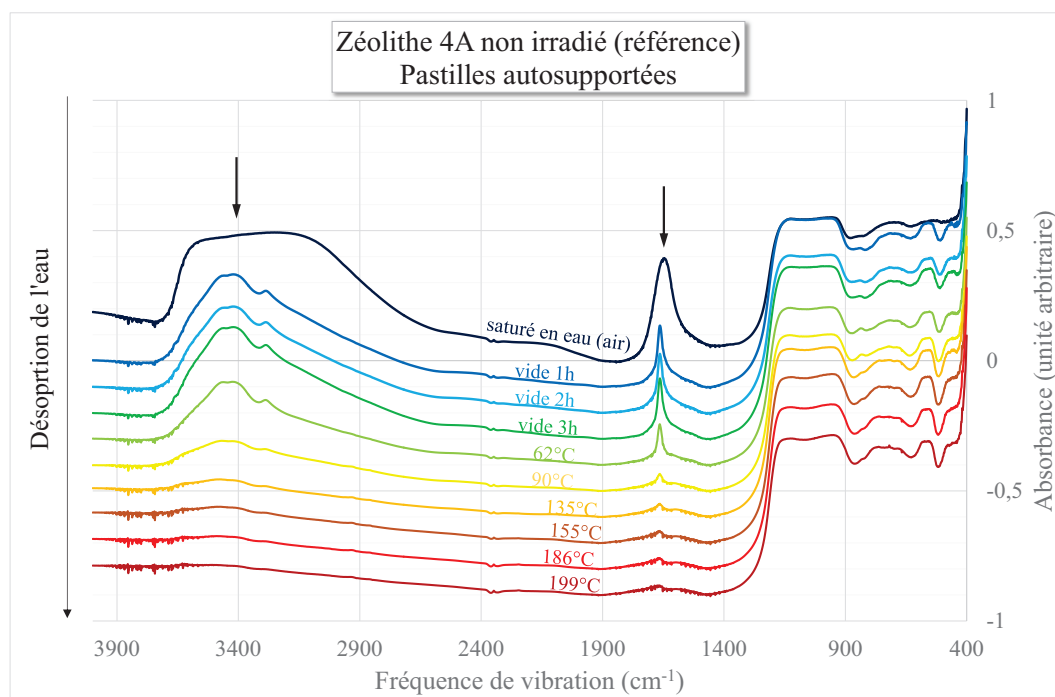


Figure I-8 : Suivi de la déshydratation d'un échantillon de zéolithe 4A témoin, non irradié, lors de son chauffage sous vide dynamique. Atténuation puis disparition de la bande large de vibration d'élongation des groupements hydroxyles dans la zone qui s'étend de 3000 à 3700 cm^{-1}

Nous avons d'abord suivi la déshydratation d'un échantillon de zéolithe 4A non irradié, grâce à plusieurs acquisitions en IRTF réalisées au cours de l'élévation de température (Figure I-8). La déshydratation a été suivie lors de la mise sous vide dynamique de la zéolithe, après une, deux et trois heures de pompage. L'échantillon a ensuite été chauffé, tout en maintenant le vide dynamique. Une acquisition a été réalisée à chacun des paliers de température atteint (température relevée à l'intérieur de l'enceinte d'analyse).

Dès la mise sous vide de l'échantillon, une atténuation de la bande large associée à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles est observée entre 3000 et 3700 cm^{-1} . La saturation du signal dans cette zone, observée pour l'échantillon saturé en eau, ne l'est plus après une heure de pompage. La bande attribuée à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles est alors subdivisée en trois sous-bandes localisées à 3280, 3400 et 3480 cm^{-1} .

Une déconvolution de la bande large des hydroxyles associée à de l'eau adsorbée est relevée dans la bibliographie et met en évidence trois bandes de vibration [15], [16]. Elles sont attribuées aux différents types d'eau zéolitique. La subdivision de cette bande est imputée à une organisation et une interaction zéolithe/eau (ou eau/eau) différente.

Les longueurs d'onde de vibration relevées pour l'eau adsorbée dans les zéolithes 4A sont de 3290, 3470 et 3590 cm^{-1} [15]. Dans une zéolithe A contenant des ions calcium et des ions sodium, les bandes de vibrations de l'eau sont localisées à des longueurs d'onde comprises dans les encadrements suivants : 3495-3510, 3552-3565 et 3603-3611 cm^{-1} [16]. La bande que nous obtenons à 3280 cm^{-1} peut être rapprochée de la bande de vibration relevée à 3290 cm^{-1} dans les zéolithes 4A [15]. Une seconde bande de vibration, parmi les trois que nous avons observées, est comparable aux résultats disponibles dans la bibliographie : il s'agit de la bande mise en évidence à 3480 cm^{-1} . La longueur d'onde de cette bande est proche de celle mesurée dans les zéolithes 4A à 3470 cm^{-1} [15], qui apparaît vraisemblablement entre 3495 et 3510 cm^{-1} dans les zéolithes partiellement échangées avec des cations calcium [16]. La longueur d'onde de la dernière bande associée à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles, détectée à 3400 cm^{-1} , ne permet pas de la rapprocher d'une bande de vibration déjà observée dans les zéolithes A. Elle est située à une fréquence similaire à la bande attribuée à la vibration d'élongation des silanols vicinaux impliqués dans une liaison hydrogène, révélée après intrusion d'eau dans les silicalites-1 [14]. Néanmoins, sa disparition progressive lors de nos acquisitions, dès les premières heures de pompage, puis lorsque la température augmente et sa réapparition lors de l'adsorption d'eau, appuient plutôt une attribution à de l'eau adsorbée.

L'intensité de la bande d'élongation des groupements hydroxyles que nous observons, divisée en trois bandes, diminue lorsque la déshydratation progresse. Elle disparaît lorsque l'échantillon de zéolithe est chauffé à 199°C.

Par ailleurs, un autre pic est largement affecté par la déshydratation des échantillons. Il s'agit du pic observé à 1650 cm^{-1} , attribué à la vibration de déformation angulaire des molécules H-O-H [15],[17]. Il disparaît presque totalement lorsque la température de 199°C est atteinte.

La disparition de la bande large située à 3400 cm^{-1} et du pic situé à 1650 cm^{-1} montrent que notre protocole expérimental permet de déshydrater complètement la zéolithe 4A. L'élimination de l'eau est favorisée par le conditionnement de nos échantillons en pastilles extrêmement fines (laissant passer le faisceau infrarouge du spectroscope), expliquant qu'une température de 200°C appliquée sous vide dynamique pendant quelques heures suffit. Il n'apparaît pas, après déshydratation de la zéolithe, de pics qui puissent être attribués à des groupements fonctionnels ponctuels formés lors de la synthèse des zéolithes.

Un protocole expérimental similaire a été appliqué à l'échantillon de zéolithe irradiée sélectionné (irradiée à un taux de chargement de $7,1\%$ par la source de ^{137}Cs). Les spectres infrarouges obtenus, après la mise sous vide dynamique d'abord, puis l'élévation de température ensuite, sont reportés sur la Figure I-9. Il n'apparaît pas davantage de groupements fonctionnels particuliers, que dans le cas de la zéolithe témoin non irradiée.

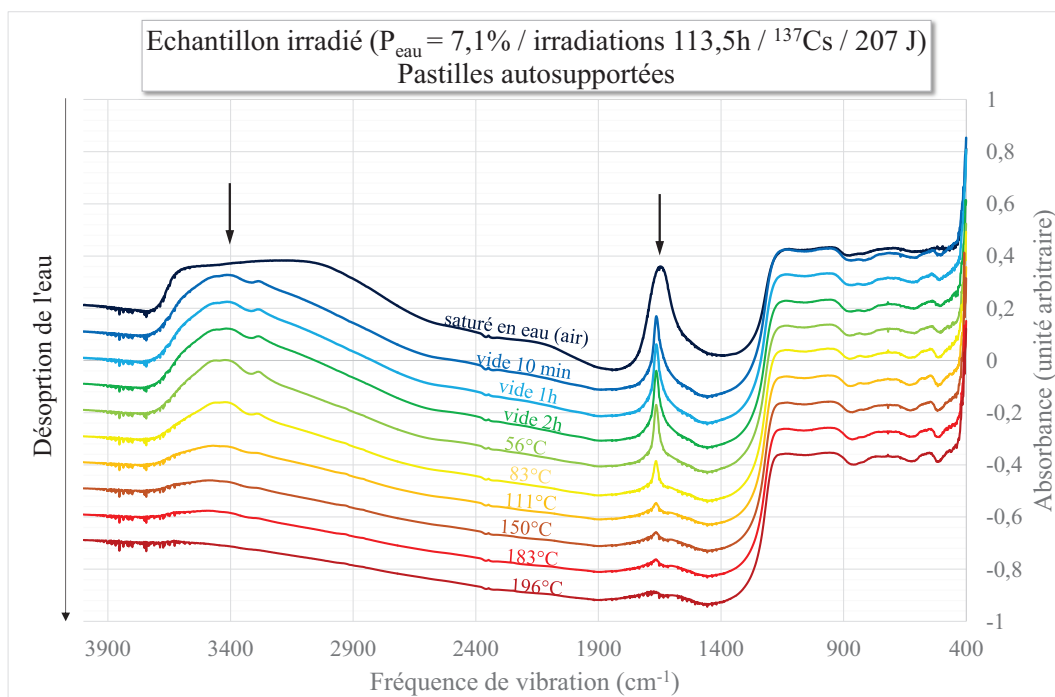


Figure I-9 : Suivi de la déshydratation d'un échantillon de zéolithe 4A irradié (^{137}Cs , 207 J , $1,8\text{ J.h}^{-1}$) à un taux de chargement en eau de $7,1\%$, lors de son chauffage sous vide dynamique. Atténuation puis disparition de la bande large de vibration d'élongation des hydroxyles dans la zone qui s'étend de 3000 à 3700 cm^{-1}

L'énergie de dissociation des liaisons Si-O des groupements silanols étant de plusieurs centaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, une recombinaison de groupements formés lors des irradiations, sous l'effet de la température, paraît peu probable à 200°C .

L'absence de pic au voisinage de 960 cm^{-1} , associés à la présence de groupements silanols, a par ailleurs été vérifiée, pour des échantillons conditionnés sous forme de poudre entre deux pastilles de KBr, dont la désorption a également été suivie. Ce conditionnement diminue l'intensité du signal et permet une interprétation des pics relevés dans la zone « empreinte », mais induit une sensibilité insuffisante pour une recherche de groupements fonctionnels minoritaires au-delà de 1250 cm^{-1} .

La caractérisation détaillée d'échantillons irradiés à des doses et débits de doses différents, confirme une excellente stabilité des zéolithes 4A vis-à-vis des irradiations. Leur structure cristalline mais aussi leurs propriétés d'adsorption de l'eau ne sont pas affectées par l'exposition aux irradiations externes et aucun groupement fonctionnel n'est significativement formé ou détruit par les irradiations. La sensibilité de l'ensemble des techniques expérimentales mises en œuvre est néanmoins limitée à la reproductibilité des analyses ou aux seuils de détection.

Nous avons choisi de compléter cette première étude par une analyse en SAP temps de vie, qui présente l'avantage d'utiliser une particule sonde, le positron, capable de se déplacer librement à l'intérieur des volumes libres de la zéolithe 4A. De plus, la SAP est sensible à l'occupation de ces volumes et pourra apporter des informations sur la localisation de l'eau, plus généralement déduites de mesures indirectes.

II. Mise en œuvre de la SAP : étude de l'occupation des volumes libres

De nombreuses études de porosité sont fondées sur la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET) et utilisent l'adsorption-désorption de gaz [18]. Cette méthode est néanmoins limitée à des volumes interconnectés, dont le diamètre interne dépasse 2 nm. Par exemple, la porosité des zéolithes 4A ne peut pas être étudiée par adsorption de N_2 . En effet, la zéolithe se comporte comme un solide non poreux vis-à-vis de ce dernier [9].

Nous avons choisi d'utiliser la SAP (Spectroscopie d'Annihilation de Positrons), mettant en œuvre une particule sonde, le positron, qui accède facilement à tous les volumes microporeux des zéolithes 4A. La SAP regroupe trois techniques de caractérisation différentes qui s'appuient sur le comportement des positrons : la ACAR (Angular Correlation of Annihilation Radiation), la DBS (Doppler Broadening Spectroscopy) et la PALS (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy). Nous avons mis en œuvre les deux dernières.

L'intérêt de l'étude des zéolithes 4A en SAP est double. D'abord elle permet de compléter la caractérisation des zéolithes irradiées, par une analyse originale des volumes microporeux dans la zéolithe 4A et de leur remplissage progressif en eau. Sa localisation au sein de la structure est généralement déduite d'observations indirectes (chaleur d'adsorption, variations de masse...). L'analyse en SAP des échantillons de zéolithes, en particulier en PALS, permet une étude directe et in situ de l'adsorption hétérogène de l'eau dans les zéolithes.

2.1. Principe de la PALS et de la DBS

a. L'annihilation positron-électron

La PALS et la DBS se fondent sur l'analyse du comportement des positrons dans le matériau étudié. Lorsqu'un positron e^+ , antiparticule de l'électron, traverse la matière, il perd son énergie cinétique et se thermalise, avant de s'annihiler avec un électron rencontré dans le matériau étudié [19].

Différents modes d'annihilation positron-électron

Le mode d'annihilation le plus simple et le plus souvent présenté consiste en l'annihilation libre du positron avec l'électron. Un état lié transitoire appelé Positronium (Ps) peut toutefois être formé entre ces deux entités (Figure II-1).

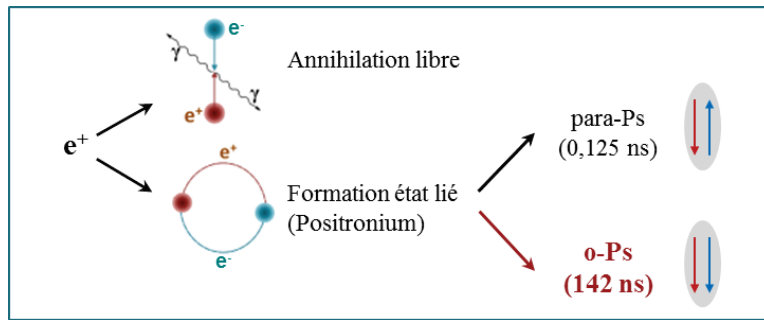


Figure II-1 : Les différents modes d'annihilation positron-électron, avec formation possible d'un état lié, le positronium, qui possède une configuration ortho et une configuration para

Le positronium existe dans deux configurations de spins : si les spins sont antiparallèles, on parle de para-Positronium (p-Ps, état singulet). Celui-ci, très peu stable, s'annihile dans le vide après un temps de vie intrinsèque de 0,125 ns. Si les spins de l'électron et du positron de l'état lié sont parallèles, on parle d'ortho-

Positronium (o-Ps, état triplet). La configuration de spins de l'o-Ps diminue alors la probabilité d'annihilation e^+/e^- par rapport au p-Ps. Il est donc plus stable que le p-Ps, avec un temps de vie dans le vide de 142 ns. Il peut s'annihiler avec un électron environnant plutôt qu'avec l'électron qui le compose, par effet dit « pick-off ». Sous l'effet des répulsions coulombiennes qu'il subit, l'o-Ps est localisé préférentiellement dans les puits de potentiels, c'est-à-dire dans les volumes libres du matériau.

La durée de vie de l'o-Ps, sa capacité à se piéger dans les cavités d'un matériau et à s'annihiler par effet pick-off en font une sonde performante pour l'étude des volumes microporeux. Son temps de vie, déterminé par PALS, fournit des informations sur la dimension des cavités dans lesquelles il s'annihile. Plus la probabilité de rencontre avec un électron environnant est importante, plus son temps de vie est réduit. En d'autres termes, le temps de vie de l'o-Ps est sensible à l'occupation des volumes libres par toutes les espèces susceptibles de fournir des électrons pour une annihilation par effet pick-off (molécules d'eau adsorbées ou défauts de structure sous forme de groupements fonctionnels).

Energie cinétique de l'électron dans le matériau sondé par le positron

En première approximation, l'annihilation positron-électron est décrite comme ayant lieu entre un électron au repos et un positron thermalisé. Ceux-ci totalisent alors une énergie de masse de 1022 keV et une énergie cinétique nulle. D'après les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, pour une annihilation via la formation de deux photons gammas, ceux-ci sont émis à 180° l'un de l'autre avec une énergie cinétique de 511 keV chacun.

En réalité, l'électron peut posséder une petite quantité de mouvement. Le positron et l'électron totalisent alors une énergie légèrement supérieure à 1022 keV, qui entraîne un élargissement de la raie d'annihilation autour de 511 keV. Le moment cinétique caractérisant l'électron est différent suivant la couche électronique à laquelle il appartient, qu'il s'agisse d'un électron de cœur ou d'un électron d'une couche de valence [18].

Le pic détecté à une énergie de 511 keV, en apparence mono-énergétique, est la résultante du produit de convolution de plusieurs fonctions. Les électrons de valence, qui possèdent un faible moment

cinétique, seront à l'origine d'une gaussienne centrée à 511 keV, caractérisée par une faible dispersion énergétique. Les électrons de cœur possèdent un moment cinétique plus important. Ils seront à l'origine d'une gaussienne toujours centrée à 511 keV mais caractérisée par une largeur à mi-hauteur plus élevée. L'adsorption d'eau dans les zéolithes peut modifier la proportion d'annihilations avec les électrons de cœur ou avec les électrons de valence et peut être mise en évidence par DBS, technique qui s'intéresse à l'élargissement du pic associé à l'annihilation positron-électron. De même, des modifications consécutives aux irradiations sont susceptibles de modifier la dispersion en énergie du pic d'annihilation à 511 keV.

b. La PALS (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy)

Nous utilisons une source de ^{22}Na qui se désintègre spontanément en émettant un positron et un atome excité de ^{22}Ne . Ce dernier se désexcite quasi simultanément, en émettant un photon qui possède une énergie caractéristique connue de 1274 keV (Figure II-2). Ces photons sont détectables et différenciables des photons émis lors de l'annihilation positron-électron, caractérisés quant à eux par une énergie de 511 keV.

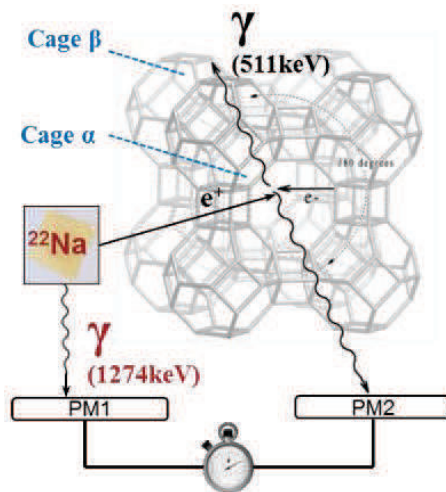


Figure II-2 : Schéma de principe de la SAP temps de vie appliquée aux zéolithes A

La détection du photon possédant une énergie de 1274 keV permet de dater l'émission du positron. Ces photons sont appelés photons « start ». La détection d'un photon possédant une énergie de 511 keV, appelé photon « stop » permet de dater l'annihilation du positron, quel que soit son mode. La PALS consiste à mesurer le temps écoulé entre les deux, correspondant au temps de vie du positron dans le matériau. En particulier, nous nous intéressons au temps de vie de l'o-Ps, lié à la porosité des échantillons de zéolithes et à leurs propriétés d'adsorption.

Le montage utilisé pour réaliser les acquisitions par PALS est représenté sur la Figure II-3 et apparaît sur la Figure II-7, c et d (page 139). Il est composé de deux chaînes de détection, comprenant chacune un ensemble scintillateur/photomultiplicateur et un discriminateur permettant de sélectionner les photons détectés en fonction de leur énergie.

Un module de délai permet de retarder le signal « stop » (annihilation du positron) par rapport au signal « start » (émission du positron). Le temps qui s'écoule entre chaque émission de positron et chaque annihilation est alors mesurable et traduit en amplitude par le « TAC » (Time-Amplitude Converter). Le MCA (Multi-Canal Analyser) enregistre un nombre de coups par canal, correspondant

chacun à un intervalle d'amplitude, c'est-à-dire de temps. Le spectre correspond à la visualisation du nombre de coups enregistrés en fonction du temps de vie nécessaire à l'annihilation entre un électron et un positron (Figure II-4).

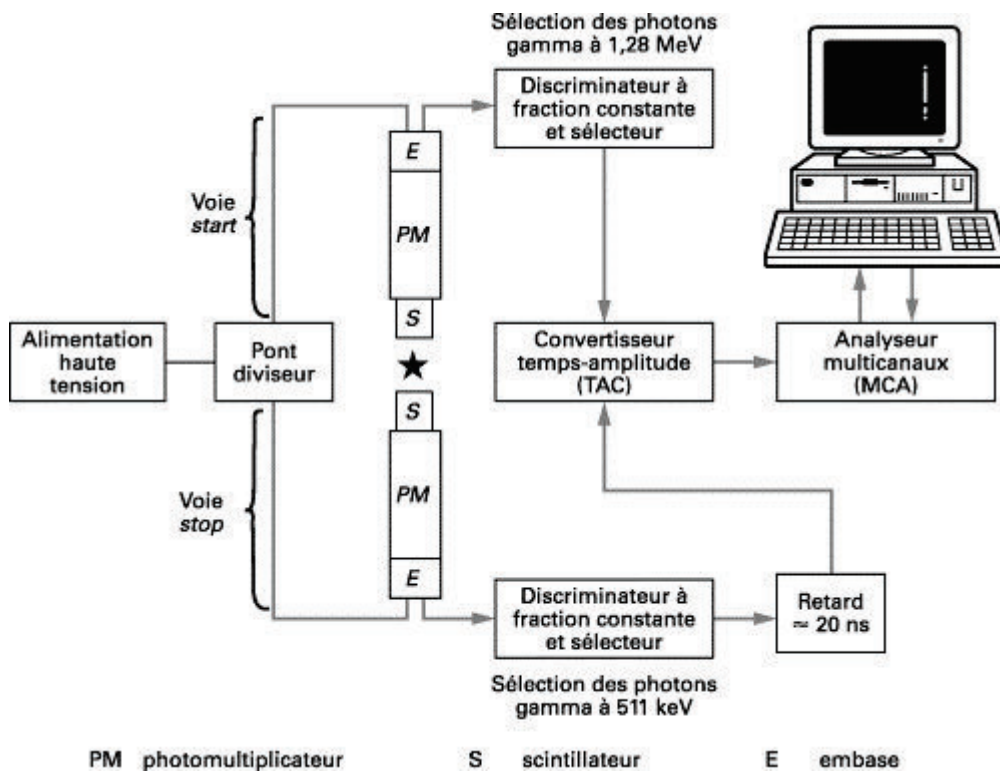


Figure II-3 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour réaliser les acquisitions en SAP temps de vie [19]

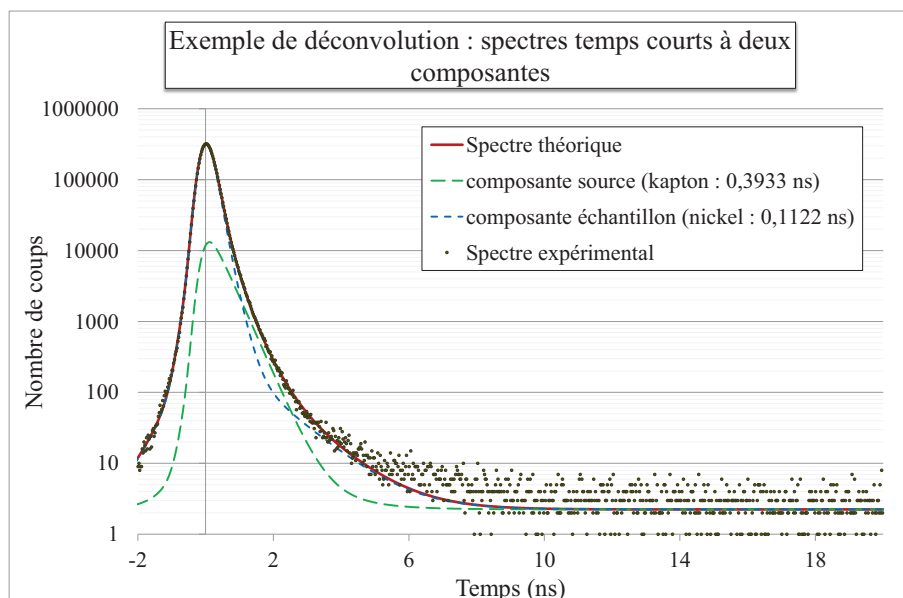


Figure II-4 : Exemple de spectre déconvolué, en deux composantes, l'une correspondant au kapton qui enveloppe la source de positron (une goutte de ^{22}Na), l'autre à l'annihilation positron-électron dans un échantillon de référence (une pastille de nickel)

Pour une cavité de dimension donnée, la diminution du nombre d'o-Ps au cours du temps suit une loi de décroissance exponentielle associée à un temps caractéristique. Les spectres PALS sont composés des décroissances exponentielles correspondant aux différents volumes libres à l'intérieur desquels l'o-Ps se piège et s'annihile (Figure II-4).

Ces fonctions sont convoluées avec la fonction de résolution liée au dispositif expérimental. Il est nécessaire de déconvoluer les spectres expérimentaux pour extraire les temps de vie caractéristiques associés à chaque acquisition pour chaque échantillon. Le travail de déconvolution consiste à optimiser différents paramètres (composantes temps de vie et leurs poids statistiques, fonction de résolution, bruit de fond...) en vue de faire correspondre le spectre résultant de ces composantes optimisées avec le spectre expérimental (Figure II-4).

L'évolution des temps de vie apporte des informations qualitatives sur la porosité des zéolithes 4A dont les volumes libres varient au cours du remplissage en eau. Il existe plusieurs modèles liant le temps de vie de l'ortho-positronium à la dimension de la cavité dans laquelle il s'annihile [20]. Nous avons utilisé le modèle empirique de Tao et Eldrup [21], [22] (Figure II-5) adapté aux volumes sphériques, préconisé pour l'étude des cages α et β , qui ont la forme d'octaèdres tronqués. Le lien entre le temps de vie mesuré pour l'o-Ps et le rayon de la cavité dans laquelle il s'annihile est donné par la relation (valable pour des rayons allant de 0,12 à 0,6 nm) :

$$\lambda_{(r)} = \frac{1}{\tau_{(r)}} = \frac{1}{4} \times \left(\frac{1}{\tau_p} + \frac{1}{\tau_o} \right) \times \left[1 - \frac{r-\Delta R}{r} + \frac{1}{2\pi} \times \sin \left(\frac{2\pi \times (r-\Delta R)}{r} \right) \right] \quad (8)$$

Avec

$\tau_{(r)}$ et $\lambda_{(r)}$: le temps de vie (en ns) et son inverse, associés au rayon r

r : le rayon de la cavité dans laquelle l'o-Ps s'annihile (en nm)

τ_p : temps de vie caractéristique du p-Ps dans le vide (0,125 ns)

τ_o : temps de vie caractéristique de l'o-Ps dans le vide (142 ns)

ΔR : épaisseur empirique du nuage électronique autour des sites d'annihilation de l'o-Ps (0,166 nm [18])

Ce modèle sphérique permet de calculer le rayon de cavité d'après le temps de vie de l'o-Ps qui est mesuré dans un matériau (Figure II-5). D'après ce modèle, dans les zéolithes 4A, le temps de vie de l'o-Ps dans les cages α est de 7,3 ns au maximum. Il est de 2,5 ns au maximum dans les cages β . Ces deux temps de référence peuvent être significativement réduits si les cavités sont occupées par des molécules adsorbées.

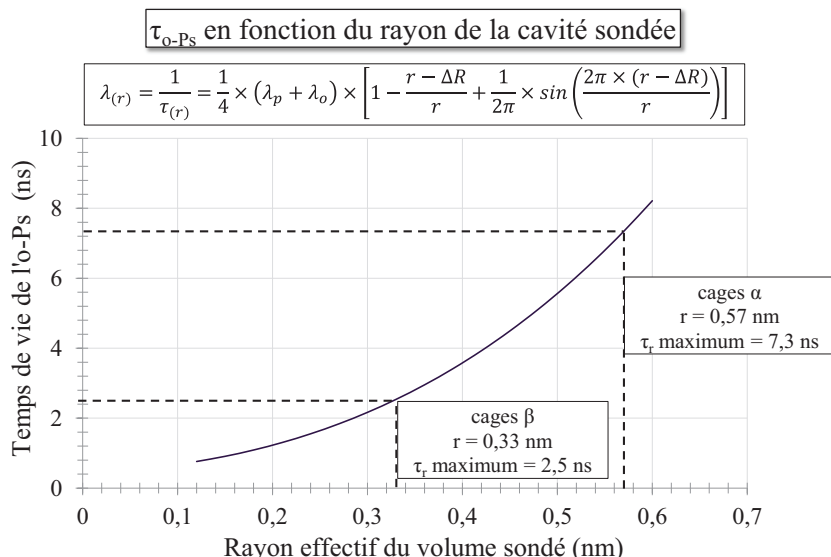


Figure II-5 : Temps de vie de l'o-Ps en fonction du rayon de la cavité dans laquelle il s'annihile selon le modèle sphérique empirique de Tao et Eldrup (d'après [21], [22])

c. La DBS (Doppler Broadening Spectroscopy)

Pour la PALS, il n'est pas nécessaire de disposer d'une importante résolution en énergie. Les discriminateurs filtrent les photons gamma dont l'énergie se situe dans la fenêtre fixée par les discriminateurs (autour de 1274 keV et de 511 keV). Les photons agissent uniquement comme déclencheurs. En revanche la DBS exige une mesure précise de l'énergie des photons qui sont détectés. Aussi, nous utilisons, plutôt que des scintillateurs BaF₂, un détecteur germanium hyper-pur qui permet d'obtenir une bonne résolution du pic à 511 keV (Figure II-6). En effet, il possède une résolution mesurée de 1,61 keV pour des photons qui possèdent une énergie de 1,33 MeV (⁶⁰Co). La résolution est de 0,63 keV pour des photons possédant une énergie de 122 keV (⁵⁷Co). Son efficacité de comptage, mesurée avec le ⁶⁰Co est de 18%.

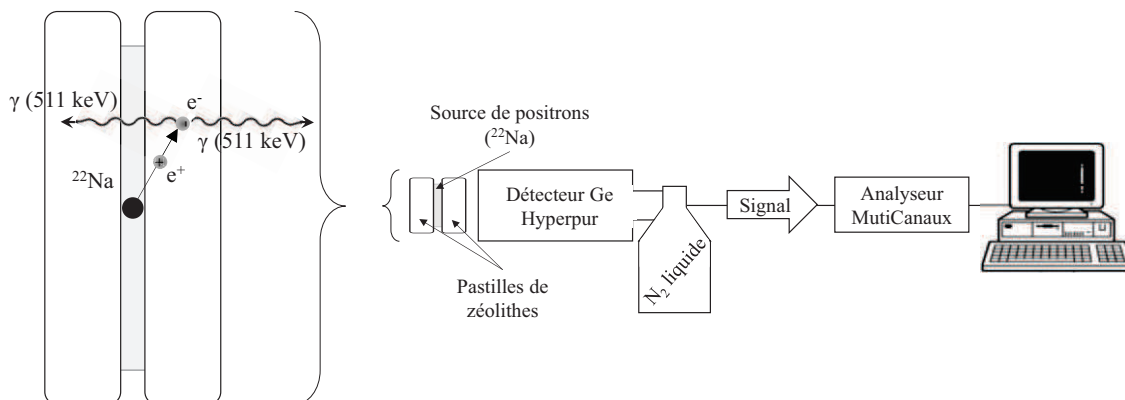


Figure II-6 : Dispositif expérimental utilisé pour la Spectroscopie d'Elargissement Doppler (d'après [18])

Les spectres DBS sont préférentiellement traités et interprétés en utilisant deux paramètres : S et W. Suivant la proportion d'annihilations avec les électrons de cœur ou les électrons de valence, la forme de la gaussienne résultante varie. S et W, traduisent le nombre de coups respectivement enregistrés au centre de la raie (S pour « Shape ») et dans les parties latérales de la raie (W pour « Wings »). Le suivi de ces deux paramètres est couramment utilisé pour comparer deux raies Doppler, obtenues avec des échantillons différents.

$$S = \frac{\text{Aire}_{\text{partie centrale de la raie Doppler}}}{\text{Aire}_{\text{totale de la raie Doppler}}} \quad (9)$$

$$W = \frac{\text{Aire}_{\text{parties latérales de la raie Doppler}}}{\text{Aire}_{\text{totale de la raie Doppler}}} \quad (10)$$

Si les paramètres S et W sont couramment utilisés, les limites appliquées pour leur calcul ne sont généralement pas citées dans la bibliographie. Par convention, elles sont choisies de manière à ce que S soit de l'ordre de 0,5 et W de l'ordre de 0,25 [18]. Un troisième paramètre est introduit, traduisant le rapport entre S et W, qui est très sensible à la variation de la forme d'un pic normalisé, puisqu'une augmentation de S entraîne une diminution de W et réciproquement :

$$R = \frac{S}{W} \quad (11)$$

La contribution du bruit de fond doit être minimisée au maximum pour chaque acquisition, en particulier pour le calcul de W, qui nécessite l'intégration des pics dans deux zones où le rapport du signal sur le bruit de fond est faible.

2.2. Maîtrise du taux de chargement en eau avant et en cours d'acquisition

a. Echantillons sélectionnés

Nous avons suivi la réhydratation de zéolithes 4A, par PALS et par DBS. La durée minimale des acquisitions en PALS pour obtenir une statistique suffisante (environ 48 heures par acquisition pour enregistrer deux millions de coups) limite le nombre d'échantillons qui peuvent être caractérisés. Cinq échantillons irradiés ont été sélectionnés parmi ceux exposés aux irradiations externes, dans les conditions décrites dans le second chapitre. Puisque nous avons observé, dans tous les cas, un dégagement de dihydrogène linéaire lorsque les volumes microporeux sont saturés en eau, la priorité a été donnée aux échantillons partiellement hydratés au moment des irradiations. Nous avons par ailleurs souhaité suivre la réhydratation de zéolithes 4A irradiées à fort débit de dose (électrons accélérés de 10 MeV - 16,1 kGy.min⁻¹) ainsi qu'à plus faible débit de dose (gamma de 662 keV – 5,4 Gy.min⁻¹). Les maxima observés lors du suivi du dégagement de dihydrogène et la dose totale déposée sont d'autres critères qui ont guidé ce choix. Le Tableau II-1 rappelle et complète les informations relatives aux conditions d'irradiations des zéolithes étudiées en PALS et en DBS. Les doses présentées ont été optimisées par simulation à l'aide du code de calcul MCNPX [23].

Désignation de l'échantillon :	$H_{\text{irradiations}}$ (%)	Source Irrad.	Débit de dose	Dose totale déposée (kGy)	$G_{H_2 \text{ eau}}$ ($\mu\text{mol.J}^{-1}$)	$G_{H_2 \text{ système}}$ ($\mu\text{mol.J}^{-1}$)
Témoin non irradié						
4% - gamma – 190 kGy	4,1	^{137}Cs	5,4 Gy.min ⁻¹	187,6	0,175	0,0106
7% - gamma – 80 kGy	7,1	^{137}Cs	5,4 Gy.min ⁻¹	81,9	0,167	0,0172
13% - gamma – 110 kGy	13,0	^{137}Cs	5,4 Gy.min ⁻¹	108,3	0,125	0,0217
7% - électrons – 810 kGy	7,1	LINAC	16,1 kGy.min ⁻¹	814,8	0,566	0,0459
13% - électrons – 870 kGy	13,0	LINAC	16,1 kGy.min ⁻¹	868,1	0,341	0,0469

Tableau II-1 : Conditions d'irradiations des échantillons étudiés en SAP (PALS et DBS), avec respectivement, la désignation adoptée pour chaque échantillon, le taux de chargement au moment de l'exposition aux rayonnements ($H_{\text{irradiations}}$), la source de rayonnements externes et le débit de dose expérimental mesuré par dosimétrie de Fricke, la dose totale déposée (optimisée par simulation) et le rendement de dégagement de H_2 calculé par rapport à l'énergie déposée dans l'eau ou dans le système.

b. Conditionnement des zéolithes

Les zéolithes 4A nous sont fournies, puis sont exposées aux irradiations externes ainsi qu'aux irradiations *in-situ*, sous forme de billes. Pour pouvoir disposer notre source de positrons (une goutte de ^{22}Na piégée entre deux feuilles de kapton collées) entre deux épaisseurs d'échantillons, les zéolithes sont conditionnées sous forme de pastilles. A l'issue d'une étude préliminaire, nous avons choisi, pour améliorer les propriétés mécaniques des pastilles, d'appliquer une pression de 6 tonnes aux zéolithes préalablement réduites en poudre. Ainsi l'intégrité des échantillons est conservée tout au long des acquisitions.

Les pastilles de zéolithes sont ensuite exposées à la vapeur d'eau ambiante jusqu'à la stabilisation de leur masse, indiquant qu'elles sont saturées. Connaissant leur taux de chargement à saturation (indication du fournisseur : 19,6 %), la masse d'eau et la masse de zéolithes sèches initiales sont calculées. Les pastilles sont ensuite activées dans un compartiment en verre qui peut être fermé hermétiquement. Elles sont déshydratées par chauffage à 400°C, sous vide secondaire, durant un temps minimum de 12h (Figure II-7 a). Cette étape est réalisée grâce à un banc manométrique similaire à celui qui est utilisé pour le conditionnement des zéolithes avant de les irradier. Un relevé de masse après l'activation permet de vérifier que toute l'eau adsorbée a bien été éliminée. A l'issue de la déshydratation, le compartiment des zéolites est isolé pour être déconnecté du banc et transféré en boîte à gants (Figure II-7 b). L'atmosphère initiale de la boîte à gants, constituée d'air ambiant, est remplacée par de l'azote sec. Cette étape est destinée à éliminer les traces de vapeur d'eau. Ainsi, l'adsorption d'eau est évitée lors de l'ouverture du compartiment contenant les zéolithes pour intercaler la source de positrons. Lorsque l'hygrométrie de la boîte est inférieure à 1%, les zéolithes sont disposées de part et d'autre de la source de ^{22}Na . L'ensemble est conditionné dans un porte-échantillon étanche (Figure

II-7 c) qui est disposé entre les deux photomultiplicateurs du montage PALS ou sur le détecteur de Germanium hyper-pur du montage DBS.

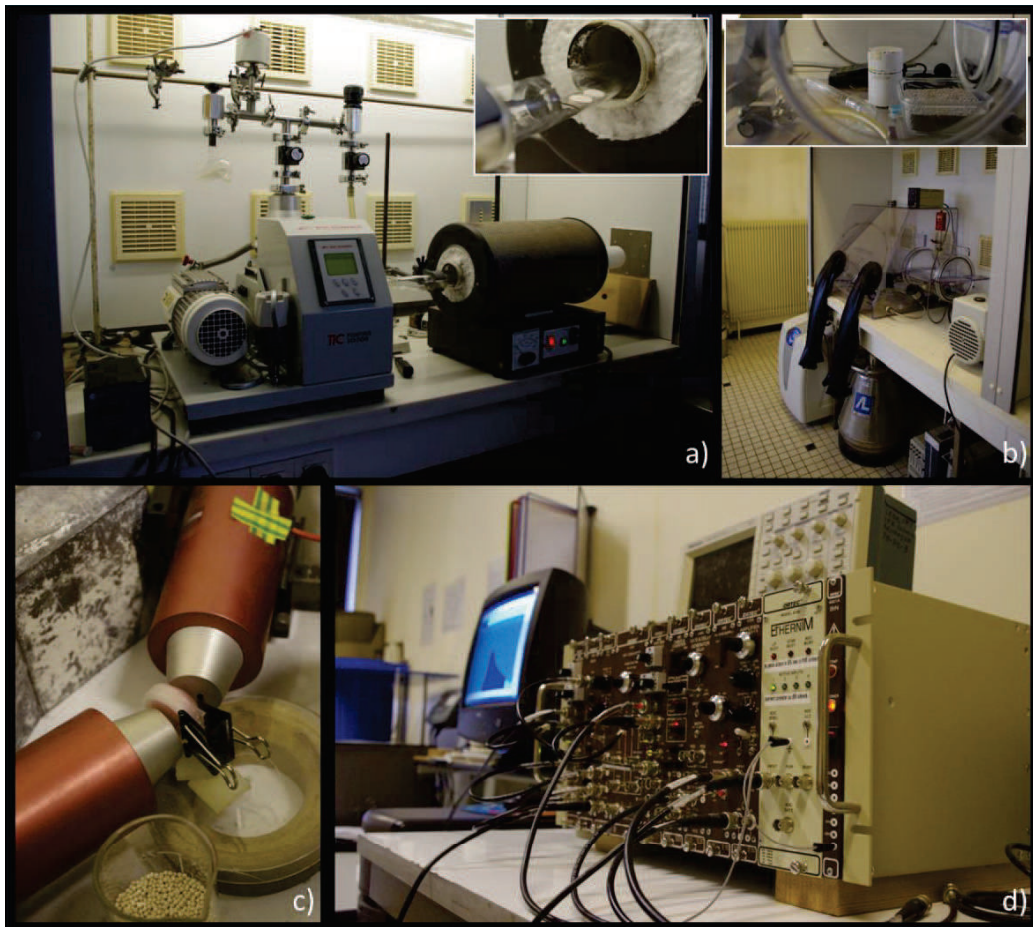


Figure II-7 : Photographies des différents dispositifs expérimentaux utilisés pour le conditionnement et la caractérisation en PALS des échantillons de zéolithes 4A. a) Banc manométrique : activation des zéolithes par chauffage sous vide dynamique, b) Boîte à gants placée sous atmosphère d'azote : conditionnement des échantillons avec la source de ^{22}Na , c) Porte-échantillon, disposé entre les deux photomultiplicateurs : détection des photons issus de l'annihilation positron-électrons, d) Montage PALS

Après activation et conditionnement de chaque échantillon de zéolithe, un relevé de masse utilisé comme référence pour l'échantillon sec est réalisé. Le taux de chargement durant les acquisitions est suivi et contrôlé grâce à une pesée avant et après chaque acquisition en PALS ou en DBS. Ces relevés permettent en particulier de surveiller la variation du taux de chargement durant les acquisitions qui nécessitent 1h en DBS mais plus de 48h en PALS. Entre deux acquisitions à deux taux de chargement différents, le porte-échantillon est ouvert pour exposer les zéolithes à la vapeur d'eau ambiante jusqu'à atteindre le taux de chargement supérieur préalablement fixé. Huit taux de chargement sont étudiés pour chaque échantillon. Un conditionnement supplémentaire est réalisé, obtenu en déposant directement une ou deux gouttes d'eau distillée à la surface des zéolithes à l'aide d'une pipette Pasteur. Cet état d'hydratation n'est pas quantifié en pourcentage mais désigné par le terme « noyé ».

Les taux de chargement calculés à partir des masses relevées en début et en fin d'acquisition sont reportés sur la Figure II-8 pour la DBS et sur les Figure II-9 et Figure II-10 pour la PALS.

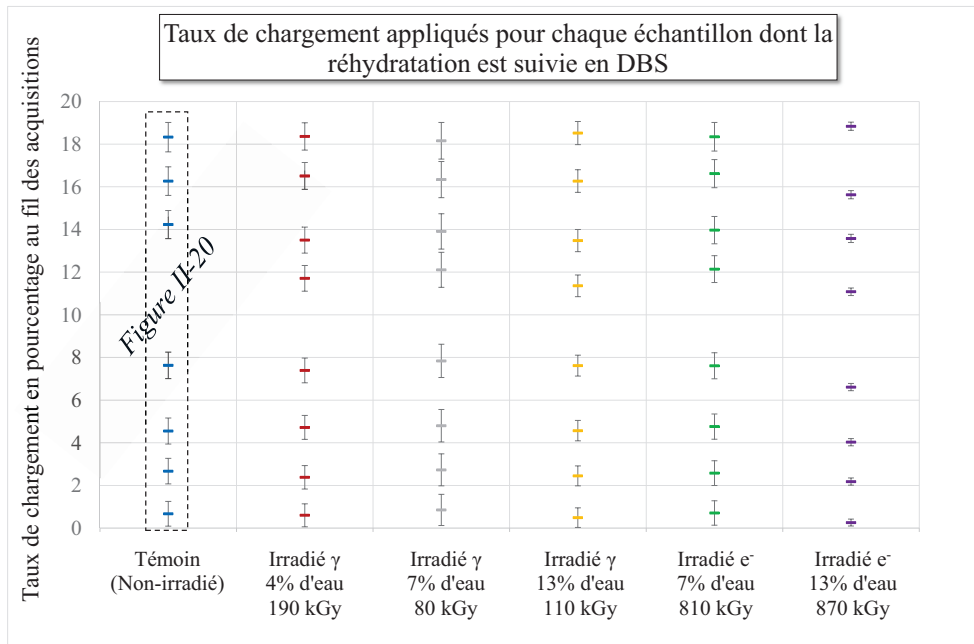


Figure II-8 : Taux de chargement calculés à partir des masses relevées pour chaque échantillon de zéolithe, en début et en fin des acquisitions en DBS (un point correspond à une acquisition)

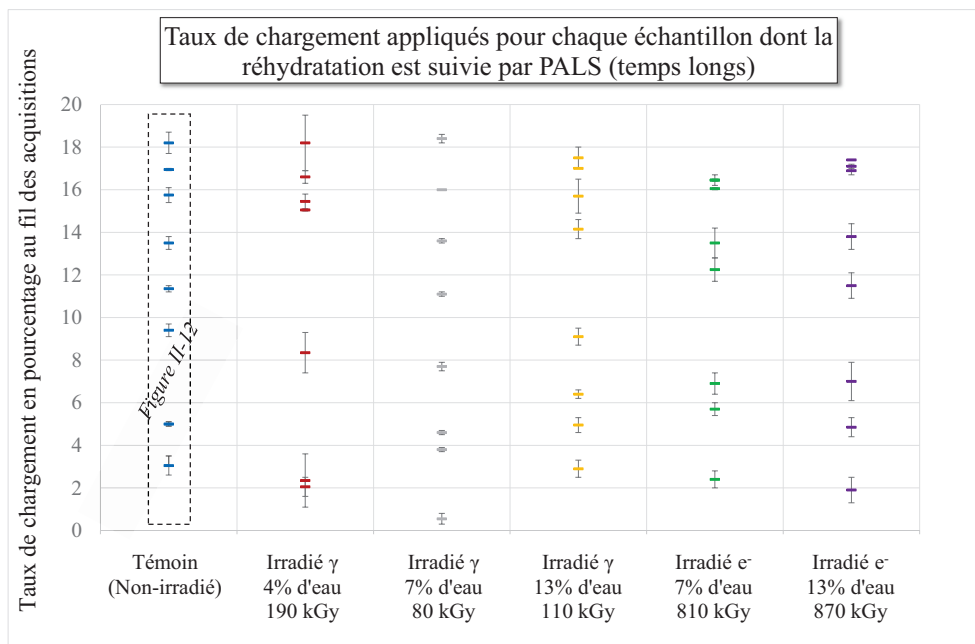


Figure II-9 : Taux de chargement calculés à partir des masses relevées pour chaque échantillon de zéolithe, en début et en fin des acquisitions en PALS. Un point correspond à une acquisition. (acquisitions sur des fenêtres permettant d'extraire le temps long, attribué aux grands volumes, tels que les joints de grains)

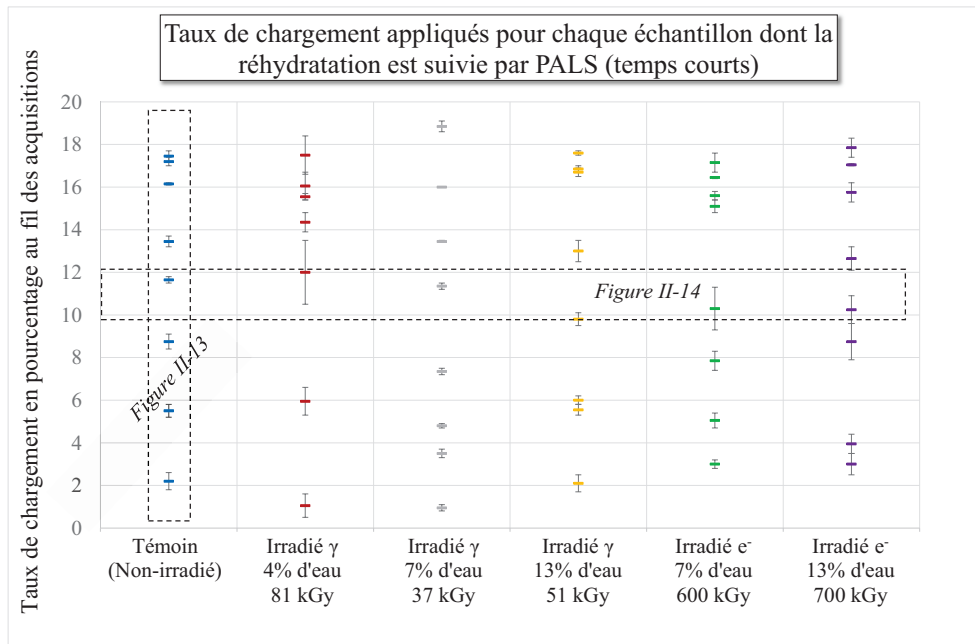


Figure II-10 : Taux de chargement calculés à partir des masses relevées pour chaque échantillon de zéolithe, en début et en fin des acquisitions en PALS. Un point correspond à une acquisition. (acquisitions sur des fenêtres permettant d'extraire les temps courts)

Les résultats sont analysés de deux manières. Une analyse « verticale » représentée sur les figures II-8, II-9 et II-10 correspond à un suivi de la réhydratation. Une analyse « horizontale » représentée sur ces mêmes figures correspond à une étude, à taux de chargement identique, de l'influence des irradiations sur le comportement du positron dans les zéolithes. Pour chaque échantillon et chaque taux de chargement une acquisition est réalisée en DBS, deux acquisitions sont réalisées en PALS.

2.3. La PALS appliquée aux zéolithes 4A

a. Fenêtres d'acquisition et méthode de déconvolution

Extraction des temps longs et des temps courts par déconvolution

L'étendue en temps du spectre ainsi que le nombre de canaux sur lesquels il est réparti sont fixés par l'opérateur. Le temps de vie maximal de l'o-Ps est de 142 ns (temps de vie caractéristique dans le vide). Le nombre d'o-Ps décroît de manière exponentielle : après dix temps de vie, les coups attribuables à l'annihilation de l'o-Ps seront donc négligeables devant le bruit de fond. Une fenêtre de 2000 ns permet de distinguer aisément les coups qui sont associés à une annihilation positron-électron, des coups associés au bruit de fond, relevés au-delà de 1420 ns. En revanche, une telle fenêtre ne permet pas d'extraire avec précision les temps de vie les plus courts, dont les fonctions seront réparties sur un nombre de canaux limité (Figure II-11).

Nous avons réalisé pour chaque échantillon, à chaque taux de chargement, deux acquisitions en utilisant des fenêtres temporelles différentes, réparties sur un nombre de canaux identique (Figure II-11). Les acquisitions dites « en temps longs » (fenêtre de 2000 ns), permettent d'estimer le bruit de fond et de rechercher les éventuelles composantes longues, correspondant à l'annihilation de l'o-Ps dans les plus grands volumes libres, tels que les joints de grains. L'extraction des temps courts est réalisée pour l'acquisition complémentaire avec une fenêtre plus courte (100 ns).

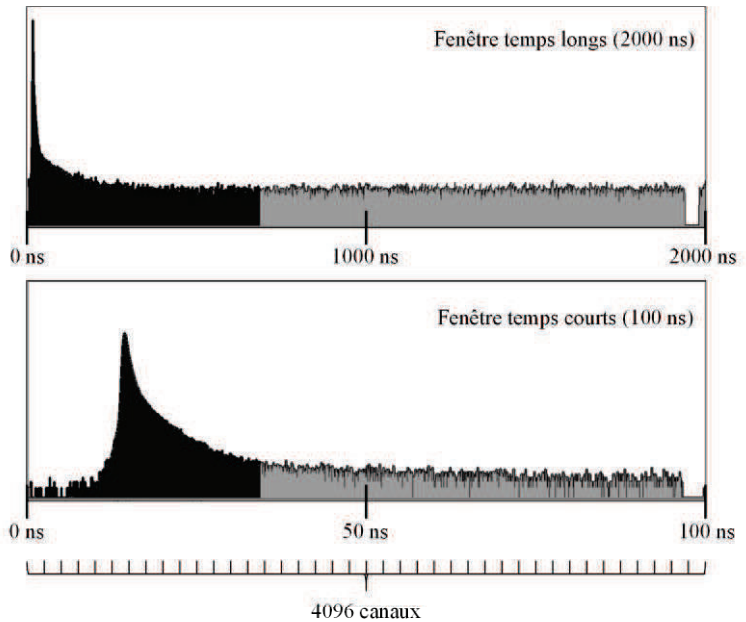


Figure II-11 : Visualisation de deux acquisitions complémentaires temps longs en haut (2000ns) et temps courts en bas (100 ns) pour un même échantillon, toutes deux réparties sur 4096 canaux de comptage

Pour chacune des deux fenêtres d'acquisition utilisée, il est nécessaire de déterminer la sensibilité temporelle ainsi que la résolution instrumentale. La sensibilité temporelle lie le nombre de canaux (abscisse de la fenêtre d'acquisition) et le temps. Elle est déterminée expérimentalement en utilisant une source de ^{60}Co , choisie parce qu'elle émet quasi simultanément deux photons gamma. Le pic caractéristique résultant d'une acquisition avec cette source, est translaté grâce à un module qui permet d'ajouter un délai connu entre la transmission du signal « start » et du signal « stop ». La sensibilité temporelle correspond au rapport entre le délai ajouté (en nanosecondes) et le déplacement du pic (en canaux). Nous obtenons une sensibilité temporelle de $484,2 \text{ ps.canal}^{-1}$ lorsque la fenêtre dite « temps long » est utilisée. Pour les acquisitions réalisées avec la fenêtre dite « temps courts », la sensibilité temporelle est de $24,4 \text{ ps.canal}^{-1}$.

Ces deux valeurs sont immédiatement réutilisées pour estimer la résolution instrumentale. Ce terme désigne l'élargissement, induit par le dispositif expérimental, du pic résultant des décroissances exponentielles des positrons et des positroniums. La résolution se présente sous la forme d'une fonction, composée d'une ou plusieurs gaussiennes. Elle est d'abord estimée en utilisant la source de ^{60}Co , qui émet deux photons à des énergies de 1,17 et 1,33 MeV avec un intervalle de temps de 0,7 ps. L'émission de ces deux photons est considérée comme instantanée. La largeur à mi-hauteur du spectre temps de vie du ^{60}Co permet d'estimer la résolution, qui est ensuite affinée lors des déconvolutions. La largeur à mi-hauteur des spectres PALS réalisés avec le ^{60}Co est respectivement de 0,73 et 9,46 canaux pour les spectres « temps longs » et « temps courts ». La résolution en nanosecondes, estimée en utilisant la sensibilité temporelle déterminée au préalable, est de 353 ps pour les spectres dits « temps longs » et de

231 ps pour les spectres dits « temps courts ». Ces valeurs sont utilisées comme point de départ pour le travail de déconvolution au cours duquel elles sont optimisées.

Protocole de déconvolution

La déconvolution des spectres PALS consiste à reconstruire le spectre expérimental avec un spectre théorique composé des temps de vie que l'on extrait et que l'on optimise. Cette tâche est réalisée avec l'assistance informatique d'un logiciel de déconvolution : LT9 [24], [25]. Outre les temps de vie (leur nombre, leur valeur et leur poids statistique) d'autres paramètres tels que la résolution, le nombre de coups attribués au bruit de fond, la localisation du maximum, doivent être optimisés. Le logiciel LT9 permet de fixer certains paramètres pendant que d'autres sont optimisés.

La correspondance entre le spectre expérimental et le spectre théorique reconstitué est donnée par la variance. Celle-ci est calculée en utilisant la méthode des moindres carrés. Pour chaque spectre, nous cherchons donc à nous approcher au plus près de la valeur 1, en fixant et en libérant alternativement et judicieusement les paramètres qui caractérisent le spectre théorique. L'extraction des composantes est également réalisée en veillant à ce que ces paramètres soient cohérents avec l'allure du spectre en fin d'acquisition.

La déconvolution, pour tous les taux de chargement et pour chacun des échantillons, est effectuée en suivant un protocole identique. De cette manière, les incertitudes qui peuvent être introduites lors de l'extraction des temps de vie constitueront des erreurs systématiques, qui ne gêneront pas la comparaison des résultats. Ce protocole peut être résumé par les étapes citées ci-après.

1 – Détermination de la composante source : un spectre d'étalonnage, réalisé avec du nickel recuit, est déconvolué. Le temps d'annihilation positron-électron dans le nickel est connu : il est de 0,112 ns [26]. Il est donc fixé. Un second temps de vie est extrait. Il correspond à l'annihilation positron-électron dans le kapton qui enveloppe la source de ^{22}Na . Il est de 0,3972 ns et est en bon accord avec les valeurs rencontrées dans la bibliographie pour ce type de films polymères [27]. Cette composante source est réinjectée et fixée lors de la déconvolution des spectres réalisés pour les zéolithes.

2 – Extraction du temps long : les temps longs sont extraits des acquisitions réalisées avec une fenêtre de 2000 ns. Pour chaque échantillon, le spectre correspondant à l'échantillon sec est utilisé pour optimiser la fonction de résolution ainsi que le poids statistique (également désigné par « intensité ») de la composante source. Ces paramètres sont ensuite fixés pour les spectres obtenus à des taux de chargement supérieurs. Nous procédons à une déconvolution via cinq composantes attribuées à l'échantillon, qui s'ajoutent à la composante de la source. Néanmoins, seule la composante longue est retenue, étant donnée l'étendue de la fenêtre d'acquisition qui ne permet pas d'optimiser les temps de vie les plus courts.

3 – Extraction des temps courts : pour chaque échantillon, le spectre correspondant au taux de chargement le plus faible est utilisé pour optimiser la fonction de résolution ainsi que le poids statistique de l'annihilation dans le kapton, dont le temps est fixé ($\tau_{\text{source}} = 0,3972$ ns). La composante échantillon possédant la plus forte intensité est ensuite divisée en deux composantes. Les quatre temps de vie ainsi obtenus sont complétés par un cinquième dont la valeur est fixée et correspond au temps long extrait au préalable. Le bruit de fond et I_{long} (poids statistique de la composante longue τ_{long}) ne peuvent pas être optimisés simultanément : sans guidage, LT ne parvient pas à les distinguer et élimine l'un ou l'autre. Il faut donc fixer le bruit de fond d'après le nombre de coups relevé sur les spectres et l'optimiser en maintenant une contrainte. La contribution du temps long (I_{long}) est déterminée en libérant alternativement le bruit de fond, puis I_{long} , à quatre ou cinq reprises.

Pour un échantillon donné, après déconvolution du spectre correspondant au taux de chargement le plus faible, chaque déconvolution est fondée sur le taux de chargement précédent. La résolution et τ_{source} sont fixées pour le traitement de tous les spectres correspondant à un même échantillon.

b. Suivi de la réhydratation des zéolithes 4A par PALS

Avant même l'extraction des temps de vie et de leurs poids statistiques, au fur et à mesure de l'adsorption d'eau, l'évolution du spectre est visible.

Evolution des spectres PALS

La Figure II-12 et la Figure II-13 représentent l'allure des spectres sans traitement ni déconvolution, tels qu'ils sont observés lors des acquisitions réalisées au cours de la réhydratation de l'échantillon de référence. Les spectres sont normalisés pour être comparés entre eux par rapport au nombre total de coups enregistrés sur la totalité de la fenêtre d'acquisition.

L'évolution des spectres temps longs (Figure II-12) permet de vérifier la complète disparition des composantes les plus longues lorsque la zéolithe 4A est « noyée ». Au contraire, un ou plusieurs temps longs semblent toujours exister lorsque l'échantillon est saturé en eau (taux de chargement de 18,2 % pour lequel la zéolithe est en équilibre avec l'atmosphère ambiante).

Les spectres temps courts (Figure II-13) traduisent la variation des temps de vie courts et intermédiaires avec une variation nette du nombre de coups enregistrés entre 3 et 30 ns. Ce nombre de coups est maximal pour un taux de chargement de 11,6 %. La réhydratation de l'ensemble des échantillons sélectionnés pour l'analyse en SAP a été suivie de la même manière. La disparition des composantes les plus longues, ainsi qu'un nombre de coups maximum pour des taux de chargement voisins, de 10,3 à 12,0 %, est également relevée pour toutes les zéolithes irradiées. L'existence de ce maximum est en accord avec un remplissage en eau de la zéolithe qui n'est pas linéaire.

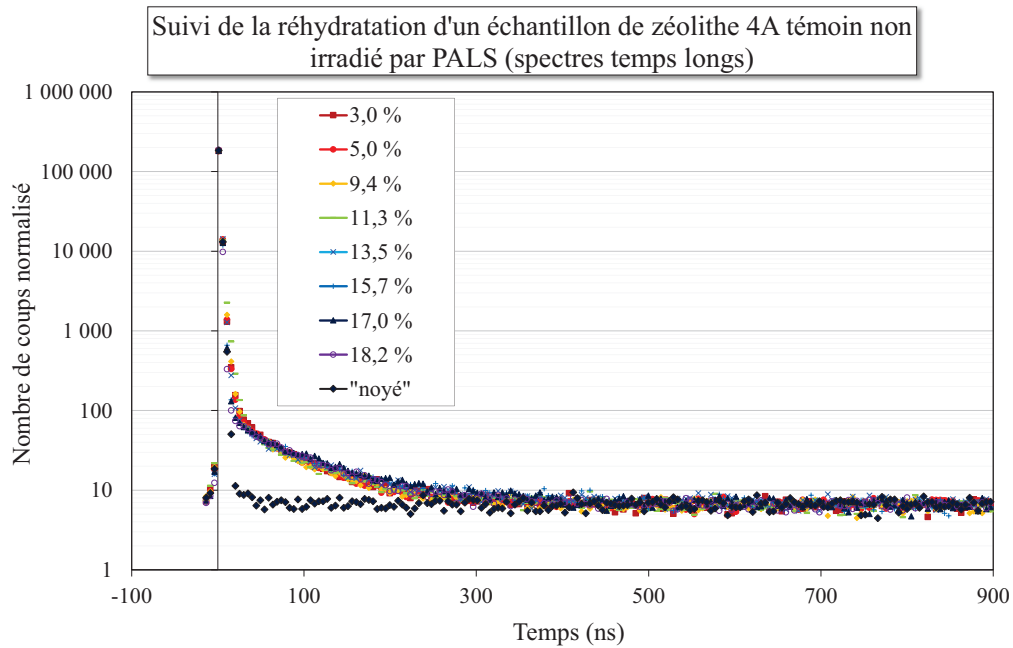


Figure II-12 : Evolution des spectres temps longs (900 ns), au fur et à mesure de la réhydratation d'un échantillon de zéolithe témoin non irradié (taux de chargement reportés sur la Figure II-9, page 140)

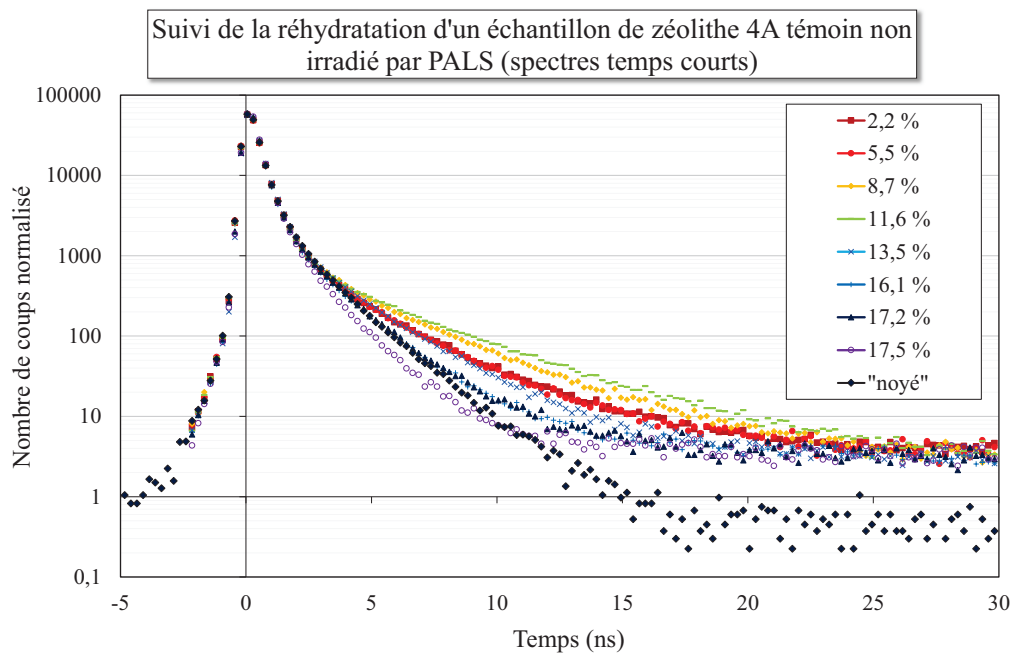


Figure II-13 : Evolution des spectres temps courts (30 ns) au fur et à mesure de la réhydratation d'un échantillon de zéolithe témoin non irradié (taux de chargement reportés sur Figure II-10, page 141)

Les spectres obtenus pour l'ensemble des échantillons pour un taux de chargement moyen de 10,9 % sont présentés sur la Figure II-14. Les écarts entre le taux de chargement mesuré pour chaque analyse, indiqué entre parenthèses, peuvent suffire à expliquer les faibles différences observées. Une

interprétation fine, permettant notamment de juger de l'influence des irradiations sur les propriétés d'adsorption des zéolithes, nécessite l'extraction par déconvolution des temps de vie de l'o-Ps.

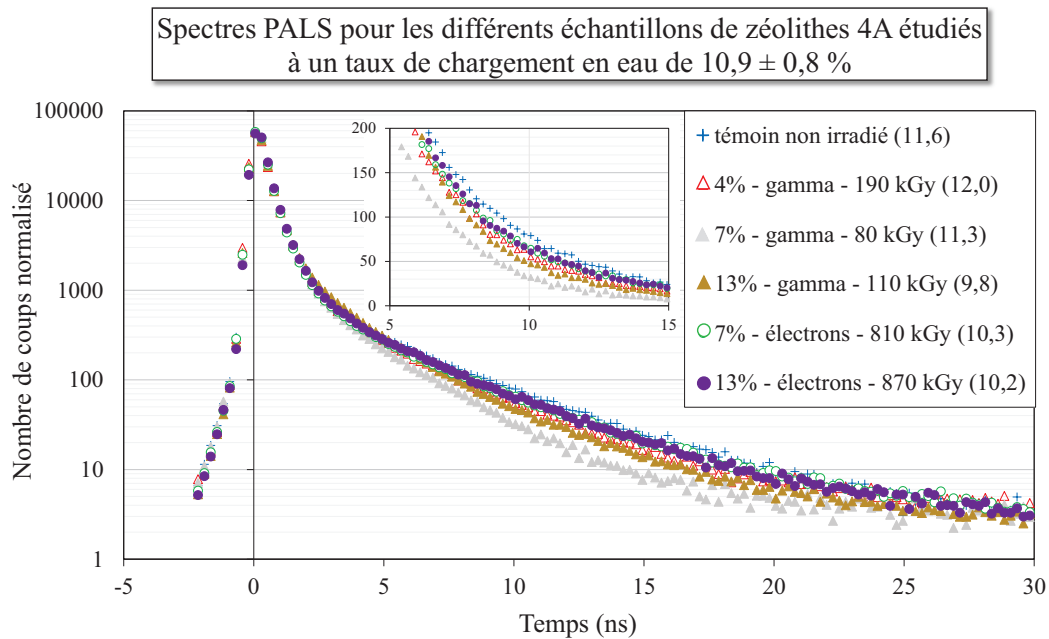


Figure II-14 : Spectres obtenus pour un taux de chargement moyen de 10,9 % au moment des acquisitions en PALS (les taux de chargement précis pour chaque échantillon sont donnés entre parenthèses et sont reportés sur Figure II-10, page 141). Les échantillons étudiés ont été irradiés au préalable à des taux de chargement de 4, 7 et 13 % puis déshydratés avant leur caractérisation en PALS.

Evolution des temps de vie

Les temps de vie de l'o-Ps et leurs intensités, extraits des spectres réalisés pour l'échantillon témoin à différents taux de chargement en eau (Figure II-12 et Figure II-13), sont présentés dans le Tableau II-2. Ils sont obtenus en suivant le protocole décrit dans la partie a. Fenêtres d'acquisition et méthode de déconvolution (page 141).

Les temps de vie inférieurs à 0,5 ns sont attribués à l'annihilation positron-électron libre ou via la formation de p-Ps [28]. Deux temps courts, τ_1 et τ_2 , inférieurs à 0,5 ns, sont extraits de nos déconvolutions. Les valeurs moyennes calculées pour ces deux composantes, à partir de l'ensemble des résultats de déconvolutions, sont :

- $\tau_1 = 0,0085 \text{ ns} \pm 0,0006$ et $I_1 = 41,9 \% \pm 3,5$
- $\tau_2 = 0,352 \text{ ns} \pm 0,015$ et $I_2 = 42,6 \% \pm 1,7$

D'après la valeur des temps obtenus et leurs intensités, ces deux composantes sont rapprochées de valeurs obtenues par Kajcsos et al. dans une zéolithes 4A déshydratée [29] :

- $\tau_1 = 0,26 \text{ ns}$ et $I_1 = 45,2 \%$
- $\tau_2 = 0,60 \text{ ns}$ et $I_2 = 40,7 \%$

Les auteurs attribuent τ_1 à l'annihilation libre entre un positron et un électron, ainsi qu'à la formation et à l'annihilation du p-Ps. L'attribution de la seconde composante est discutée. Une attribution de ce temps de vie à l'annihilation de l'o-Ps dans les cages β est proposée mais mise en doute : τ_2 paraît faible pour une telle attribution [29].

La stabilité des composantes τ_1 et τ_2 , que nous avons extraites pour différents taux de chargement en eau, appuie leur attribution à une annihilation libre, ou via la formation d'un p-Ps. Ces temps caractéristiques sont trop courts pour être significativement affectés par leur environnement. C'est pourquoi ils ne seront pas relevés.

En revanche, trois composantes peuvent être associées à l'annihilation de l'o-Ps. Entre 1 et 4 ns, les temps de vie extraits sont associés à l'annihilation de l'o-Ps [28] dans de petits volumes cristallographiques, pouvant correspondre aux cages α et aux cages β dans le cas des zéolithes 4A. Au-delà, les temps dépassant 10 ns sont attribués au piégeage et à l'annihilation de l'o-Ps dans des espaces interconnectés formant des canaux ou dans les volumes rencontrés hors de la structure cristallographique, tels que les joints de grains.

Témoin (non irradié)									
Taux chargement (%)	BdF (%)	Variance	Canal zéro	τ_{long} (ns)	I_{long} (%)	τ_3 (ns)	I_3 (%)	τ_4 (ns)	I_4 (%)
2,2 ± 0,4	0,21	1,041	585,86	61,8	0,419 ± 0,009	1,27 ± 0,03	11,25 ± 0,18	3,54 ± 0,06	4,39 ± 0,17
5,5 ± 0,3	0,26	1,001	585,66	60,3	0,358 ± 0,009	1,15 ± 0,03	11,84 ± 0,21	3,27 ± 0,05	5,11 ± 0,18
8,7 ± 0,3	0,22	1,047	586,00	62,6	0,350 ± 0,008	1,08 ± 0,03	10,53 ± 0,23	3,62 ± 0,03	7,18 ± 0,12
11,6 ± 0,1	0,26	1,007	586,45	69,1	0,284 ± 0,009	1,25 ± 0,04	7,98 ± 0,14	4,20 ± 0,03	7,29 ± 0,11
13,5 ± 0,3	0,22	1,009	586,70	76,2	0,394 ± 0,009	1,05 ± 0,04	11,16 ± 0,13	2,62 ± 0,04	6,98 ± 0,26
16,1 ± 0	0,2	1,055	586,24	87,5	0,380 ± 0,009	1,51 ± 0,01	13,17 ± 0,08	5,97 ± 0,32	0,51 ± 0,04
17,2 ± 0,2	0,31	1,003	587,69	91,2	0,268 ± 0,012	1,52 ± 0,01	13,21 ± 0,06	4,82 ± 0,41	0,57 ± 0,09
17,5 ± 0,2	0,31	1,010	587,85	71,6	0,369 ± 0,010	1,36 ± 0,01	11,28 ± 0,10		
« noyé »	0,28	1,016	586,48	41,3	0 ± 0,010	1,56 ± 0,01	13,98 ± 0,06		

Tableau II-2 : temps de vie τ_3 , τ_4 et τ_{long} ainsi que leurs poids statistiques respectifs I_3 , I_4 et I_{long} extraits des spectres réalisés à différents taux de chargement en eau pour l'échantillon de référence (avec une résolution de 0,4616 ns, $\tau_{source} = 0,3972$ ns et $I_{source} = 9,97\%$). Les incertitudes correspondent aux déviations standards données par le logiciel de déconvolution LT.

Les temps de vie extraits (Tableau II-2) expliquent la chute du nombre de coups au-delà de 15 ns pour l'échantillon « noyé » (Figure II-12 et Figure II-13). En effet, les composantes τ_{long} et τ_4 disparaissent. Pour cet échantillon, la seule composante extraite au-delà de la composante source est la composante $\tau_3 = 1,56$ ns. L'o-Ps s'annihile dans l'eau libre, avec un temps de vie allant de 1,7 à 1,9 ns [30], [31]. Le confinement de l'eau entraîne une diminution du temps nécessaire à l'annihilation de l'o-Ps dans l'eau, pouvant aller jusqu'à 1,2 ns. La valeur de τ_3 et son poids statistique dans l'échantillon noyé, dont tous les volumes microporeux sont occupés par les molécules d'eau, laissent penser que cette

composante correspond à l'annihilation de l'o-Ps dans l'eau. Néanmoins, cette composante existe dans l'échantillon sec, avec une intensité significative (Tableau II-2 et Figure II-15). L'annihilation de l'o-Ps dans l'eau ne peut donc pas être la seule contribution à la composante τ_3 .

Cette dernière semble d'abord diminuer jusqu'à un taux de chargement d'environ 12 ou 13%, pour lequel I_3 atteint un minimum (Figure II-15). Ce comportement et l'ordre de grandeur de τ_3 correspondent au comportement attendu pour le remplissage des cages β , d'après le modèle adapté aux cavités sphériques [21], [22]. Cette composante inclurait donc la contribution de l'o-Ps qui s'annihile dans les cages β ainsi que dans l'eau confinée. La diminution de τ_3 et de I_3 traduit le remplissage des cages β avec davantage d'électrons disponibles pour l'annihilation de l'o-Ps par pick-off. Cette diminution est néanmoins limitée par une augmentation du nombre d'o-Ps s'annihilant dans l'eau, avec un temps croissant puisque l'effet de confinement de l'eau diminue lorsque le taux de chargement des zéolithes augmente. Cette seconde contribution à la composante τ_3 devient prépondérante à partir d'un taux de chargement de l'ordre de 13%.

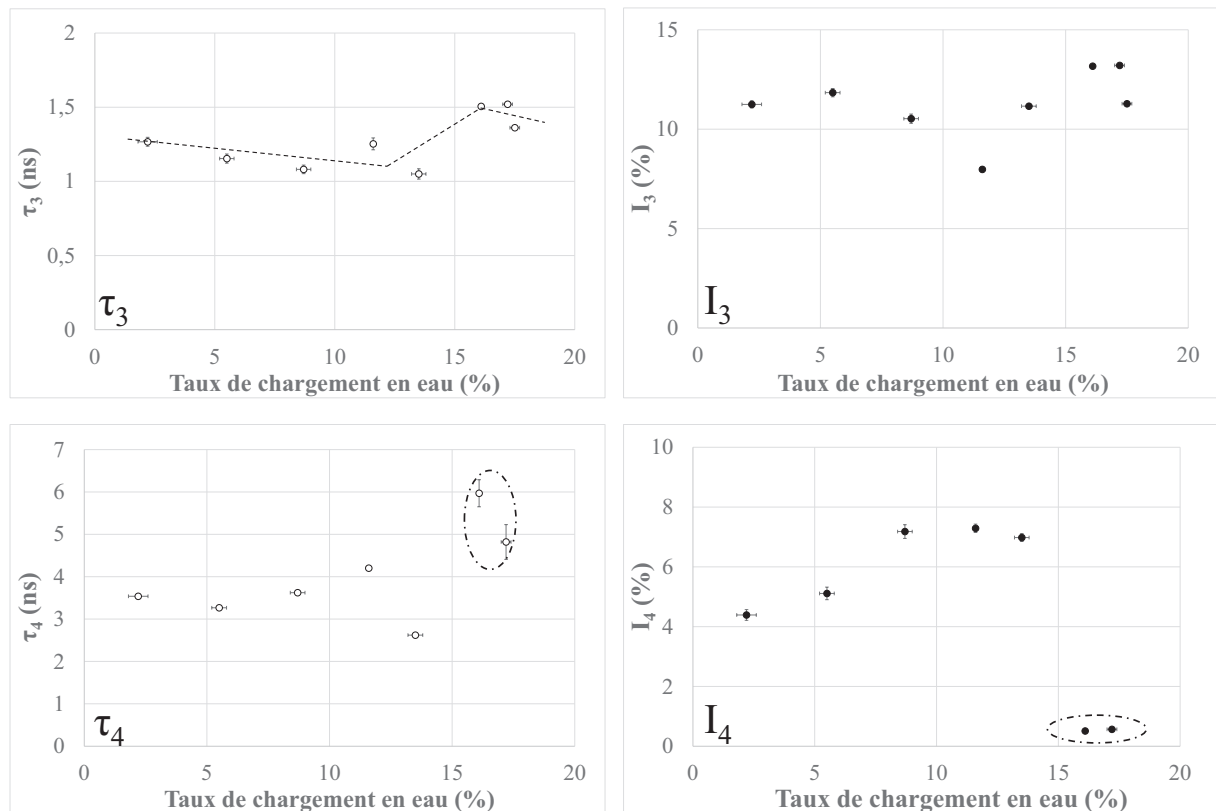


Figure II-15 : Evolution des temps de vie τ_3 et τ_4 et de leur intensité, I_3 et I_4 , associée à l'annihilation de l'o-Ps, lors de la réhydratation de la zéolithe 4A de référence.

L'évolution de τ_4 est jugée à partir de l'ensemble des résultats obtenus pour les six échantillons (Figure II-16). Jusqu'à un taux de chargement en eau de 13%, τ_4 est quasiment constant et avoisine 3,5 ns. Au-delà, cette composante enregistre une forte augmentation, associée à une forte dispersion d'un échantillon à l'autre. Néanmoins, le poids statistique associé à τ_4 diminue sur ce domaine d'hydratation des zéolithes. I_4 est même nul lors de certaines déconvolutions. Etant donnée l'évolution conjointe de τ_4 et I_4 , nous attribuons ce temps de vie à l'annihilation de l'o-Ps dans les cages α . Le temps nécessaire à l'annihilation de l'o-Ps dans ces dernières reste constant jusqu'à 13 % puisque les molécules d'eau adsorbées remplissent d'abord les cages β avant d'occuper les sites d'adsorption dans les cages α . Le volume de ces dernières ne diminue significativement que lorsque ce taux de chargement, correspondant à un état d'hydratation particulier de la zéolithe, est atteint. L'augmentation simultanée de I_4 traduit une proportion d'annihilation de plus en plus importante de l'o-Ps dans ces volumes lorsque les autres cavités sont occupées par les molécules d'eau. I_4 diminue ensuite jusqu'à atteindre 0 lorsque les échantillons sont saturés en eau ou noyés, puisque les cages α sont remplies d'eau.

Les temps de vie et leurs contributions pour tous les spectres déconvolués présentent une évolution similaire, comme représenté sur la Figure II-16 et la Figure II-17 pour τ_4 et I_4 . (Les résultats complets des déconvolutions sont recensés dans l'annexe 5).

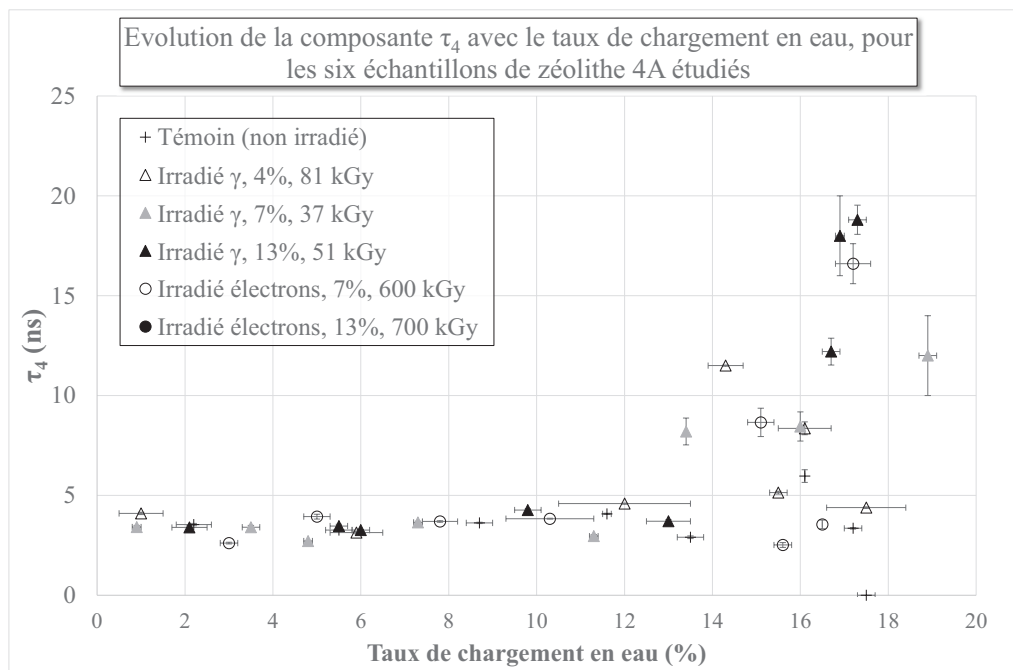


Figure II-16 : Evolution de la composante τ_4 (attribuée à l'annihilation de l'o-Ps dans les cages α des zéolithes 4A) dans l'ensemble des échantillons dont la réhydratation est suivie en PALS (5 échantillons irradiés et un échantillon de référence)

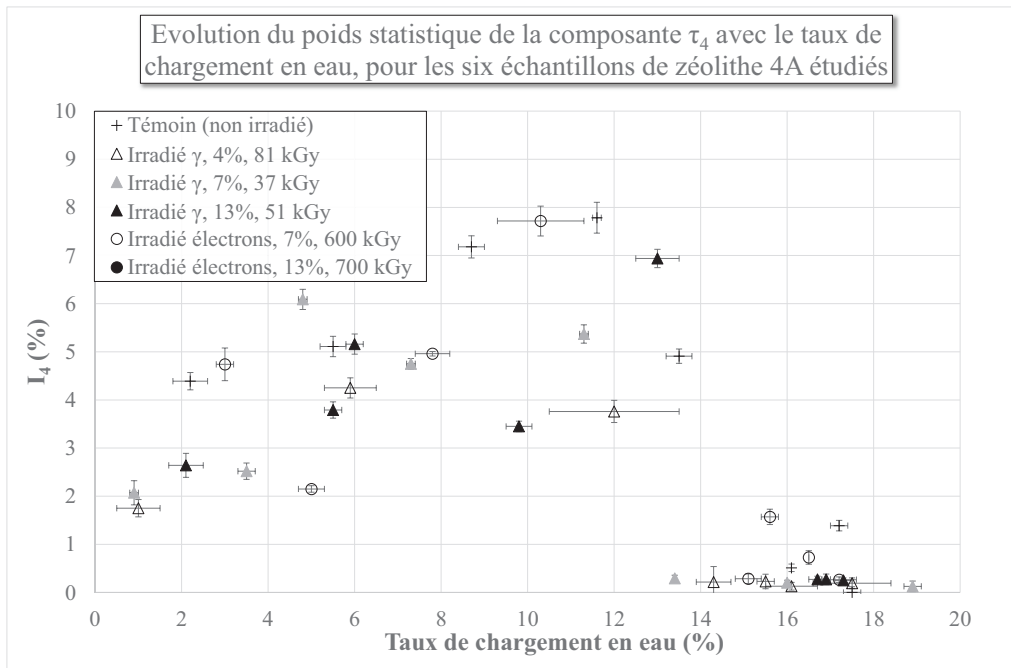


Figure II-17 : Evolution de I_4 , poids statistique de la composante τ_4 (attribuée à l'annihilation de l'o-Ps dans les cages α des zéolithes 4A) dans l'ensemble des échantillons dont la réhydratation est suivie en PALS (5 échantillons irradiés et un échantillon de référence)

Les valeurs des temps de vie τ_1 et τ_2 issues de la bibliographie, que nous avons utilisées pour discuter de leur attribution, sont extraites d'une étude plus complète de zéolithes 4A déshydratées, caractérisées par PALS [29]. L'acquisition a alors été réalisée avec une fenêtre temporelle de 1000 ns, ce qui amène le spectre à être déconvolué avec quatre composantes plutôt que cinq. Ces composantes ont été renommées d'après les temps de vie extraits et en accord avec les valeurs que nous obtenons. Les auteurs proposent de les attribuer comme suit :

- $\tau_1 = 0,26$ ns et $I_1 = 45,2$ % : annihilation libre et p-Ps
- $\tau_2 = 0,60$ ns et $I_2 = 40,7$ % : attribution discutée, pourrait correspondre à l'annihilation de l'o-Ps dans les cages β avec un temps de vie qui paraît néanmoins faible
- $\tau_4 = 3,41$ ns et $I_3 = 13,2$ % : annihilation de l'o-Ps dans les cages α
- $\tau_{\text{long}} = 105,3$ ns et $I_4 = 0,3$ % : annihilation de l'o-Ps dans les joints de grains

Nos résultats sont en bon accord avec ceux de Kajcsos et al. [29]. La réalisation de deux acquisitions par échantillon et par taux de chargement, avec une fenêtre de 2000 ns et une fenêtre de 100 ns, nous a permis de décomposer la composante τ_4 [29] en deux composantes. La composante τ_3 , que nous avons attribuée à l'annihilation de l'o-Ps dans l'eau ainsi que dans le volume libre des cages β , est probablement répartie entre les composantes τ_2 et τ_4 de Kajcsos et al. Cette hypothèse appuie leur attribution de τ_2 à l'annihilation de l'o-Ps dans les cages β , tout en expliquant la faible valeur de ce temps de vie.

Les résultats que nous avons obtenus par déconvolution complètent les quatre composantes proposées lors d'une étude par PALS de zéolithes 4A sèches. L'évolution avec le taux de chargement en eau des temps de vie et de leurs intensités respectives appuie l'attribution proposée par les auteurs.

Nous avons suivi la réhydratation de plusieurs échantillons de zéolithes 4A par PALS. Cette technique d'analyse, fondée sur l'analyse du comportement des positrons dans le matériau étudié, a montré qu'elle est très sensible au taux de chargement en eau des zéolithes 4A. Elle permet de plus, par l'intermédiaire du temps de vie de l'o-Ps, de localiser les molécules d'eau dans la zéolithe. Trois composantes parmi les cinq extraites par déconvolution ont été attribuées à l'o-Ps. L'évolution de ces composantes et de leur intensité avec le taux de chargement en eau appuie l'attribution de τ_{long} aux joints de grains, de τ_4 aux cages α et de τ_3 aux cages β ainsi qu'à l'eau.

Plusieurs échantillons irradiés ont été soumis au même protocole de suivi de la réhydratation par PALS. Ceux-ci ont été sélectionnés parmi les zéolithes exposées aux irradiations externes, pour proposer des échantillons irradiés à différents taux de chargement en eau (4, 7 et 13%) à différentes doses (de 80 à 870 kGy) et débits de dose (5,4 Gy.min⁻¹ et 16,1 kGy.min⁻¹). L'évolution des cinq composantes extraites, pour chacun des échantillons étudiés, en fonction du taux de chargement en eau, est similaire. La PALS, technique d'analyse qui a montré une sensibilité à la quantité d'eau adsorbée et à sa localisation, confirme que la dynamique d'adsorption de l'eau n'est pas affectée par les irradiations. De même que pour la PALS, nous nous sommes intéressés à la sensibilité de la DBS au taux de chargement en eau des zéolithes, que nous avons utilisée pour suivre la réhydratation d'échantillons irradiés.

2.4. La DBS appliquée aux zéolithes 4A

Les échantillons caractérisés par PALS ont également subi une étude par DBS. Nous avons d'abord travaillé à réduire le bruit de fond, en adaptant une méthode extraite de la bibliographie. Nous avons ensuite traité les spectres résultant de chaque acquisition, en nous appuyant sur le calcul de trois paramètres utilisés pour l'interprétation des analyses Doppler.

a. Correction du bruit de fond

T. Thomé a utilisé la DBS au cours de sa thèse pour suivre la migration des défauts lacunaires au sein d'un alliage soumis à une irradiation alpha [32]. Il a proposé une méthode de correction du bruit de fond des spectres DBS, consistant à soustraire du spectre la fonction décrite par l'équation 12.

$$BCK(E) = A + (B - A) \cdot \frac{d(E)}{d\tau} \quad (12)$$

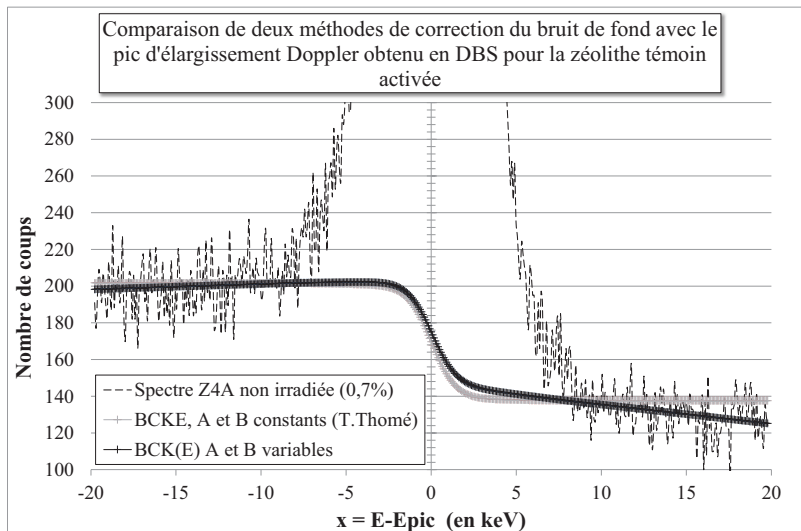


Figure II-18 : Comparaison des deux méthodes de correction du bruit de fond lors des acquisitions DBS, méthode de T. Thomé et méthode adaptée, considérant le bruit de fond avant et après le pic à 511 keV comme des fonctions linéaires de l'énergie et non comme des constantes.

Cette fonction permet de corriger un bruit de fond inégal, mais néanmoins constant, de part et d'autre du pic situé à 511 keV. Lors de nos acquisitions, nous avons observé un bruit de fond qui varie linéairement avec l'énergie. Nous l'avons corrigé en adaptant la méthode utilisée par T. Thomé, en considérant que le bruit de fond avant le pic (B) et après le pic (A) varie linéairement avec l'énergie (équation 13 et Figure II-18).

$$BCK(E) = A(E) + [B(E) - A(E)] \cdot \frac{d(E)}{d\tau} \quad (13)$$

b. Fenêtres de calcul de S et W

Pour intégrer le spectre, nous avons considéré que le bruit de fond était atteint lorsque le nombre de coups enregistrés dans un canal était 10^5 fois plus faible que le maximum. Le pic d'annihilation positron-électron, centré sur 511 keV, s'étend alors entre 503 et 519 keV. Il est représenté en énergie relative (Figure II-18) que l'on nomme x ($x = E - 511$ keV). Avec cette échelle, il s'étend sur 16 keV, de -8 à 8 keV.

S et W ont été choisis de manière à :

- Prendre en compte les conventions généralement utilisées (S proche de 0,5 et W proche de 0,25)
- Maximiser la sensibilité de S et W en fonction du taux de chargement en eau
- Calculer S et W pour des intervalles d'énergie non jointifs et sans recouvrement

Le nombre de coups enregistrés dans les ailes du spectre étant faible, pour atteindre la valeur prescrite de 0,25 pour W, il serait nécessaire d'utiliser un intervalle très étendu, allant de 503 à 509,65 et de 512,35 à 519. Il n'est alors plus possible de définir un intervalle qui permette de respecter les conventions pour S sans qu'il ne recouvre l'intervalle de calcul de W.

Nous avons choisi de calculer W en intégrant le pic d'annihilation entre 503 et 509 keV et entre 513 et 519 keV (Figure II-19), ce qui permet d'obtenir une valeur de W sensible au taux de chargement en eau, bien qu'inférieure aux conventions généralement utilisées.

S a été calculé entre 510 et 512 keV (Figure II-19). Cet intervalle ne recouvre pas l'intervalle de calcul de W , permet d'obtenir une bonne sensibilité au taux de chargement en eau et de respecter les conventions de calculs [18].

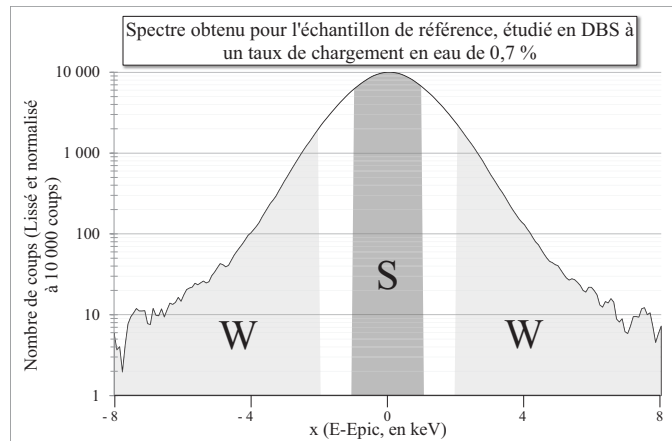


Figure II-19 : Représentation des bornes d'intégration des paramètres S et W pour un exemple de spectre expérimental (Zéolithe 4A témoin, taux de chargement en eau de 0,7 %)

c. Suivi par DBS de la réhydratation de zéolithes 4A irradiées

La Figure II-20 présente le suivi par DBS de la réhydratation de l'échantillon témoin. De légères différences sont visibles lorsque le taux de chargement en eau varie. Il en est de même pour les échantillons exposés à des irradiations externes. S et W doivent être calculés pour permettre une interprétation de ces résultats.

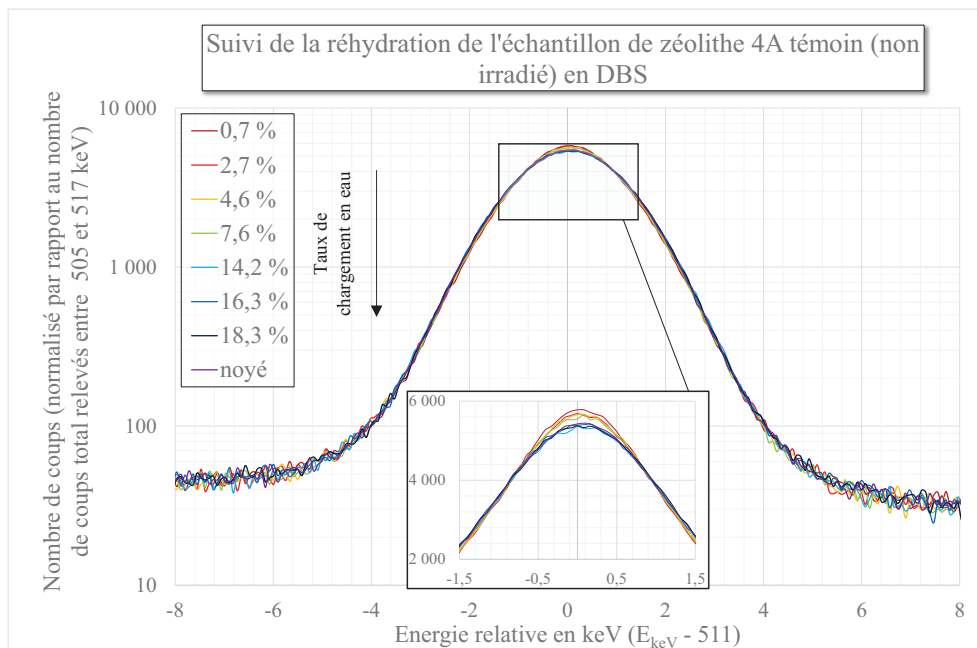


Figure II-20 : Suivi de la réhydratation de l'échantillon de référence par DBS

Les valeurs calculées pour le paramètre S, lorsque les spectres sont intégrés entre 510 et 512 keV, sont représentées sur la Figure II-21. S diminue lorsque le taux de chargement en eau augmente et présente une bonne sensibilité à l'état d'hydratation des zéolithes. Au contraire, la sensibilité du paramètre W au taux de chargement en eau est limitée par une forte variation statistique. Elle est due au choix d'un intervalle de calcul étendu, nécessaire étant donnée la faible proportion de coups enregistrés dans les parties latérales des spectres. L'évolution de W n'est donc pas discutée en étudiant ce paramètre seul, mais est révélée par l'étude de S en fonction de W (Figure II-22).

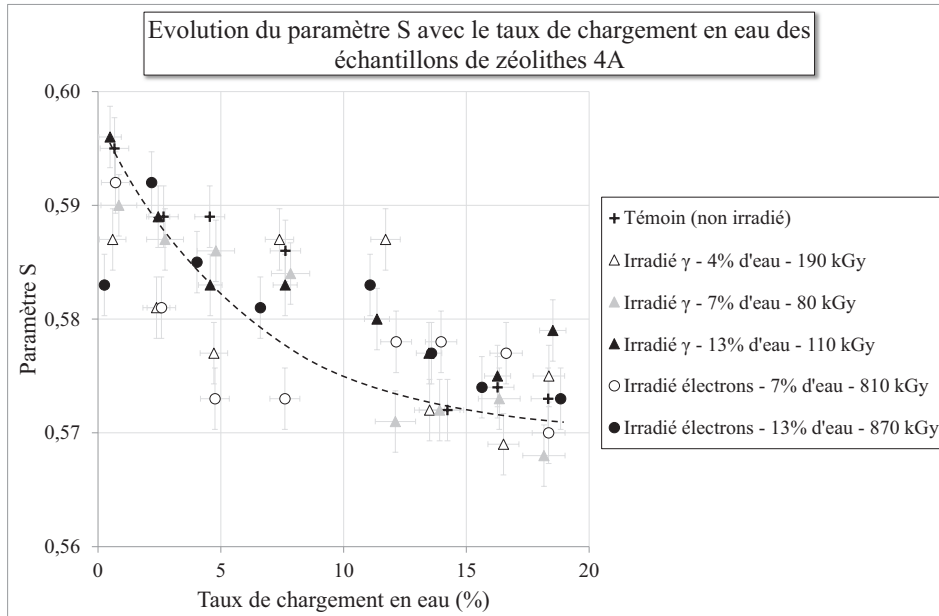


Figure II-21 : Variation de S (intégré entre 510 et 512 keV) lors des acquisitions Doppler réalisées pour les échantillons de zéolithes 4A irradiées et la zéolithe de référence.

La Figure II-22 met en évidence une diminution de S lorsque W augmente. Elle est cohérente avec la définition de ces deux paramètres, qui correspondent à la proportion de coups enregistrés dans la partie centrale du spectre (S) et dans les parties latérales (W). Puisque S diminue avec le taux de chargement en eau et que W évolue de manière opposée, W augmente au cours du remplissage en eau des zéolithes. L'étude de S en fonction de W valide le choix des fenêtres de calculs et confirme une augmentation de W lorsque la quantité d'eau adsorbée augmente, malgré les incertitudes statistiques affectant sa valeur.

Le calcul du paramètre R permet d'obtenir le maximum de sensibilité au taux de chargement en eau, puisqu'il est défini comme étant le rapport de S et de W et que lorsque l'un augmente, l'autre diminue. Pour l'ensemble des zéolithes 4A caractérisées par DBS, le paramètre S, intégré entre 510 et 512 keV, évolue entre 0,564 et 0,596. Il subit donc une variation maximale de 5,7 %. W, intégré entre 503 et 509 keV ainsi qu'entre 513 et 519 keV, est au minimum de 0,102 et au maximum de 0,117 sur l'ensemble de ces deux intervalles. W subit donc une variation maximale de 14,7 %. Le rapport R de ces deux paramètres varie entre 5,0 et 5,8 ce qui représente une variation de 16 % au maximum.

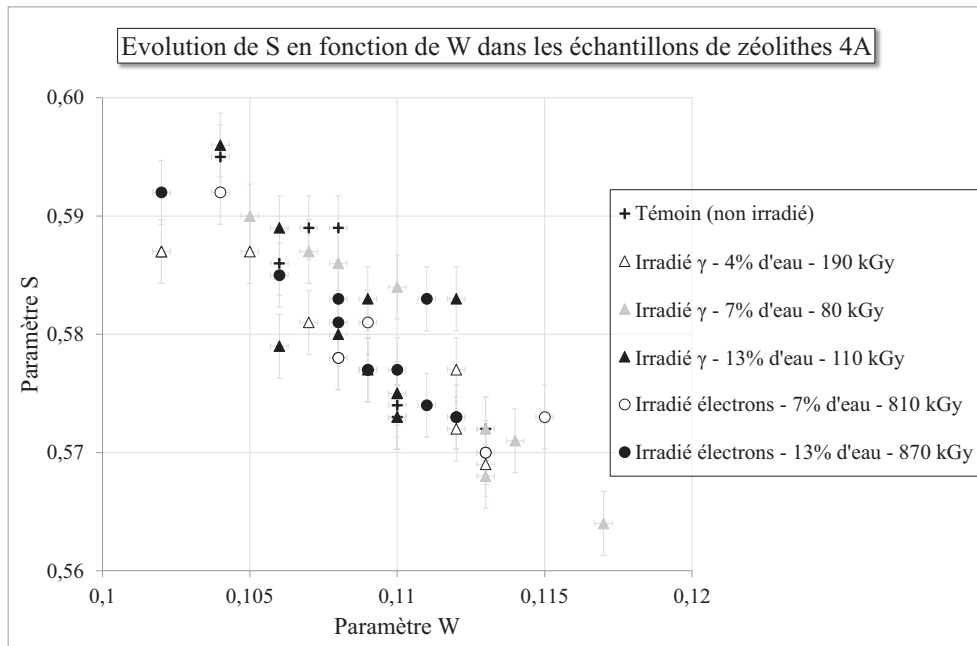


Figure II-22 : S en fonction de W pour chaque échantillon de zéolithe et chaque taux de chargement en eau, étudiés en DBS

R est représenté en fonction du taux de chargement en eau sur la Figure II-23. De même que S, il diminue lorsque le taux de chargement en eau des zéolites 4A augmente. Les valeurs de R sont davantage dispersées que les valeurs de S. Cette dispersion découle des variations relevées lors du calcul de W. R n'en reste pas moins sensible au taux de chargement en eau, au même titre que S et W.

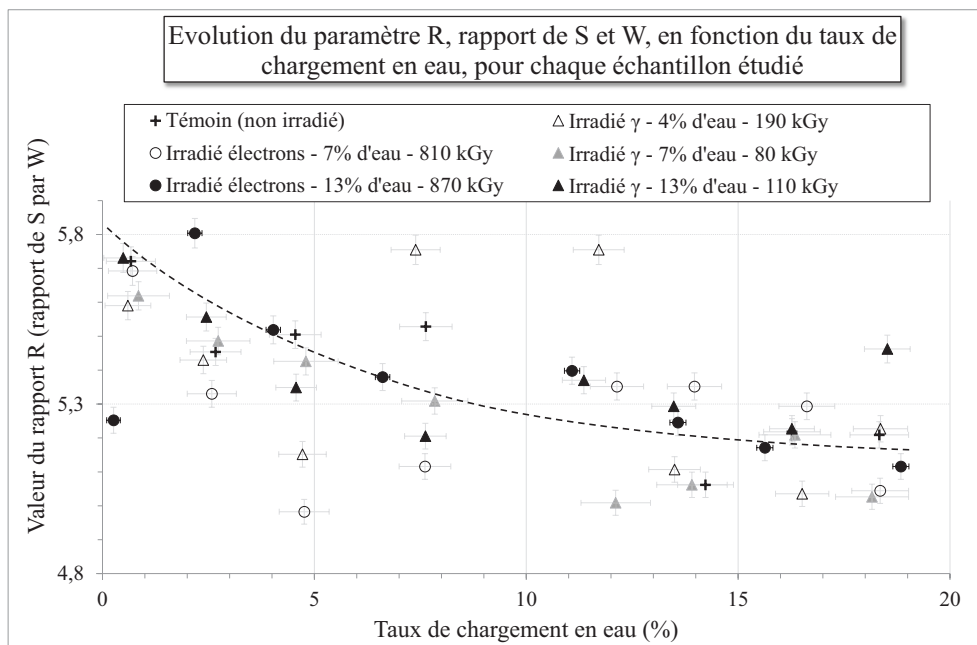


Figure II-23 : Paramètre R, (Rapport de S sur W), en fonction du taux de chargement en eau, pour chacun des échantillons étudiés. S est calculé pour une fenêtre allant de 510 à 512 keV et W pour une fenêtre allant de 503 à 509 keV et de 513 à 519 keV.

La DBS est ici utilisée pour suivre la réhydratation des zéolithes en s'intéressant à la proportion d'annihilation des positrons avec les électrons de cœur ou les électrons de valence. Les variations de S, R et W avec le taux de chargement en eau des zéolithes, démontrent que la DBS est sensible à la nature des électrons avec lesquels les positrons s'annihilent. Cette technique d'analyse est donc sensible au taux de chargement en eau des zéolithes 4A. Elle confirme, avec une analyse in-situ réalisée grâce aux positrons, que le comportement des échantillons reste indiscernable après irradiations, attestant de la même dynamique d'adsorption de l'eau.

La caractérisation des zéolithes 4A par Spectroscopie d'Annihilation de Positron, que ce soit par DBS ou par PALS, présente une bonne sensibilité au taux de chargement en eau des zéolithes. Ces deux techniques permettent de suivre la dynamique d'adsorption de l'eau dans les volumes microporeux des échantillons. En particulier, l'évolution des temps de vie extraits des spectres issus des acquisitions par PALS et de leurs intensités respectives, montre que cette technique permet de localiser l'eau. La PALS et la DBS mettent en évidence un comportement indiscernable des échantillons de zéolithes au cours de leur réhydratation, avant et après qu'ils aient été irradiés, à des doses et des débits de doses variables. Pour rappel, les irradiations causées par le ^{137}Cs occasionnent une irradiation avec un débit de dose de $5,4 \text{ Gy}\cdot\text{min}^{-1}$. Les électrons accélérés de 10 MeV engendrent quant à eux un débit de dose de $16,1 \text{ kGy}\cdot\text{min}^{-1}$.

La SAP, qui permet une caractérisation in situ des échantillons irradiés, confirme que la dynamique d'adsorption des molécules d'eau n'est pas significativement affectée par les irradiations. Une nuance doit néanmoins être introduite. L'intérêt de caractériser les zéolithes 4A réside dans le suivi de la réhydratation des échantillons irradiés. Aussi, le protocole expérimental que nous avons mis en œuvre compte une étape d'activation des zéolithes, par un chauffage à 400°C sous vide secondaire, durant plusieurs heures. L'élévation de température constitue un apport d'énergie, qui pourrait recombiner d'éventuels défauts peu stables formés lors des irradiations. Cette énergie paraît néanmoins faible devant l'énergie de liaison Si-O des groupements silanols, qui est de l'ordre de plusieurs centaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Conclusions

Une sélection d'échantillons de zéolithes 4A, irradiés à des doses allant jusqu'à 1000 kGy à faible ou à fort débit de dose ($5,4 \text{ Gy}\cdot\text{min}^{-1}$ et $16,1 \text{ kGy}\cdot\text{min}^{-1}$), ont été caractérisés de manière approfondie. La stabilité de la structure cristallographique a d'abord été vérifiée. Les propriétés d'adsorption de l'eau sont également conservées, malgré la dose déposée dans les zéolithes 4A.

Les défauts de structure sont désignés dans la bibliographie, à la fois comme source de radicaux hydroxyles et comme site de recombinaison potentielle de ces mêmes radicaux. Une étude comparative, destinée à mettre en évidence une éventuelle apparition ou recombinaison de ces défauts, a donc été entreprise. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, appliquée à des échantillons de zéolithes déshydratées, a démontré qu'il n'apparaissait pas de groupements tels que les groupements silanols, en concentration significative.

Ces résultats ont été confirmés par une étude en Spectroscopie d'Annihilation de Positron, grâce à deux techniques en particulier que sont : la Spectroscopie d'Elargissement Doppler et la Spectroscopie d'Annihilation de Positrons en Temps de Vie. Ces deux méthodes d'analyse s'appuient sur le comportement du positron lorsqu'il est émis et s'annihile dans un matériau cible. Nous avons confirmé leur sensibilité au taux de chargement en eau et à sa localisation, à travers une étude in situ de l'occupation des volumes microporeux dans les zéolithes 4A. Leur application aux zéolithes irradiées montre une adsorption d'eau qui a lieu de la même manière, que les zéolithes aient été irradiées ou non, pour la gamme de dose et de débit de dose que nous avons étudiés.

Les analyses de gaz lors de l'irradiation des échantillons que nous avons caractérisés ont mis en évidence un dégagement initial de H_2 favorisé en présence de zéolithes. L'ensemble des résultats issus de la caractérisation des zéolithes 4A indique qu'elles favorisent le dégagement de dihydrogène, en agissant comme catalyseur. La matrice ne contribue pas au dégagement de dihydrogène par le biais de défauts de structure induits.

Références

- [1] S. X. Wang, L. M. Wang, and R. C. Ewing, "Electron and ion irradiation of zeolites," *J. Nucl. Mater.*, no. 278, pp. 233–241, 2000.
- [2] E. A. Daniels and M. Puri, "Physico-chemical investigations of gamma-irradiated zeolite-4A," *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part C Radiat. Phys. Chem.*, vol. 27, no. 3, pp. 225–227, 1986.
- [3] L. V. C. Rees and C. J. Williams, "Sorption of Krypton in linde molecular sieve 13X," *Trans. Faraday Soc.*, no. 60, pp. 1973–1984, 1964.
- [4] R. G. Gevorkyan, H. H. Sargsyan, G. G. Karamyan, Y. M. Keheyanyan, H. N. Yeritsyan, A. S. Hovhannesyanyan, and A. A. Sahakyan, "Study of Absorption Properties of Modified Zeolites," *Chem. Erde Geochem.*, no. 62, pp. 237–242, 2002.
- [5] S. C. Chemerisov, D. W. Werst, and A. D. Trifunac, "Formation, trapping and kinetics of H atoms in wet zeolites and mesoporous silica," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 60, no. 4, pp. 405–410, 2001.
- [6] D. M. Bartels, D. W. Werst, and A. D. Trifunac, "H atom diffusion and CIDEP in room temperature fused silica," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 142, no. 3,4, pp. 191–196, 1987.
- [7] J.-P. Bellat and G. Weber, "Etude de l'absorption de l'eau tritiée dans les zéolithes - A Etude bibliographique," Rapport d'activités de recherche 4600136262/P6D32, 2007.
- [8] H. Paoli, A. Méthivier, H. Jobic, C. Krause, H. Pfeifer, F. Stallmach, and J. Kärger, "Comparative GENS and PFG NMR diffusion studies of water in zeolite NaCaA," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 55, pp. 147–158, 2002.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] Université de Bourgogne, "La balance MacBain à système optique," www.u-bourgogne.fr/-La-balance-Mac-Bain-.html, 17-Jan-2011.

- [12] R. K. Iler, "The Surface Chemistry of Silica," in *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry*, New York: Wiley Interscience, 1979, pp. 622–714.
- [13] T. Seki and T. Ikariya, "In situ diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy of MCM-41 mesoporous silica: mechanistic consideration on the chemical fixation of CO₂ with N,N'-dimethylethylenediamine to 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, pp. 10073–10079, 2009.
- [14] T. Karbowski, M.-A. Saada, S. Rigolet, A. Ballandras, G. Weber, I. Bezverkhyy, M. Souldard, J. Patarin, and J.-P. Bellat, "New insights in the formation of silanol defects in silicalite-1 by water intrusion under high pressure," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 37, p. 11454, 2010.
- [15] V. Crupi, D. Majolino, P. Migliardo, V. Venuti, and U. Wanderlingh, "A FT-IR absorption analysis of vibrational properties of water encaged in NaA zeolites: evidence of a structure maker role of zeolitic surface," *Eur. Phys. J. E - Soft Matter*, vol. 12, no. 0, pp. 55–58, Nov. 2003.
- [16] I. A. Beta, B. Hunger, W. Böhlmann, and H. Jobic, "Dissociative adsorption of water in CaNaA zeolites studied by TG, DRIFTS and ¹H and ²⁷Al MAS NMR spectroscopy," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 79, no. 1–3, pp. 69–78, Apr. 2005.
- [17] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3rd edition. Wiley, 2004.
- [18] Y. C. Jean, P. E. Mallon, and D. M. Schrader, *Principles and Applications of Positron & Positronium Chemistry*. World Scientific, 2002.
- [19] M.-F. Barthe, C. Corbel, and G. Blondiaux, "Caractérisation de défauts lacunaires par annihilation de positrons," *Techniques de l'ingénieur*. 10-Mar-2003.
- [20] R. Zaleski, J. Wawryszczuk, and T. Goworek, "Pick-off models in the studies of mesoporous silica MCM-41. Comparison of various methods of the PAL spectra analysis," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 76, no. 2, pp. 243–247, Feb. 2007.
- [21] S. J. Tao, "Positronium Annihilation in Molecular Substances," *J. Chem. Phys.*, vol. 56, no. 11, pp. 5499–5510, Jun. 1972.
- [22] M. Eldrup, D. Lightbody, and J. N. Sherwood, "The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid," *Chem. Phys.*, vol. 63, no. 1–2, pp. 51–58, décembre 1981.
- [23] N. Metropolis and S. Ulam, "The Monte Carlo Method," *J. Am. Stat. Assoc.*, vol. 44, no. 247, pp. 335–341, Sep. 1949.

- [24] J. Kansy, *The LT program*. Silesian University of Technology: Institute of Physics, 2010.
- [25] J. Kansy, “Microcomputer program for analysis of positron annihilation lifetime spectra,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.*, vol. 374, no. 2, pp. 235–244, May 1996.
- [26] S. Abhaya, R. Rajaraman, and G. Amarendra, “Experimental and theoretical positron annihilation studies on bulk nickel silicides,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 1, pp. 142–144, Oct. 2008.
- [27] H. Konno, K. Süvegh, A. Vértes, and M. Inagaki, “Structural changes in carbon films derived from Kapton observed by the positron annihilation lifetime technique,” *Carbon*, vol. 38, no. 9, pp. 1419–1422, 2000.
- [28] Z. Kajcsos, L. Liskay, G. Duplâtre, L. Lohonyai, L. Varga, K. Lázár, G. Pál-Borbély, H. . Beyer, P. Caullet, J. Patarin, A. P. d. Lima, C. L. Gil, P. . Gordo, and M. F. F. Marques, “Positron and positronium in porous media: zeolites,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 68, no. 3–4, pp. 363–368, Oct. 2003.
- [29] Z. Kajcsos, C. Kosanović, L. Liskay, P. Major, L. Lohonyai, P. Zalán, K. Lázár, S. Bosnar, B. Subotić, D. Bosnar, K. Havancsák, P. m. Gordo, and N. Tomašić, “Positron and positronium annihilation patterns in zeolites and bulk ceramics,” *Phys. Status Solidi C*, vol. 4, no. 10, pp. 3810–3813, Sep. 2007.
- [30] R. E. Bell and R. L. Graham, “Time Distribution of Positron Annihilation in Liquids and Solids,” *Phys. Rev.*, vol. 90, no. 4, pp. 644–654, mai 1953.
- [31] I. Billard, J.-C. Abbe, and G. Duplatre, “Magnetic field effects on positronium in liquids,” *Chem. Phys.*, vol. 127, no. 1–3, pp. 273–278, Nov. 1988.
- [32] T. Thomé, “Etude des défauts d’irradiation créés par implantation d’ions hélium dans une solution solide Au(Ag),” Thèse de l’Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers, Paris, 2001.

Liste des figures

Figure I-1 : Comparaison des diffractogrammes obtenus pour une zéolithe 4A non irradiée et une zéolithe 4A irradiée à une dose cumulée de 480 kGy avec un accélérateur linéaire d'électrons (10 MeV, débit de dose 13,7 kGy.min ⁻¹). Principaux pics indexés avec les indices de Miller des plans correspondants.....	118
Figure I-2 : Thermogrammes obtenus en DSC au cours de la désorption de l'eau adsorbée dans une bille de zéolithe 4A, entre 25 et 500°C. Comparaison des thermogrammes obtenus pour des échantillons irradiés dans différentes conditions d'hydratation, par des électrons accélérés à 10 MeV, avec deux échantillons témoins, non irradiés.	121
Figure I-3 : Thermogrammes obtenus en ATG au cours de la désorption de l'eau adsorbée dans une bille de zéolithe 4A, entre 25 et 500°C. Comparaison des thermogrammes obtenus pour des échantillons irradiés dans différentes conditions d'hydratation, par des électrons accélérés à 10 MeV, avec deux échantillons témoins, non irradiés.	121
Figure I-4 : Schéma simplifié du montage utilisé pour réaliser les isothermes d'adsorption d'eau dans les zéolithes 4A, comprenant une balance de grande précision, de type MacBain, à système de lecture et d'enregistrement optique	123
Figure I-5 : Isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau à 25°C obtenues pour une zéolithe non irradiée et une zéolithe exposée à la source de ¹³⁷ Cs, chargée à 7,1% (207 Joules déposés dans le système au total, après 4 irradiations successives, à un débit de 1,8 J.h ⁻¹).....	124
Figure I-6 : Isothermes de désorption de la vapeur d'eau à 25°C obtenues pour une zéolithe non irradiée et une zéolithe exposée à la source de ¹³⁷ Cs, chargée à 7,1% (207 Joules déposés dans le système au total, après 4 irradiations successives, à un débit de 1,8J.h ⁻¹).....	125
Figure I-7 : Mécanisme de formation de groupements silanols à partir de liaisons siloxanes lors de l'intrusion d'eau dans des silicalites-1 (d'après [14]).....	126
Figure I-8 : Suivi de la déshydratation d'un échantillon de zéolithe 4A témoin, non irradié, lors de son chauffage sous vide dynamique. Atténuation puis disparition de la bande large de vibration d'élongation des groupements hydroxyles dans la zone qui s'étend de 3000 à 3700 cm ⁻¹	127
Figure I-9 : Suivi de la déshydratation d'un échantillon de zéolithe 4A irradié (¹³⁷ Cs, 207 J, 1,8 J.h ⁻¹) à un taux de chargement en eau de 7,1 %, lors de son chauffage sous vide dynamique. Atténuation puis disparition de la bande large de vibration d'élongation des hydroxyles dans la zone qui s'étend de 3000 à 3700 cm ⁻¹	129
Figure II-1 : Les différents modes d'annihilation positron-électron, avec formation possible d'un état lié, le positronium, qui possède une configuration ortho et une configuration para.....	132
Figure II-2 : Schéma de principe de la SAP temps de vie appliquée aux zéolithes A.....	133
Figure II-3 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour réaliser les acquisitions en SAP temps de vie [19].....	134

Figure II-4 : Exemple de spectre déconvolué, en deux composantes, l'une correspondant au kapton qui enveloppe la source de positron (une goutte de ^{22}Na), l'autre à l'annihilation positron-électron dans un échantillon de référence (une pastille de nickel).....	134
Figure II-5 : Temps de vie de l'o-Ps en fonction du rayon de la cavité dans laquelle il s'annihile selon le modèle sphérique empirique de Tao et Eldrup (d'après [21], [22]).....	136
Figure II-6 : Dispositif expérimental utilisé pour la Spectroscopie d'Elargissement Doppler (d'après [18]).....	136
Figure II-7 : Photographies des différents dispositifs expérimentaux utilisés pour le conditionnement et la caractérisation en PALS des échantillons de zéolithes 4A. a) Banc manométrique : activation des zéolithes par chauffage sous vide dynamique, b) Boîte à gants placée sous atmosphère d'azote : conditionnement des échantillons avec la source de ^{22}Na , c) Porte-échantillon, disposé entre les deux photomultiplicateurs : détection des photons issus de l'annihilation positron-électrons, d) Montage PALS.....	139
Figure II-8 : Taux de chargement calculés à partir des masses relevées pour chaque échantillon de zéolithe, en début et en fin des acquisitions en DBS (un point correspond à une acquisition)	140
Figure II-9 : Taux de chargement calculés à partir des masses relevées pour chaque échantillon de zéolithe, en début et en fin des acquisitions en PALS. Un point correspond à une acquisition. (acquisitions sur des fenêtres permettant d'extraire le temps long, attribué aux grands volumes, tels que les joints de grains).....	140
Figure II-10 : Taux de chargement calculés à partir des masses relevées pour chaque échantillon de zéolithe, en début et en fin des acquisitions en PALS. Un point correspond à une acquisition. (acquisitions sur des fenêtres permettant d'extraire les temps courts)	141
Figure II-11 : Visualisation de deux acquisitions complémentaires temps longs en haut (2000ns) et temps courts en bas (100 ns) pour un même échantillon, toutes deux réparties sur 4096 canaux de comptage	142
Figure II-12 : Evolution des spectres temps longs (900 ns), au fur et à mesure de la réhydratation d'un échantillon de zéolithe témoin non irradié (taux de chargement reportés sur la Figure II-9, page 140).....	145
Figure II-13 : Evolution des spectres temps courts (30 ns) au fur et à mesure de la réhydratation d'un échantillon de zéolithe témoin non irradié (taux de chargement reportés sur Figure II-10, page 141)	145
Figure II-14 : Spectres obtenus pour un taux de chargement moyen de 10,9 % au moment des acquisitions en PALS (les taux de chargement précis pour chaque échantillon sont donnés entre parenthèses et sont reportés sur Figure II-10, page 141). Les échantillons étudiés ont été irradiés au préalable à des taux de chargement de 4, 7 et 13 % puis déshydratés avant leur caractérisation en PALS.	146

Figure II-15 : Evolution des temps de vie τ_3 et τ_4 et de leur intensité, I_3 et I_4 , associée à l’annihilation de l’o-Ps, lors de la réhydratation de la zéolithe 4A de référence..... 148

Figure II-16 : Evolution de la composante τ_4 (attribuée à l’annihilation de l’o-Ps dans les cages α des zéolithes 4A) dans l’ensemble des échantillons dont la réhydratation est suivie en PALS (5 échantillons irradiés et un échantillon de référence) 149

Figure II-17 : Evolution de I_4 , poids statistique de la composante τ_4 (attribuée à l’annihilation de l’o-Ps dans les cages α des zéolithes 4A) dans l’ensemble des échantillons dont la réhydratation est suivie en PALS (5 échantillons irradiés et un échantillon de référence)..... 150

Figure II-18 : Comparaison des deux méthodes de correction du bruit de fond lors des acquisitions DBS, méthode de T. Thomé et méthode adaptée, considérant le bruit de fond avant et après le pic à 511 keV comme des fonctions linéaires de l’énergie et non comme des constantes. 152

Figure II-19 : Représentation des bornes d’intégration des paramètres S et W pour un exemple de spectre expérimental (Zéolithe 4A témoin, taux de chargement en eau de 0,7 %)..... 153

Figure II-20 : Suivi de la réhydratation de l’échantillon de référence par DBS 153

Figure II-21 : Variation de S (intégré entre 510 et 512 keV) lors des acquisitions Doppler réalisées pour les échantillons de zéolithes 4A irradiées et la zéolithe de référence. 154

Figure II-22 : S en fonction de W pour chaque échantillon de zéolithe et chaque taux de chargement en eau, étudiés en DBS 155

Figure II-23 : Paramètre R, (Rapport de S sur W), en fonction du taux de chargement en eau, pour chacun des échantillons étudiés. S est calculé pour une fenêtre allant de 510 à 512 keV et W pour une fenêtre allant de 503 à 509 keV et de 513 à 519 keV. 155

Liste des tableaux

Tableau II-1 : Conditions d’irradiations des échantillons étudiés en SAP (PALS et DBS), avec respectivement, la désignation adoptée pour chaque échantillon, le taux de chargement au moment de l’exposition aux rayonnements ($H_{\text{irradiations}}$), la source de rayonnements externes et le débit de dose expérimental mesuré par dosimétrie de Fricke, la dose totale déposée (optimisée par simulation) et le rendement de dégagement de H_2 calculé par rapport à l’énergie déposée dans l’eau ou dans le système. 138

Tableau II-2 : temps de vie τ_3 , τ_4 et τ_{long} ainsi que leurs poids statistiques respectifs I_3 , I_4 et I_{long} extraits des spectres réalisés à différents taux de chargement en eau pour l’échantillon de référence (avec une résolution de 0,4616 ns, $\tau_{\text{source}} = 0,3972$ ns et $I_{\text{source}} = 9,97\%$). Les incertitudes correspondent aux déviations standards données par le logiciel de déconvolution LT. 147

Chapitre 4

Les rôles joués par les zéolithes 4A sur la radiolyse de l'eau adsorbée

Chapitre 4 : Les rôles joués par les zéolithes 4A sur la radiolyse de l'eau adsorbée

Introduction	168
I. Les zéolithes 4A et la radiolyse de l'eau	169
1.1. Mobilité de l'eau.....	170
a. Nuance entre production et dégagement de dihydrogène.....	170
b. Radiolyse de la glace et radiolyse de l'eau confinée	171
1.2. Transferts d'énergie.....	172
a. Energies de dissociation	172
b. Mécanisme des transferts d'énergie	173
c. Quantification des transferts d'énergie.....	174
1.3. Catalyse aux interfaces zéolithes – eau	176
a. Mécanisme de formation de H ₂ et O ₂ lors de la radiolyse de l'eau libre.....	176
b. Influence des radicaux hydroxyles sur le dégagement de H ₂	179
1.4. Zéolithes 4A et radiolyse de l'eau : synthèse des processus proposés	181
II. Les zéolithes 4A et la recombinaison H ₂ /O ₂	182
2.1. Identification et caractéristiques de la recombinaison entre H ₂ et O ₂	182
a. Recombinaison du dihydrogène lors des irradiations externes.....	182
b. Recombinaison H ₂ / O ₂ lors de l'autoradiolyse <i>in-situ</i> de l'eau tritiée	184
2.2. Rôle catalytique des zéolithes 4A.....	190
III. Application à l'entreposage d'eau tritiée dans les zéolithes 4A.....	194
a. Pérennité des entreposages zéolithes 4A/eau tritiée	194
b. Taux de chargement et dégagement de dihydrogène.....	195
Conclusions et perspectives.....	196
Références	198
Liste des figures.....	201
Liste des tableaux	202

Introduction

L'analyse des gaz dégagés lors de la radiolyse de l'eau adsorbée dans les zéolithes 4A a confirmé que celles-ci favorisent le dégagement initial de dihydrogène par rapport à l'eau libre. Ce résultat est commun aux irradiations externes et aux irradiations *in-situ* engendrées par l'eau tritiée adsorbée dans les zéolithes 4A. Les analyses de gaz ont également mis en évidence, dans certaines conditions, un phénomène original de recombinaison totale entre le dihydrogène et le dioxygène produits lors de la décomposition de l'eau. Le rôle des zéolithes s'avère donc complexe et semble même varier au cours de la radiolyse, puisqu'elles peuvent favoriser la décomposition de l'eau, avant de favoriser, au contraire, la recombinaison entre les produits de radiolyse.

Pourtant la caractérisation approfondie des zéolithes irradiées n'a pas révélé de modifications physico-chimiques de la matrice qui pourraient expliquer ce changement de comportement. Etant donnée l'absence d'altération des zéolithes lors de leur caractérisation post-irradiations, elles seront considérées comme des catalyseurs et non comme des réactifs. Ce chapitre a pour but de proposer des processus qui peuvent expliquer les rôles des zéolithes sur la radiolyse, à partir des dégagements gazeux mesurés au cours du temps et du dépôt d'énergie.

Nous discuterons de plusieurs phénomènes qui peuvent expliquer que le dégagement de dihydrogène soit d'abord favorisé lorsque l'eau est adsorbée dans les zéolithes. Les conditions dans lesquelles une recombinaison entre H_2 et O_2 est observée seront ensuite examinées. A l'issue de cette analyse, nous proposerons un modèle numérique simple ayant pour but de prédire dans le temps une telle recombinaison.

La synthèse de cette discussion et l'étude de ce premier modèle nous permettront de dégager quelques perspectives, en lien avec l'entreposage d'eau tritiée sous forme adsorbée dans les zéolithes 4A.

I. Les zéolithes 4A et la radiolyse de l'eau

Le suivi du dégagement de dihydrogène dans le cas des zéolithes soumises aux irradiations externes a mis en évidence un rendement de dégagement de H_2 qui n'est pas proportionnel au taux de chargement, mais qui présente des maxima (Tableau I-1). Ceux-ci diffèrent suivant que l'on considère le dépôt primaire d'énergie dans l'eau ou le dépôt total d'énergie dans le système. Dans le premier cas, aucun transfert d'énergie de la zéolithe à l'eau n'est pris en compte, dans le second, on considère que toute l'énergie est transférée. Lorsque G_{H_2} est calculé par rapport au dépôt primaire d'énergie dans l'eau, il est maximum pour un taux de chargement en eau de 4 %, que les systèmes soient exposés au ^{137}Cs ou aux électrons accélérés à 10 MeV. Lorsque G_{H_2} est calculé par rapport au dépôt total d'énergie dans le système zéolithe 4A/eau, un maximum est mis en évidence lors des irradiations à faible débit de dose ($5,4 \text{ Gy}\cdot\text{min}^{-1}$, ^{137}Cs). A fort débit de dose ($16,1 \text{ kGy}\cdot\text{min}^{-1}$), G_{H_2} atteint rapidement un palier (Tableau I-1), puisqu'il ne présente pas d'évolution significative au-delà d'un taux de chargement de 5 % environ.

A l'inverse, aucun maximum n'est mis en évidence lors du suivi de la radiolyse *in-situ*, c'est-à-dire lorsque la radiolyse est suivie pour de l'eau tritiée adsorbée dans les zéolithes 4A. Celle-ci a été suivie pour cinq taux de chargement en eau et deux activités volumiques. Un dégagement significatif de dihydrogène n'a alors été observé que pour six des dix configurations ainsi étudiées. Il s'agit des zéolithes contenant les plus grandes quantités d'eau, pour lesquelles le rendement de dégagement de H_2 augmente avec le taux de chargement en eau (Annexe 4).

Variation du rendement radiolytique G_{H_2} avec le taux de chargement en eau			
	HTO e^- ($E_{\text{moyenne}} = 5,7 \text{ keV}$)	^{137}Cs γ ($E = 662 \text{ keV}$)	LINAC e^- ($E = 10 \text{ MeV}$)
G_{H_2} (calculé par rapport à E_{eau})	Augmente avec le taux de chargement en eau	Maximum ~ 4 %	Maximum ~ 4 %
G_{H_2} (calculé par rapport à $E_{\text{système}}$)	Augmente avec le taux de chargement en eau	Maximum ~ 13 %	Augmente avec le taux de chargement en eau (palier)

Tableau I-1: Variation du rendement radiolytique de dégagement de H_2 calculé par rapport au dépôt primaire d'énergie dans l'eau ou au dépôt d'énergie total dans le système, pour les trois sources d'irradiations étudiées

Les maxima indiquent les taux de chargement pour lesquels l'influence des zéolithes est maximale. En particulier, un maximum commun aux irradiations γ (^{137}Cs , $E = 662 \text{ keV}$) et aux irradiations électroniques (LINAC, $E = 10 \text{ MeV}$) est mis en évidence, lorsque le rendement est calculé par rapport au dépôt primaire d'énergie dans l'eau (Tableau I-1).

L'augmentation du dégagement de dihydrogène en présence de zéolithes, l'existence de deux taux de chargement pour lesquels G_{H_2} est maximum, à 4 et 13 %, nous conduisent à proposer plusieurs influences possibles de la zéolithe sur la décomposition de l'eau.

Les facteurs susceptibles d'intervenir sur la décomposition de l'eau au cours de la radiolyse sont : la mobilité de l'eau, les transferts d'énergie de la zéolithe à l'eau et la catalyse aux interfaces adsorbant/adsorbat.

1.1. Mobilité de l'eau

a. Nuance entre production et dégagement de dihydrogène

Nous nous sommes d'abord interrogés sur les quantités de H_2 mesurées lors des analyses de gaz que nous avons réalisées, pour les trois sources de rayonnements étudiées. Il convient de se demander si nous avons mesuré la quantité de dihydrogène produite, ou si les zéolithes piègent ou limitent la diffusion du dihydrogène produit au sein de la matrice. Dans ce cas, nous mesurons un dégagement de dihydrogène qui peut être inférieur à la quantité produite.

Une étude de l'adsorption de dihydrogène dans les zéolithes 4A met en évidence une faible affinité entre la zéolithe et le dihydrogène [1]. Les isothermes d'adsorption montrent une saturation pour des taux massiques de 1,54 % à 77 K et 0,28 % à température ambiante, pour une pression de H_2 qui s'élève à 15 bars. Néanmoins, cette étude porte sur une zéolithe 4A sèche. La diffusion du dihydrogène formé lors de l'irradiation d'une zéolithe contenant de l'eau est susceptible d'être différente. Les molécules d'eau en forte interaction avec la matrice et dont la mobilité est très limitée peuvent induire un encombrement stérique qui gênerait la diffusion des produits de radiolyse vers l'extérieur.

Lors des irradiations externes, la zéolithe 4A (CECA) chargée à 9 % en eau (0,7949 g de zéolithes et 0,0719 g d'eau) irradiée par les électrons accélérés à 10 MeV, a fait l'objet de deux analyses consécutives. La première analyse, réalisée par chromatographie en phase gazeuse, suivant le protocole détaillé dans le chapitre 2, a mis en évidence un dégagement de 3,68 μ moles de dihydrogène pour un dépôt d'énergie de 95,92 kGy. Les gaz de radiolyse ont été éliminés par l'application brève d'un vide primaire. Une seconde analyse a ensuite été réalisée, ne montrant pas de traces de H_2 . Aucune diffusion de dihydrogène n'est donc détectée dans un délai de plusieurs minutes suivant l'analyse de gaz, malgré la mise sous vide de l'ampoule. Ce résultat peut indiquer que H_2 diffuse facilement vers l'extérieur de la zéolithe et qu'il est complètement éliminé lors de la mise sous vide. Il peut également signifier qu'une quantité résiduelle de dihydrogène reste piégée dans la zéolithe et nécessite davantage de temps pour diffuser, ou nécessite un apport d'énergie.

Par ailleurs, lors des irradiations externes, lorsque des doses similaires sont déposées, nous avons observé des rendements radiolytiques en dihydrogène, constants au cours des irradiations successives. Le comportement des systèmes zéolithes 4A/eau reste identique malgré l'accumulation des

irradiations, indiquant un retour à leur état initial après élimination des gaz de radiolyse. Si un piégeage de dihydrogène par la zéolithe 4A a lieu, celui-ci n'a pas d'influence significative sur le dégagement suivant. La quantité de dihydrogène éventuellement piégée est donc faible.

Néanmoins, nous choisissons de conserver la nuance introduite par le terme de « dégagement » de dihydrogène, n'étant pas en mesure de quantifier précisément la quantité résiduelle qui pourrait rester confinée dans la zéolithe.

b. Radiolyse de la glace et radiolyse de l'eau confinée

L'eau adsorbée dans la zéolithe 4A jusqu'à un taux de chargement voisin de 4 % occupe les cages β et se trouve en très forte interaction avec la zéolithe. A l'échelle moléculaire, elle est alors dans un état extrêmement figé, parfois décrit comme un cinquième état physique de l'eau [2]. L'entropie de l'eau adsorbée dans des zéolites 4A échangées à 50 % avec des cations Mg^{2+} est déterminée par des mesures calorimétriques [3]. Elle est de $3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ alors que l'entropie résiduelle de la glace à 0 K est de $3,37 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Ce résultat illustre bien la forte immobilisation de l'eau adsorbée dans les zéolites. Cette dernière pourrait favoriser la décomposition de l'eau et la formation de H_2 . En effet, le rendement de dégagement du dihydrogène, lorsque les zéolites sont exposées aux deux sources de rayonnement externes, présente un maximum pour un taux de chargement en eau de 4 %. Dans cet état d'hydratation particulier, l'eau confinée dans les cages β présente un maximum d'interaction avec la zéolithe qui induit une forte immobilisation de l'eau.

Nous nous sommes alors intéressés à la radiolyse de la glace. Plusieurs rendements radiolytiques sont disponibles dans la bibliographie [4], [5] pour de la glace exposée à des sources de rayonnement gamma (Figure I-1).

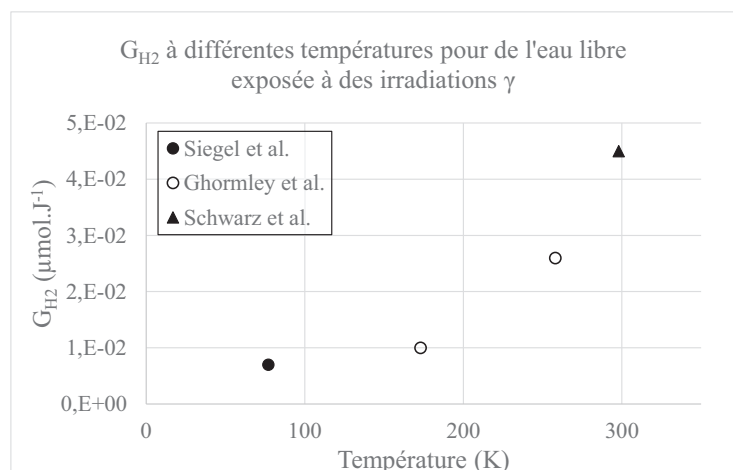


Figure I-1 : Rendements de dégagement de H_2 dans l'eau sous forme de glace à différentes températures (d'après [4], [5])
Rendement de dégagement de H_2 dans l'eau libre à 25°C représenté à titre d'information [6]

Dans les deux cas, de l'eau à l'état de glace est exposée à deux sources gamma de ^{60}Co , d'activités différentes : tantôt de 300 Ci [4], tantôt de 10 000 Ci [5]. Le dihydrogène dégagé par la radiolyse de l'eau est quantifié par des analyses de gaz (spectrométrie de masse) réalisées après fusion

de l'eau. Le rendement radiolytique de dégagement de dihydrogène de l'eau libre, à température ambiante ($0,045 \mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$ [6]), est rappelé à titre de comparaison sur la Figure I-1.

Une diminution du rendement radiolytique de dégagement de dihydrogène est relevée lorsque la température diminue et que l'eau se trouve à l'état solide, par rapport au rendement relevé dans l'eau libre, irradiée à température ambiante.

Lorsque la mobilité des molécules d'eau diminue à l'échelle moléculaire, une diminution de G_{H_2} est alors observée, tandis que ce rendement augmente pour l'eau immobilisée par le confinement dans les zéolithes. Ainsi, plutôt que l'état extrêmement organisé de l'eau adsorbée dans les cages β , c'est la très forte interaction entre l'eau et les zéolithes qui semble être davantage responsable de l'important dégagement de H_2 . Lorsque les zéolithes sont hydratées à un taux de chargement de 4%, elles se trouvent dans la configuration où l'interaction entre la matrice et l'eau adsorbée est la plus forte. Cette configuration semble favoriser les transferts d'énergie, expliquant la valeur élevée de G_{H_2} lorsque seul le dépôt primaire d'énergie dans l'eau est pris en compte.

1.2. Transferts d'énergie

a. Energies de dissociation

Les ordres de grandeur des énergies de dissociation des principales liaisons covalentes rencontrées dans les systèmes zéolithes 4A/eau sont :

- $Al - O$: $512 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [7]
- $Si - O$: $798 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [7]
- $H - OH$: $498,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [8]

L'énergie de liaison entre les atomes qui composent la structure zéolithique est plus élevée que celle qui lie les atomes d'oxygène et d'hydrogène qui composent les molécules d'eau. Cette comparaison, en accord avec la stabilité de la structure, indique que les liaisons $Al - O$ ou $Si - O$ sont plus difficiles à rompre que les liaisons qui composent les molécules d'eau.

De plus, la rupture des liaisons covalentes $H - OH$ est facilitée par l'adsorption de l'eau, qui entraîne un affaiblissement des liaisons entre l'hydrogène et l'oxygène. Cet affaiblissement est dû à la formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les atomes d'oxygène constitutifs de la structure zéolithique ou des molécules d'eau voisines [9]. La décomposition de l'eau au cours de la radiolyse est alors favorisée durant les étapes physique et physico-chimique. Elle induit une concentration en produits primaires de la radiolyse qui est plus importante à l'issue de l'étape de chimie homogène et augmente la quantité de produits stables formés pour une même quantité d'énergie déposée.

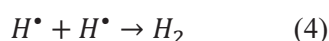
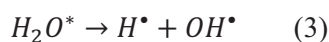
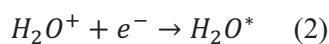
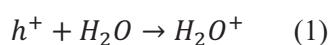
La zéolithe peut ainsi induire une augmentation du rendement radiolytique de dégagement de H₂ en fragilisant les liaisons qui composent les molécules d'eau. Cette hypothèse explique également que le dégagement de H₂ sous l'effet des rayonnements soit favorisé pour de l'eau simplement adsorbée à une interface, sans confinement [10]–[13].

De plus, l'énergie déposée dans les zéolithes 4A, puisqu'elle ne conduit pas à une altération de ce matériau, peut être dissipée par des phénomènes de transferts qui favorisent alors la radiolyse de l'eau. Ces phénomènes sont souvent proposés pour expliquer des rendements radiolytiques élevés, mesurés lorsque de l'eau adsorbée à une interface ou dans des pores est irradiée [14], [15].

b. Mécanisme des transferts d'énergie

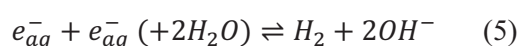
Deux mécanismes sont proposés dans la bibliographie pour expliquer le transfert d'énergie entre une surface et l'eau adsorbée lorsque l'ensemble est irradié [11], [14], [16], [17]. Ces deux mécanismes sont associés à la formation d'électrons ou de paires électrons-trous (excitons) dans la matrice, capables de migrer jusqu'aux interfaces où ils réagissent avec les molécules d'eau.

Le mécanisme, proposé pour expliquer que la recombinaison d'un exciton à l'interface Al₂O₃/eau [10], [16] entraîne un dégagement supplémentaire de dihydrogène, est décrit par les équations suivantes :

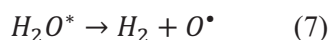
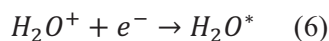


La réaction d'un trou h^+ avec une molécule d'eau entraîne la formation d'eau positivement chargée, H_2O^+ (équation 1). Cette dernière, en réagissant ensuite avec un électron, forme de l'eau excitée H_2O^* (équation 2), qui se décompose pour former un radical hydroxyle et un radical hydrogène (équation 3). Ces derniers peuvent réagir entre eux et conduire à la formation de dihydrogène (équation 4). Ce mécanisme peut être appliqué aux zéolithes et expliquer le transfert d'énergie de la zéolithe à l'eau. Il est cohérent avec les analyses de gaz et la formation de H₂ en excès, lorsque l'eau est adsorbée dans les zéolithes.

Le second mécanisme est fondé sur la migration d'électrons plutôt que celle d'excitons. La migration d'électrons seuls, de la matrice vers l'eau adsorbée, entraîne d'abord leur solvatation, avant qu'ils ne réagissent avec les molécules d'eau selon la réaction proposée par Buxton et al. [18] :



Ce second mécanisme de transfert d'énergie est discuté par Laverne et al. [14]. Les auteurs ont mesuré l'influence de « scavengers » sur le dégagement de dihydrogène lors de la radiolyse d'eau adsorbée. L'influence des espèces consommatrices d'électrons non hydratés s'est avérée plus importante que celle des « scavengers » de l'électron hydraté. Ils en déduisent que du dihydrogène stable est formé dès l'étape de chimie hétérogène, suivant un mécanisme proche de celui proposé pour la recombinaison dissociative des excitons, qui est décrit par les équations suivantes :



Si le mécanisme de transfert d'énergie aux interfaces adsorbants-adsorbat n'est pas clairement établi aujourd'hui, l'électron, qu'il soit hydraté ou non et apparié ou non à un trou, est généralement désigné comme le vecteur du transfert d'énergie. Il est alors tout à fait logique que les rendements radiolytiques soient affectés par le taux de chargement en eau, qui modifie sensiblement l'environnement électronique aux interfaces. LaVerne et Tandon [15] ont d'ailleurs mis en évidence un rendement radiolytique de dégagement de H₂ qui diminue avec le nombre de couches d'eau adsorbées.

Un processus de transfert d'énergie entre un adsorbant et un adsorbat est souvent proposé pour expliquer que le dégagement de dihydrogène est favorisé lorsque l'eau irradiée est adsorbée. Ce processus peut être transposé aux zéolithes, avec lesquelles l'eau est en très forte interaction. Il est appuyé par le fait que la radiolyse de la glace indique une diminution de G_{H_2} pour de l'eau dont la mobilité est très réduite. La quantité d'énergie transférée d'une matrice ou d'une surface à l'eau adsorbée peut être calculée.

c. Quantification des transferts d'énergie

LaVerne et al. se sont intéressés aux transferts d'énergie d'une surface vers l'eau adsorbée lorsque l'ensemble est irradié [15]. Ils ont calculé la quantité d'énergie transférée en admettant que le rendement radiolytique de dégagement de H₂ dans l'eau adsorbée est identique au rendement radiolytique mesuré dans l'eau libre. Lors d'irradiations gamma de surfaces de CeO₂ (source de ⁶⁰Co, induisant un débit de dose de 202 Gy.min⁻¹ mesuré par dosimétrie de Fricke), les calculs effectués par ces auteurs montrent qu'elles transfèrent à l'eau adsorbée 4 % de l'énergie qu'elles reçoivent initialement. Dans la même référence, le calcul réalisé pour des surfaces de ZrO₂ indique qu'elles transfèrent 18 % de leur dépôt initial d'énergie.

Nous avons appliqué cette méthode pour calculer les quantités d'énergies qui seraient transférées des zéolithes 4A vers l'eau adsorbée. L'excès de dihydrogène mesuré permet de calculer l'excès d'énergie déposé dans l'eau, attribué aux transferts d'énergie de la matrice à l'eau. Les quantités d'énergie transférées lors de l'ensemble des irradiations externes que nous avons réalisées sont présentées dans le Tableau I-2 et dans le Tableau I-3. Elles sont calculées à partir des équations 8 et 9.

$$E_{\text{transférée matrice} \rightarrow \text{eau}} = E_{\text{apparente déposée dans l'eau}} - E_{\text{primaire eau}} \quad (8)$$

$$E_{\text{transférée matrice} \rightarrow \text{eau}} = \frac{n_{\text{H}_2}}{G_{\text{H}_2 \text{ eau libre}}} - E_{\text{primaire eau}} \quad (9)$$

Le Tableau I-2 présente la quantité d'énergie transférée de la matrice à l'eau lorsque les systèmes zéolithe 4A/eau sont exposés à la source de ^{137}Cs . Le Tableau I-3 présente les mêmes grandeurs calculées pour les échantillons de zéolithes exposées aux électrons accélérés à 10 MeV. Le dépôt primaire d'énergie dans l'eau ($E_{\text{primaire eau}}$) est calculé à partir du dépôt d'énergie dans tout le système ($E_{\text{système}}$) déterminé expérimentalement et optimisé par simulation Monte-Carlo. Le dépôt primaire d'énergie dans la zéolithe ($E_{\text{zéolithes}}$) représente la différence entre les deux. Pour chaque échantillon, nous avons considéré la dose totale déposée et la quantité totale de H_2 dégagée (n_{H_2}) pour calculer le dépôt apparent d'énergie dans l'eau ($E_{\text{apparente déposée dans l'eau}}$) d'après les équations 8 et 9. La quantité d'énergie transférée de la matrice à l'eau est calculée comme étant la différence entre le dépôt apparent d'énergie dans l'eau et le dépôt primaire expérimental optimisé. La quantité d'énergie transférée est discutée en pourcentage de l'énergie initialement déposée dans la zéolithe :

$$E_{\text{transférée matrice} \rightarrow \text{eau}} (\%) = \frac{E_{\text{transférée matrice} \rightarrow \text{eau}} (J)}{E_{\text{zéolithes}} (J)} \quad (10)$$

Taux de chargement en eau (%)	3,1	4,1	5,6	7,1	13,0	19,1
$E_{\text{primaire eau}}$ (J)	16,1	24,1	32,4	18,3	44,9	51,9
$E_{\text{système}}$ (J)	396,1	455,3	458,2	207,1	296,3	246,6
$E_{\text{zéolithes}}$ (J)	380,0	431,2	425,8	188,8	251,5	194,7
n_{H_2} (μmol)	1,57	3,14	4,14	2,45	6,09	4,16
$E_{\text{apparente déposée dans l'eau}}$ (J)	34,9	69,8	92,1	54,4	135,3	92,4
$E_{\text{transférée matrice} \rightarrow \text{eau}}$ (J)	18,8	45,8	59,7	36,1	90,5	40,5
$E_{\text{transférée matrice} \rightarrow \text{eau}}$ (%)	5,0	10,6	14,0	19,1	36,0	20,8

Tableau I-2 : Estimation de l'énergie transférée de la matrice zéolithique à l'eau lorsque les systèmes zéolithes 4A/eau sont exposés aux irradiations gamma (source de ^{137}Cs). Le dépôt apparent d'énergie dans l'eau et la quantité d'énergie transférée de la zéolithe à l'eau sont calculés d'après les équations 8 et 9. $E_{\text{primaire eau}}$, $E_{\text{système}}$ et $E_{\text{zéolithes}}$ sont calculées à partir de la dosimétrie expérimentale optimisée par simulation Monte-Carlo.

Les quantités d'énergie qui doivent être transférées de la zéolithe à l'eau pour expliquer les rendements radiolytiques que nous avons observés (Tableau I-2 et Tableau I-3) sont beaucoup plus importantes que dans le cas des surfaces de CeO_2 et de ZrO_2 . Dans le cas des irradiations électroniques, la quantité d'énergie qui devrait être déposée dans l'eau, si le rendement radiolytique de dégagement du dihydrogène de l'eau adsorbée était de $0,045 \mu\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$, est supérieure à la totalité de l'énergie déposée dans le système.

Taux de chargement en eau (%)	3,6	4,6	5,8	7,1	11,7	13,0	18,7
$E_{\text{primaire eau}}$ (J)	35,3	42,3	46,1	63,0	97,9	124,8	160,3
$E_{\text{système}}$ (J)	1011,1	950,6	824,3	923,8	891,2	1029,7	937,6
$E_{\text{zéolithes}}$ (J)	975,8	908,3	778,3	860,8	793,3	904,9	777,3
n_{H_2} (μmol)	44,7	29,0	19,4	42,3	36,9	48,3	41,5
$E_{\text{apparente déposée dans l'eau}}$ (J)	993,3	644,4	431,1	940,0	820,0	1073,3	922,2
$E_{\text{transférée matrice}\rightarrow\text{eau}}$ (J)	958,0	602,1	385,0	877,0	722,2	948,5	761,9
$E_{\text{transférée matrice}\rightarrow\text{eau}}$ (%)	98,2	66,3	49,5	101,9	91,0	104,8	98,0

Tableau I-3 : Estimation de l'énergie transférée de la matrice zéolithique à l'eau lorsque les systèmes zéolithes 4A/eau sont exposés aux irradiations électroniques (Electrons accélérés par le LINAC à 10 MeV). Le dépôt apparent d'énergie dans l'eau et la quantité d'énergie transférée de la zéolithe à l'eau sont calculés d'après les équations 8 et 9. $E_{\text{primaire eau}}$, $E_{\text{système}}$ et $E_{\text{zéolithes}}$ sont calculées à partir de la dosimétrie expérimentale optimisée par simulation Monte-Carlo.

Si la zéolithe est susceptible de dissiper l'énergie qu'elle reçoit en la transférant aux molécules d'eau, elle joue nécessairement un rôle supplémentaire sur la radiolyse. Sa composition atomique lui permet notamment de jouer un rôle de catalyseur en offrant des sites d'adsorption potentiels.

1.3. Catalyse aux interfaces zéolithes – eau

a. Mécanisme de formation de H_2 et O_2 lors de la radiolyse de l'eau libre

D'après les modèles existants pour décrire la radiolyse de l'eau libre [18], [19] cinq réactions sont proposées pour expliquer la production de H_2 et deux réactions décrivent au contraire sa recombinaison. L'ensemble de ces équations est résumé dans le Tableau I-4. Les constantes de vitesses associées à ces réactions dans le cas de l'eau libre ne sont pas applicables dans le cas de l'eau confinée. En effet, la diffusion des espèces produites par la radiolyse est susceptible d'être largement affectée par le réseau des volumes libres formé dans la zéolithe, ainsi que par la présence d'eau adsorbée. Ces constantes ne permettent pas non plus de classer les réactions des plus rapides aux plus lentes, puisque la diffusion sera ralentie différemment suivant la nature des espèces radiolytiques.

Par ailleurs, un dégagement significatif de O_2 , suivi dans le cadre de l'étude de l'autoradiolyse de l'eau tritiée est mis en évidence dans huit des dix réservoirs dont l'étanchéité est confirmée. Le rendement radiolytique moyen de O_2 est compris entre 0,035 et 0,056 $\mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$. Il est donc chaque fois supérieur au rendement relevé lors de l'autoradiolyse de l'eau tritiée libre, où il est initialement de 0,027 $\mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$ et atteint une valeur moyenne de 0,018 $\mu\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$ après 260 jours de suivi [19].

REACTIONS CONDUISANT A LA PRODUCTION DE H ₂		
Réactions intervenant durant l'étape de chimie hétérogène :		
(11)	$e_{aq}^- + H^\bullet \rightleftharpoons H_2 + 2HO^-$	[18], [20]
(12)	$H^\bullet + H^\bullet \rightleftharpoons H_2$	[19], [20]
(13)	$e_{aq}^- + e_{aq}^- \rightleftharpoons H_2 + 2HO^-$	[18]–[20]
Réactions intervenant durant l'étape de chimie homogène :		
(14)	$H^\bullet + H_2O \rightleftharpoons H_2 + HO^\bullet$	[18], [19]
(15)	$H^\bullet + e_{aq}^- \rightleftharpoons H_2 + HO^-$	[18]–[20]
REACTIONS CONDUISANT A LA RECOMBINAISON DE H ₂		
Réactions intervenant durant l'étape de chimie homogène :		
(16)	$HO^\bullet + H_2 \rightleftharpoons H^\bullet + H_2O$	[18]–[20]
(17)	$O^- + H_2 \rightleftharpoons e_{aq}^-$	[19]

Tableau I-4 : Réactions conduisant à la formation de H₂ ou à sa recombinaison, rencontrées dans trois modèles décrivant la radiolyse de l'eau libre, avec leurs constantes de réactions [18]–[20]

REACTIONS CONDUISANT A LA PRODUCTION DE O ₂		
(18)	$HO^\bullet + HO_2^\bullet \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	[18]–[20]
(19)	$HO^\bullet + O_2^- \rightleftharpoons O_2 + HO^-$	[18]–[20]
(20)	$HO_2^\bullet + O_2^- \rightleftharpoons O_2 + HO_2^-$	[18]–[20]
(21)	$HO_2^\bullet + HO_2^\bullet \rightleftharpoons O_2 + H_2O_2$	[18]–[20]
(22)	$HO_2^\bullet + H_2O_2 \rightleftharpoons O_2 + HO^\bullet + H_2O$	[18], [20]
(23)	$O_3^- \rightleftharpoons O^- + O_2$	[19]
(24)	$O_3^- + H^+ \rightleftharpoons O_2 + HO^\bullet$	[19]
(25)	$O_2^- + O_2^- \rightleftharpoons O_2 + HO_2^- + HO^-$	[19]
(26)	$O_2^- + H_2O_2 \rightleftharpoons O_2 + HO^- + HO^\bullet$	[18], [20]
REACTIONS CONDUISANT A LA RECOMBINAISON DE O ₂		
(27)	$H^\bullet + O_2 \rightleftharpoons H^+ + O_2^-$	[18]–[20]
(28)	$e_{aq}^- + O_2 \rightleftharpoons O_2^- + H_2O$	[18]–[20]
(29)	$O^- + O_2 \rightleftharpoons O_3^-$	[18], [20]

Tableau I-5 : Réactions conduisant à la formation de O₂ ou à sa recombinaison, rencontrées dans trois modèles décrivant la radiolyse de l'eau libre, avec leurs constantes de réactions [18]–[20]

Le dégagement de O_2 est donc également favorisé par la présence des zéolithes dans le cas des irradiations *in-situ*, mais dans une moindre mesure par rapport à H_2 . Le suivi du rapport entre le dégagement de H_2 et le dégagement de O_2 fournit également des informations. A ce titre il a été étudié au fil de la radiolyse en situation d'entreposage. Pour de l'eau tritiée libre, le rapport mesuré est proche de 2 : il est de 1,7 à 1,9, confirmant la formation de H_2O_2 , suivie expérimentalement, en très faibles quantités [19]. Lors de l'autoradiolyse de l'eau adsorbée dans les zéolithes 4A, le rapport n_{H_2}/n_{O_2} se stabilise au cours du temps à une valeur légèrement supérieure à 2 (Figure I-2).

Le dégagement de dioxygène est un indicateur supplémentaire renseignant sur les mécanismes impliqués lors de la radiolyse de l'eau adsorbée. Sa production et sa recombinaison sont décrites par douze équations (Tableau I-5). Ces réactions interviennent durant l'étape de chimie homogène, O_2 n'étant pas un produit primaire de la radiolyse de l'eau.

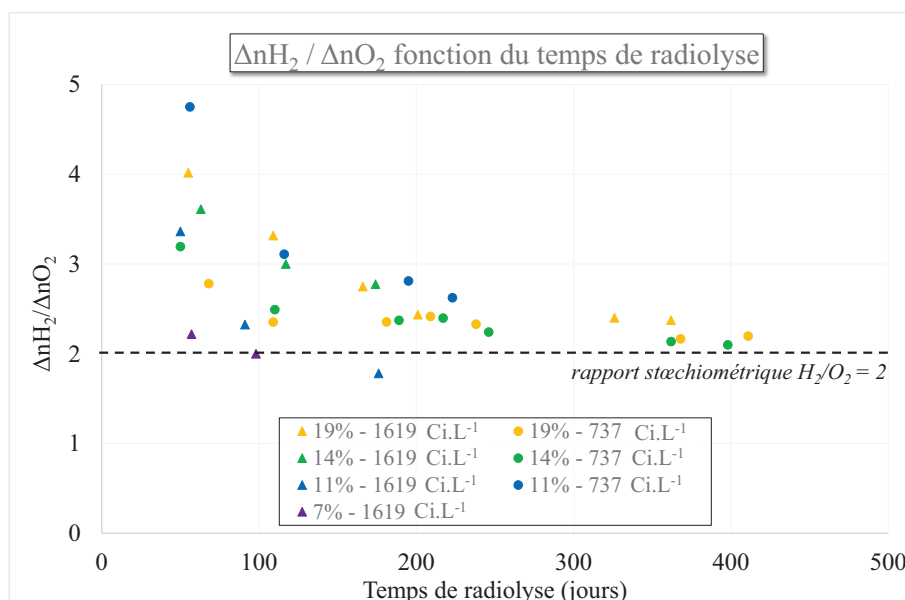


Figure I-2 : Evolution au cours du temps du rapport entre la quantité de H_2 et la quantité de O_2 dégagées depuis le début de la radiolyse dans sept réservoirs utilisés pour suivre l'autoradiolyse de l'eau tritiée adsorbée dans les zéolithes 4A

Les zéolithes 4A peuvent catalyser la production de H_2 et/ou de O_2 de plusieurs manières. Elles peuvent agir sur les réactifs qui conduisent à leur formation, ou sur les précurseurs de ces réactifs. De plus, le dégagement de dihydrogène ou de dioxygène résulte de la compétition entre leur formation et leur recombinaison. Les zéolithes 4A peuvent induire des rendements radiolytiques de dégagement plus élevés en H_2 et O_2 en pénalisant leur recombinaison. Dans ce cas, l'influence et le comportement des radicaux hydroxyles lors de la radiolyse de l'eau en milieu hétérogène ont été étudiés à plusieurs reprises.

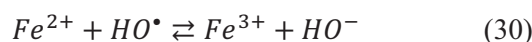
b. Influence des radicaux hydroxyles sur le dégagement de H₂

Le dégagement de dihydrogène dans l'eau est généralement mesuré en présence d'un « scavenger » qui réagit avec les radicaux hydroxyles [6], [21]. $G_{H_2 \text{ apparent}}$ est alors plus élevé puisque la consommation des ions hydroxyles empêche la réaction de recombinaison du dihydrogène :

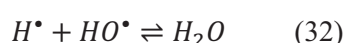
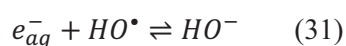


Ce mécanisme est également proposé pour expliquer l'augmentation de G_{H_2} dans le cas de poudres d'alumine Al₂O₃ dispersées dans de l'eau pure à une concentration de 0,25 mg.L⁻¹, exposées à une source d'irradiations gamma (⁶⁰Co, 9 à 14 kGy.h⁻¹) [10]. L'adsorption transitoire des groupements hydroxyles à la surface de l'alumine favorise le dégagement de dihydrogène en ralentissant sa recombinaison.

De plus, lorsque de l'eau contenant des impuretés ioniques, tels que des ions métalliques, est exposée aux irradiations, le dégagement de dihydrogène est également favorisé. Dans le cas particulier des ions fer, une oxydation des ions Fer (II) par les radicaux hydroxyles est proposée pour expliquer l'influence des impuretés sur le dégagement de dihydrogène :



L'adsorption des radicaux hydroxyles à la surface des zéolithes expliquerait de la même manière que le rendement radiolytique de dégagement de H₂ soit favorisé. Par ailleurs, lors de l'étape de chimie hétérogène, un déficit en radicaux hydroxyles induit un excès en radicaux hydrogène et en électrons aqueux d'après les deux équations 31 et 32 :



Or, les électrons aqueux et les radicaux hydrogène sont des précurseurs à la formation de H₂. En effet, ils sont impliqués dans toutes les équations des modèles de Buxton et al. [18], d'Ershov et al. [20] et de Stolz et al. [22] qui décrivent la formation de dihydrogène lors de la radiolyse de l'eau libre (équations 11 à 15, Tableau I-4).

La quantification des radicaux hydroxyles générés lors de la radiolyse en milieu microporeux a fait l'objet d'une étude référencée [23]. G_{OH^\bullet} est calculé à partir de la quantité de 7 hydroxy-coumarine (détectée par fluorescence), formée par la réaction entre les radicaux hydroxyle et la coumarine. Pour des verres partiellement hydratés, le rendement radiolytique en radicaux hydroxyles augmente lorsque le taux de chargement diminue. Ce résultat souligne l'influence des radicaux hydroxyles sur le dégagement de H₂. En effet, lorsque le taux de chargement en eau diminue, le dégagement de radicaux hydroxyles est plus important, ce qui explique un dégagement de dihydrogène amoindri.

Si le lien entre dégagement de radicaux hydroxyles et dégagement de dihydrogène semble ainsi établi, le lien avec le taux de chargement en eau est complexe. En effet, l'adsorption des radicaux hydroxyles, puisqu'elle favorise le dégagement de dihydrogène, entraîne une augmentation de G_{H_2} lorsque davantage de sites d'adsorption sont accessibles. L'augmentation du taux de chargement en eau dans les zéolithes 4A réduit la surface accessible à ces radicaux et devrait donc limiter leur adsorption. Le dégagement de dihydrogène devrait donc être davantage favorisé pour les faibles taux de chargement. Or, G_{H_2} est plus important pour les taux de chargement les plus élevés dans le cas de l'autoradiolyse de l'eau tritiée, et présente des maxima dans le cas des irradiations externes.

Ce résultat témoigne des différents rôles joués par la zéolithe 4A sur la radiolyse de l'eau : elle induit une augmentation des rendements radiolytiques par adsorption des radicaux hydroxyles et grâce à un transfert d'énergie aux interfaces zéolithes 4A/eau. Le rôle joué par l'adsorption des radicaux hydroxyles est d'autant plus important que le nombre de sites d'adsorption est grand. Il est donc davantage marqué lorsque l'écrantage de ces sites diminue, c'est-à-dire lorsque le taux de chargement est faible. Les transferts d'énergie de la zéolithe à l'eau sont au contraire favorisés par l'augmentation du taux de chargement en eau.

Le maximum de dégagement de dihydrogène obtenu pour un taux de chargement en eau de 4% indique que l'adsorption des radicaux hydroxyles serait alors l'effet prédominant pour les deux sources de rayonnements externes. Lorsque les zéolithes sont exposées au ^{137}Cs , le rendement de dégagement de H_2 augmente jusqu'à 13%, taux de chargement pour lequel les transferts d'énergie atteindraient un maximum d'efficacité, alors que le rôle joué par l'adsorption des radicaux hydroxyles deviendrait négligeable. Un lien peut être fait entre ce processus et le taux de chargement en eau des zéolithes. En effet, l'influence grandissante des transferts d'énergie est cohérente avec l'augmentation de la surface interne des zéolithes qui est recouverte d'eau adsorbée. Au contraire, le rôle joué par l'adsorption des radicaux hydroxyles est susceptible de perdre de l'importance lorsque l'écrantage des sites d'adsorption par les molécules d'eau augmente. Lorsqu'un débit de dose plus important est appliqué (électrons accélérés à 10 MeV), le rôle joué par le nombre de sites d'adsorption accessibles semble identique, puisqu'un maximum est également observé au voisinage de 4%. Au contraire l'efficacité des transferts d'énergie paraît affectée par le débit de dose, puisqu'aucun maximum n'est relevé pour des taux de chargement supérieurs.

Lors de la radiolyse de l'eau, le dioxygène est formé lors de l'étape de chimie homogène, notamment par dismutation de H_2O_2 , produit primaire de la radiolyse de l'eau. L'immobilisation des radicaux HO^\bullet est également susceptible d'induire une réduction de la production de H_2O_2 durant l'étape de chimie hétérogène. Une adsorption de surface de ces radicaux pourrait également expliquer que le rapport n_{H_2}/n_{O_2} soit plus important lors de la radiolyse de l'eau adsorbée dans les zéolithes 4A qu'il ne l'est lors de la radiolyse de l'eau libre.

Néanmoins, au regard des équations recensées dans le Tableau I-5, un lien direct entre la diminution de la réactivité des radicaux hydroxyles et le dégagement de dioxygène ne peut pas être établi. En effet, les radicaux hydroxyles contribuent à la formation de dioxygène (équations 18 et 19) mais également à sa recombinaison (équations 22, 24 et 26). Pour qu'un tel lien se dessine clairement, une étude du comportement des précurseurs à la formation de dioxygène tels que H_2O_2 , HO_2^\bullet ou O_2^- est requise.

1.4. Zéolithes 4A et radiolyse de l'eau : synthèse des processus proposés

En résumé, trois rôles potentiels des zéolithes expliquant qu'elles favorisent le dégagement de H_2 et de O_2 ont été discutés :

- L'organisation de l'eau à l'échelle moléculaire, dont la mobilité est extrêmement limitée par son confinement dans les cavités microporeuses de la zéolithe 4A,
- Les transferts d'énergie aux interfaces entre la zéolithe (qui n'est pas altérée par les irradiations) et l'eau adsorbée,
- La catalyse de la décomposition de l'eau par les zéolithes pour former H_2 et O_2 , via l'adsorption de surface des radicaux hydroxyles.

Le confinement de l'eau et son immobilisation, au regard des résultats rencontrés pour la glace irradiée dans différentes conditions, indiquent plutôt une diminution des rendements de dégagement de H_2 et de O_2 lorsque la température diminue et que l'eau est à l'état solide. Cet effet n'explique pas comment les zéolithes agissent sur la décomposition de l'eau. Les transferts d'énergie ont alors été considérés, dans le cas simplifié où l'eau adsorbée présenterait le même rendement radiolytique que l'eau libre, mais qu'un transfert d'énergie de la zéolithe à l'eau induit un rendement radiolytique apparent supérieur. Les quantités d'énergie transférées, ainsi calculées, sont trop importantes et indiquent nécessairement l'accumulation d'un autre effet susceptible d'augmenter les valeurs de G_{H_2} et G_{O_2} . L'adsorption de radicaux hydroxyles à la surface interne des zéolithes semble favoriser également la décomposition de l'eau.

Les processus proposés et discutés dans cette première partie permettent d'expliquer comment la zéolithe peut favoriser la radiolyse de l'eau dans le cas des irradiations *in-situ*, mais également dans le cas des irradiations externes. Les zéolithes 4A ne jouent pas un rôle unique lors de la radiolyse de l'eau adsorbée. En effet, les rendements de dégagement initiaux en dihydrogène sont supérieurs pour l'eau ainsi adsorbée, par rapport à ceux qui sont mesurés dans l'eau libre.

Néanmoins, un phénomène opposé de recombinaison du dihydrogène a été relevé lors des analyses de gaz mises en œuvre pour suivre la radiolyse de l'eau adsorbée, dans le cas des irradiations gamma, ainsi que dans le cas de l'autoradiolyse de l'eau tritiée.

II. Les zéolithes 4A et la recombinaison H₂/O₂

Comme nous l'avons noté lors de nos expériences et d'après la bibliographie [24], dans le cas des irradiations externes, la recombinaison se manifeste par une diminution du rendement de dégagement de dihydrogène G_{H_2} lorsque la quantité d'énergie déposée augmente (Figure II-1). Dans le cas des irradiations *in-situ*, une quasi disparition du dihydrogène et du dioxygène complète et confirme cette recombinaison de H₂.

Nous analyserons dans cette partie les conditions dans lesquelles la recombinaison a lieu, pour tenter d'identifier les facteurs qui en sont à l'origine ou qui l'influencent. Cette analyse nous permettra de proposer des éléments de réponse quant aux rôles joués par les zéolithes sur la recombinaison H₂/O₂ permettant d'établir une relation liant les paramètres d'influence à son temps de déclenchement.

2.1. Identification et caractéristiques de la recombinaison entre H₂ et O₂

a. Recombinaison du dihydrogène lors des irradiations externes

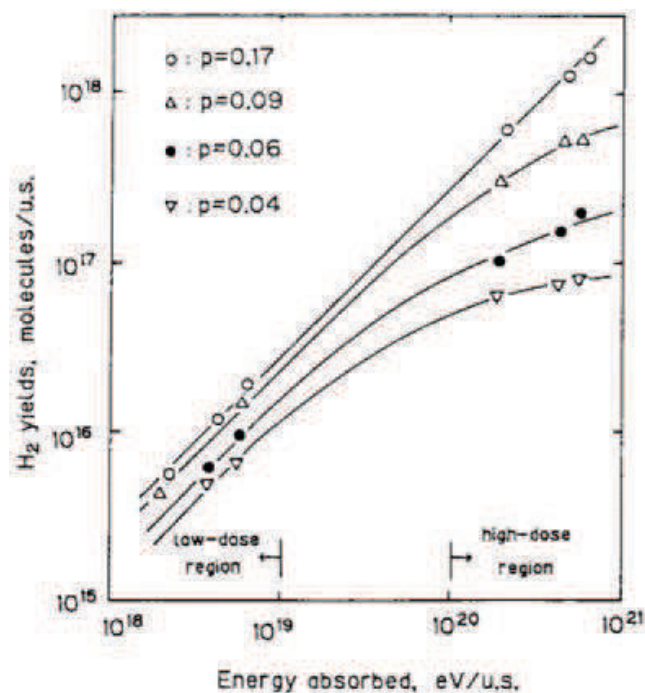


Figure II-1: Quantité de dihydrogène dégagée (nombre de molécules) en fonction de l'énergie déposée dans des zéolithes 5A (en eV par g de zéolithe sèche) pour quatre taux de chargement « p » correspondant ici au rapport de la masse d'eau sur la masse de zéolithes 5A sèche

Dès la fin des années 80, les résultats obtenus par Nakashima et al. [24] permettent déjà de proposer une recombinaison du dihydrogène produit lors de la radiolyse de l'eau adsorbée dans des zéolithes A. La Figure II-1 représente les quantités de dihydrogène dégagées en fonction du dépôt d'énergie dans des systèmes zéolithes 5A/eau exposés à des irradiations gamma. Les auteurs ont étudié le comportement des zéolithes pour quatre taux de chargement différents, de 4, 6, 9 et 17%. Chaque point de la Figure II-1 représente une irradiation suivie d'une analyse de gaz permettant de quantifier le dégagement de dihydrogène. Celui-ci augmente linéairement avec la dose déposée pour l'échantillon hydraté à un taux de chargement proche de la saturation en eau (dans les conditions de l'étude).

En revanche, lorsque les zéolithes 5A sont partiellement hydratées, une diminution de G_{H_2} est observée. Le lien qui se dessine entre le taux de chargement des zéolithes et la recombinaison du dihydrogène est un indicateur de l'implication des sites d'adsorption au sein de la matrice.

Nous avons observé le même phénomène à faible débit de dose, lorsque les zéolithes 4A contenant différentes quantités d'eau sont exposées au ^{137}Cs ($5,4 \text{ Gy}\cdot\text{min}^{-1}$). Néanmoins, il se manifeste différemment, puisque nous avons irradié un même échantillon à plusieurs reprises, en éliminant les gaz de radiolyse entre deux irradiations consécutives (chapitre 2). Notre mode opératoire nous permettait d'atteindre des doses déposées dans les zéolithes qui soient significatives et pertinentes pour une recherche des modifications physico-chimiques radio-induites.

En éliminant le dihydrogène dégagé entre deux irradiations consécutives (durée d'exposition identique), nous avons observé une augmentation linéaire du dégagement de H_2 avec le dépôt cumulé d'énergie. L'augmentation du dépôt d'énergie instantané permet de déterminer quelle est l'influence de l'élimination de H_2 . En effet, une irradiation plus longue s'apparente à deux irradiations courtes consécutives, entre lesquelles le dihydrogène ne serait pas éliminé. Lorsque nous avons augmenté le temps d'irradiation, c'est-à-dire le dépôt instantané d'énergie, nous avons observé une diminution de G_{H_2} . Cette observation est en accord avec le postulat d'une recombinaison du dihydrogène. En effet, nos résultats indiquent que l'élimination de H_2 favorise son dégagement ultérieur.

Aussi, puisque nous avons occasionnellement fait varier le temps d'irradiation pour cinq systèmes, nous pouvons représenter le dégagement de dihydrogène pour une irradiation en fonction du dépôt d'énergie instantané dans l'ensemble zéolithe 4A/eau à chaque exposition (Figure II-2).

Les résultats des analyses de gaz ainsi présentés pour cinq des échantillons exposés au ^{137}Cs sont très similaires à ceux de Nakashima et al. [24] : le dégagement de dihydrogène augmente linéairement avec le dépôt instantané d'énergie lorsque la zéolithe est saturée en eau (Figure II-2). Au contraire, lorsque les échantillons sont partiellement hydratés, une inflexion est observée. Le rendement radiolytique instantané de dégagement de H_2 diminue avec le dépôt d'énergie instantané. Ces résultats semblent mettre en évidence un lien existant entre la recombinaison de H_2 et le taux de chargement en eau.

De plus, l'étude de la zéolithe 4A chargée à 13 % complète les données de la bibliographie. En effet, ce taux de chargement induit un maximum de dégagement du dihydrogène qui n'était pas visible avec les taux de chargement étudiés au préalable [24], [25].

Lors des analyses réalisées lorsque les zéolithes 4A ou 5A [24], [25] sont exposées aux irradiations externes, les autres gaz éventuellement dégagés ne sont pas suivis. Ils l'ont été lors de l'étude de l'autoradiolyse de l'eau tritiée adsorbée dans les zéolithes 4A. En particulier, le suivi du dégagement de dioxygène permet de proposer une réaction de recombinaison du dihydrogène.

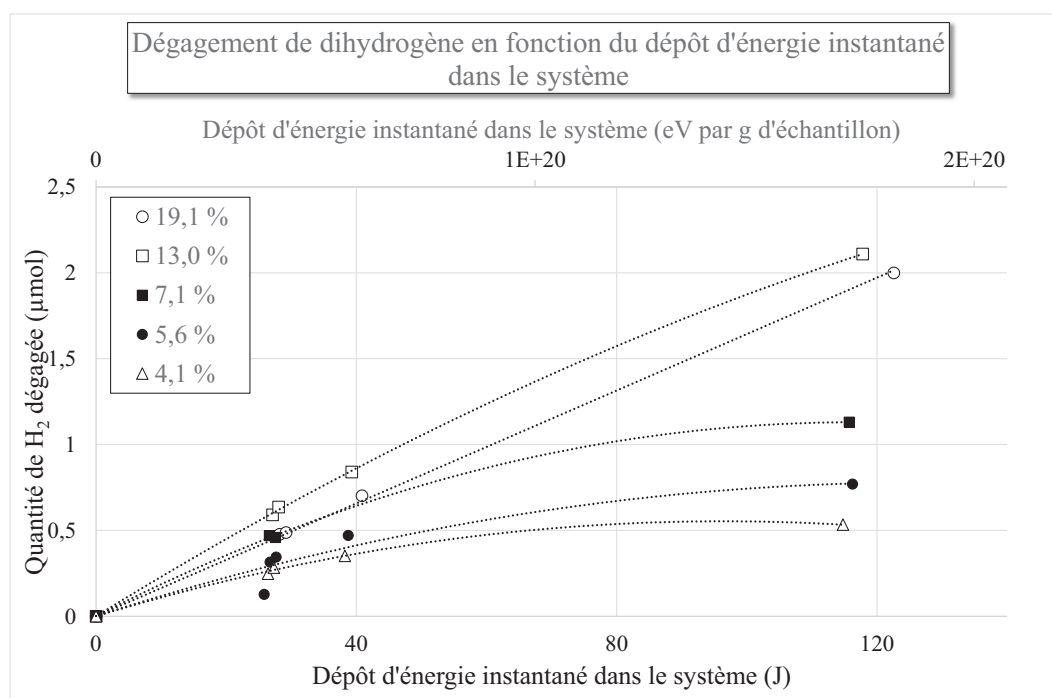


Figure II-2 : Quantité de dihydrogène dégagée en fonction du dépôt d'énergie instantané dans les zéolithes 4A chargées à plusieurs taux de chargement en eau et soumises aux irradiations gamma (¹³⁷Cs, E = 662 keV). Deux échelles sont proposées pour le dépôt d'énergie, pour faciliter la comparaison avec les résultats similaires obtenus avec les zéolithes 5A [24].

b. Recombinaison H₂ / O₂ lors de l'autoradiolyse *in-situ* de l'eau tritiée

Conditions de déclenchement de la recombinaison entre H₂ et O₂

La recombinaison du dihydrogène est révélée par le résultat des analyses de gaz. Ces analyses mettent en évidence une diminution conjointe de la quantité de dioxygène, indiquant que la recombinaison a lieu entre H₂ et O₂ (Annexe 4). L'enregistrement de la pression dans les réservoirs étanches qui contiennent les zéolithes et l'eau adsorbée, traduit l'évolution de la quantité de matière totale des espèces qui se présentent sous forme gazeuse. Elle est calculée en utilisant la loi des gaz parfaits (Figure II-3). Elle présente des diminutions qui ne sont pas associées à des prélèvements de gaz pour analyse. Ces diminutions interviennent entre deux analyses révélatrices d'une forte diminution de n_{H_2} et n_{O_2} . Elles sont donc attribuées à la recombinaison entre ces deux espèces, qui peut être datée grâce à l'enregistrement de la pression dans l'ensemble des réservoirs et de la température. L'évolution de la quantité de matière est détaillée dans le second chapitre, pour chacun des systèmes, caractérisé par un taux de chargement en eau à une activité volumique donnée. La Figure II-3 regroupe le suivi de la quantité de matière au cours du temps dans les quatre réservoirs ayant subi une recombinaison H₂/O₂. Celle-ci nécessite plusieurs jours, ce qui indique qu'il ne s'agit pas d'une combustion, qui expliquerait la diminution, voire la disparition de H₂ et O₂, mais qui serait quasiment instantanée.

De même que pour les irradiations externes, un tel phénomène n'est relevé que pour des systèmes partiellement hydratés. L'étude de trois systèmes saturés en eau montre une augmentation linéaire de la quantité de dihydrogène, avec un rendement radiolytique constant au cours du temps (chapitre 2).

Pour l'ensemble des zéolithes contenant l'eau dite « haute activité » (1619 Ci.L⁻¹) le délai avant que la recombinaison ne soit observée présente un lien avec le taux de chargement. Elle intervient d'abord pour les zéolithes chargées à 7,4%, puis à 11,5% et finalement à 13,4% (Figure II-3).

Pour les zéolithes les plus faiblement chargées en eau tritiée (4,1% et 7,8% pour l'activité volumique la plus basse, 4,6% pour l'activité volumique la plus élevée) aucun dégagement de H₂ ou de O₂ n'est mis en évidence. Cette observation est cohérente avec le lien qui se dessine entre le délai avant recombinaison et le taux de chargement en eau. Plus la zéolithe est chargée en eau, plus la recombinaison est retardée. Aussi, nous pouvons supposer que pour les taux de chargement les plus faibles, la recombinaison de H₂ prédomine rapidement sur la décomposition de l'eau. Elle est alors quasiment instantanée et aucun gaz issu de la décomposition radiolytique de H₂O n'est dégagé en quantité suffisante pour être détecté.

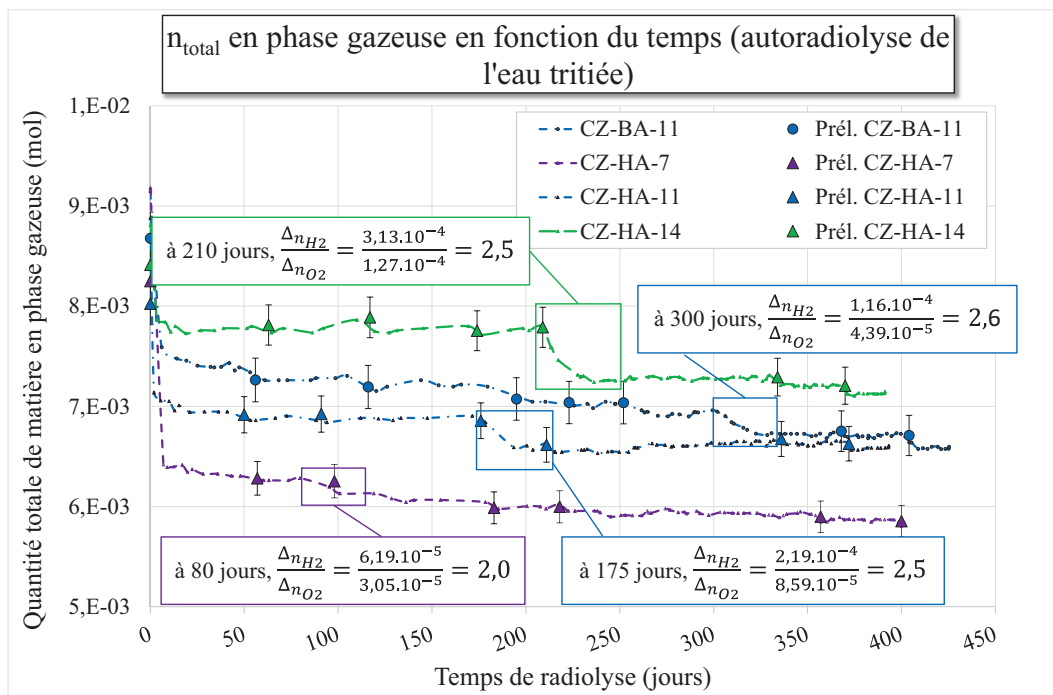


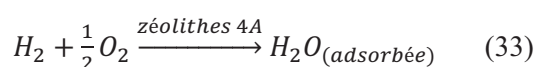
Figure II-3 : Mise en évidence de la recombinaison H₂/O₂ dans quatre systèmes, lors de l'autoradiolyse de l'eau tritiée adsorbée dans les zéolithes 4A. Les quantités de matière sont calculées à partir de la pression dans chacun des réservoirs et de la température, enregistrées au fil du temps, en appliquant la loi des gaz parfaits.

Outre le délai de radiolyse avant recombinaison, d'autres paramètres sont susceptibles d'aider à la compréhension de son mécanisme, telles que les quantités et la proportion de H₂ et O₂ qui réagissent. Ces valeurs sont reportées sur la Figure II-3 et détaillées dans le Tableau II-1.

Dénomination	HA-7	HA-11	HA-14	BA-11
Activité de l'eau	1619	1619	1619	737
Taux de chargement (%)	7,4	11,5	13,4	11,8
$\Delta t_{recombinaison}$ (jours)	80	175	210	300
E_{eau} (recombinaison) (J)	513	2168	2543	1160
$E_{système}$ (recombinaison) (kJ)	6,9	18,9	26,4	9,8
n_{H_2} (recombinaison) (μmol)	$7,13 \cdot 10^{-5}$	$2,19 \cdot 10^{-4}$	$3,57 \cdot 10^{-4}$	$1,68 \cdot 10^{-4}$
n_{O_2} (recombinaison) (μmol)	$3,13 \cdot 10^{-5}$	$1,17 \cdot 10^{-4}$	$1,31 \cdot 10^{-4}$	$6,54 \cdot 10^{-5}$
Δn_{H_2} (μmol)	$6,19 \cdot 10^{-5}$	$2,19 \cdot 10^{-4}$	$3,13 \cdot 10^{-4}$	$1,16 \cdot 10^{-4}$
Δn_{O_2} (μmol)	$3,05 \cdot 10^{-5}$	$8,59 \cdot 10^{-5}$	$1,27 \cdot 10^{-4}$	$4,39 \cdot 10^{-5}$
$\frac{\Delta n_{H_2}}{\Delta n_{O_2}}$	2,0	2,5	2,5	2,6

Tableau II-1 : Conditions dans lesquelles s'opère la recombinaison H₂/O₂ avec le temps de vieillissement après lequel elle est observée ($\Delta t_{recombinaison}$), l'énergie déposée dans l'eau ou dans le système correspondant à ce temps de vieillissement (E_{eau} et $E_{système}$), les quantités de H₂ et de O₂ qui sont alors présentes dans la phase gazeuse (n_{H_2} et n_{O_2}), et la diminution absolue et relative de ces deux derniers (Δn_{H_2} , Δn_{O_2} et $\frac{\Delta n_{H_2}}{\Delta n_{O_2}}$)

Les zéolithes 4A exposées aux irradiations gamma, pour lesquelles une recombinaison du dihydrogène a également été relevée, n'étant pas altérées après irradiations, l'hypothèse d'une réaction de H₂ et/ou de O₂ avec la matrice est donc écartée. L'ensemble des gaz présents dans le ciel gazeux de systèmes zéolithes 4A/eau tritiée sont identifiés et quantifiés (Annexe 4). Après recombinaison, aucune nouvelle espèce gazeuse n'est détectée et la quantité des autres gaz présents n'est pas modifiée. De plus, la variation de n_{H_2} est en moyenne 2,4 fois plus importante que la variation de n_{O_2} . La stabilité de la matrice et de la composition de la phase gazeuse ainsi que la stoechiométrie de la diminution de H₂ et O₂ indiquent une reformation de l'eau décomposée. Elle peut être décrite par l'équation 33. La stabilité thermodynamique de l'eau adsorbée, plus importante encore que celle de l'eau libre appuie cette hypothèse.



L'eau reformée est à nouveau adsorbée par les zéolithes 4A. Dans le cas où la variation de n_{H_2} et n_{O_2} est la plus importante, la quantité d'eau reformée est de $3,13 \cdot 10^{-4}$ mol, ce qui correspond à une

masse de 5,6 mg qui représente moins de 0,03 % de variation du taux de chargement des zéolithes. L'influence de la décomposition de l'eau ou de sa reformation sur le taux de chargement des zéolithes peut être considérée comme négligeable.

La recombinaison totale et retardée entre H₂ et O₂, conduisant à reformer l'eau décomposée par la radiolyse, est un phénomène original qui n'est pas décrit dans la bibliographie à notre connaissance. Plusieurs facteurs semblent conditionner le déclenchement de cette réaction, qui a été relevée dans quatre des cinq systèmes non saturés en eau et qui présentent un dégagement initial significatif de H₂. Une augmentation du taux de chargement en eau retarde le déclenchement de la recombinaison. Au contraire, une augmentation de l'activité volumique semble le favoriser.

L'influence de ce dernier paramètre est complexe. En effet, une augmentation du nombre de désintégrations dans un système induit une augmentation de l'énergie déposée. Celle-ci pourrait présenter un seuil, au-delà duquel la décomposition de H₂ et/ou O₂ est initiée. Rappelons que les rayonnements ionisants sont présentés dans la littérature comme un initiateur de l'échange isotopique entre T₂ et H₂O en engendrant des ruptures de liaison [19]. Une activité volumique plus élevée est également susceptible d'augmenter les concentrations en H₂ et O₂. Une augmentation de leurs concentrations favoriserait thermodynamiquement leur recombinaison. Il n'est pas possible, à partir du Tableau II-1, de dégager une énergie seuil ou une composition gazeuse qui amorcerait la reformation d'eau. Nous avons donc cherché à proposer un modèle sous forme d'une fonction mathématique, qui lierait les deux paramètres expérimentaux cités ci-dessus au délai avant recombinaison.

Modélisation du déclenchement de la recombinaison selon les conditions d'entreposage

L'influence du taux de chargement sur le temps de radiolyse avant que la réaction entre H₂ et O₂ ne soit observée, témoigne du rôle joué par la matrice. Puisque celle-ci ne subit pas de modifications physico-chimiques après exposition aux rayonnements ionisants, dans les gammes de doses et de débit de doses étudiées, les zéolithes 4A agissent comme des catalyseurs. Aucune recombinaison n'étant relevée lors de nos expériences, ou dans la littérature, pour les échantillons saturés en eau, les sites d'adsorption sont pressentis comme étant les catalyseurs des réactions de recombinaison. Aussi, le déclenchement de la recombinaison est discuté en fonction des sites potentiels d'adsorption, accessibles aux produits intermédiaires de radiolyse, plutôt qu'en fonction de la quantité d'eau adsorbée. Le taux de chargement en eau est alors un paramètre d'influence indirect, du fait de l'écrantage de ces sites par les molécules d'eau adsorbées, qui semble retarder la recombinaison :

$$\Delta t_{recombinaison} = f\left(\frac{1}{19,6-H}\right) \quad (34)$$

Avec :

- $\Delta t_{recombinaison}$: le temps de radiolyse avant déclenchement de la recombinaison H₂/O₂ (jours)
- 19,6 : le taux de chargement à saturation des zéolithes 4A du lot utilisé (en pourcentage)
- H : le taux de chargement des zéolithes pour l'échantillon étudié (en pourcentage)

Pour les trois systèmes chargés avec l'eau possédant une activité volumique de 1619 Ci.L⁻¹, le rapport $\frac{\Delta t_{recombinaison}}{19,6-H}$ est constant ($1,3.10^3 \pm 0,08.10^3$). Le temps de radiolyse avant recombinaison semble donc proportionnel à l'inverse de $19,6 - H$ qui traduit un taux de sites d'adsorption accessibles dans la zéolithe 4A.

Par ailleurs, la recombinaison intervient plus tôt lorsque l'activité volumique est élevée :

$$\Delta t_{recombinaison} = K \times \left(\frac{1}{19,6-H} \right) \times f' \left(\frac{1}{A_{volumique}} \right) \quad (35)$$

Avec :

- $A_{volumique}$: l'activité volumique de l'eau tritiée (en Ci.L⁻¹)
- K : constante pour l'ensemble des irradiations in situ

Dans un souci de clarté, nous adoptons la notation suivante :

$$Y = \frac{1}{(19,6 - H) \times A_{volumique}}$$

Le produit $\Delta t_{recombinaison} \times Y$ étant également quasiment constant pour les quatre réservoirs considérés ($2,0.10^6 \pm 0,18.10^6$) le délai avant que ne débute ou ne prédomine la reformation de l'eau paraît proportionnel à l'inverse de l'activité volumique.

L'influence de l'activité volumique et du taux de chargement sur le déclenchement de la recombinaison entre H₂ et O₂, d'après l'analyse des résultats dans les quatre systèmes où elle est mise en évidence, peut être modélisée par l'équation :

$$\Delta t_{recombinaison} = K \times Y = \frac{K}{(19,6-H) \times A_{volumique}} \quad (36)$$

La valeur de K extraite graphiquement (Figure II-4) avec un coefficient de corrélation de 0,901 est de $1,86.10^6$ jours.Ci.L⁻¹.

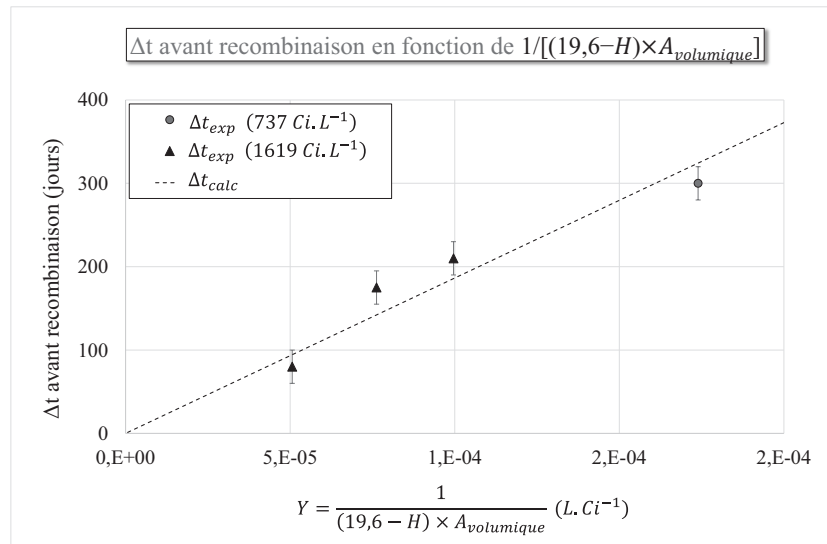


Figure II-4 : Représentation graphique du modèle prédictif du début de la recombinaison en situation d'entreposage proposé par l'équation 36, confrontée aux résultats expérimentaux. Extraction graphique de la constante K.

La fonction mathématique décrite par l'équation 36, liant l'activité volumique, le taux de chargement en eau et le délai avant qu'une recombinaison entre H₂ et O₂ ne soit observée, est cohérente avec le comportement des systèmes saturés en eau. Lorsqu'un taux de chargement de 19,6% est atteint, le délai avant recombinaison entre H₂ et O₂ tend vers l'infini. Toutefois, cette fonction mathématique ne peut pas être vérifiée pour les faibles taux de chargement en eau, pour lesquels la recombinaison ne peut pas être datée, compte-tenu des faibles quantités de gaz mesurées (Annexe 4).

Les temps de radiolyse avant réaction entre H₂ et O₂, expérimentaux et calculés, sont représentés sur la Figure II-5, en fonction du taux de chargement des zéolithes et pour les deux eaux tritiées synthétisées. Ce premier pas vers un modèle prédictif, permet de calculer le délai avant qu'une recombinaison ne soit observée en fonction du taux de chargement et de l'activité volumique. Le comportement des trois autres systèmes dans lesquels un dégagement significatif de H₂ et O₂ est mesuré, permettra de vérifier que la prédiction de ce délai par l'équation 36 est correcte.

Sa transposition à d'autres situations d'entreposage, caractérisées par exemple, par des activités volumiques et des taux de chargement différents, devra être vérifiée. Son application à d'autres paramètres expérimentaux peut notamment permettre d'affiner la constante K et d'identifier d'autres paramètres d'influence.

A l'issue de la recombinaison entre le dihydrogène et le dioxygène, les systèmes zéolithes 4A/eau reviennent vraisemblablement à leur état initial. En effet, la caractérisation des zéolithes après leur exposition aux irradiations externes a mis en évidence une importante stabilité de la matrice. Les résultats actuels ne permettent pas de déterminer si H₂ et O₂ sont à nouveau dégagés après leur recombinaison, ce qui indiquerait un phénomène cyclique. Le suivi de la radiolyse après la

recombinaison apporterait donc une aide à la compréhension du rôle joué par les zéolithes sur ce processus.

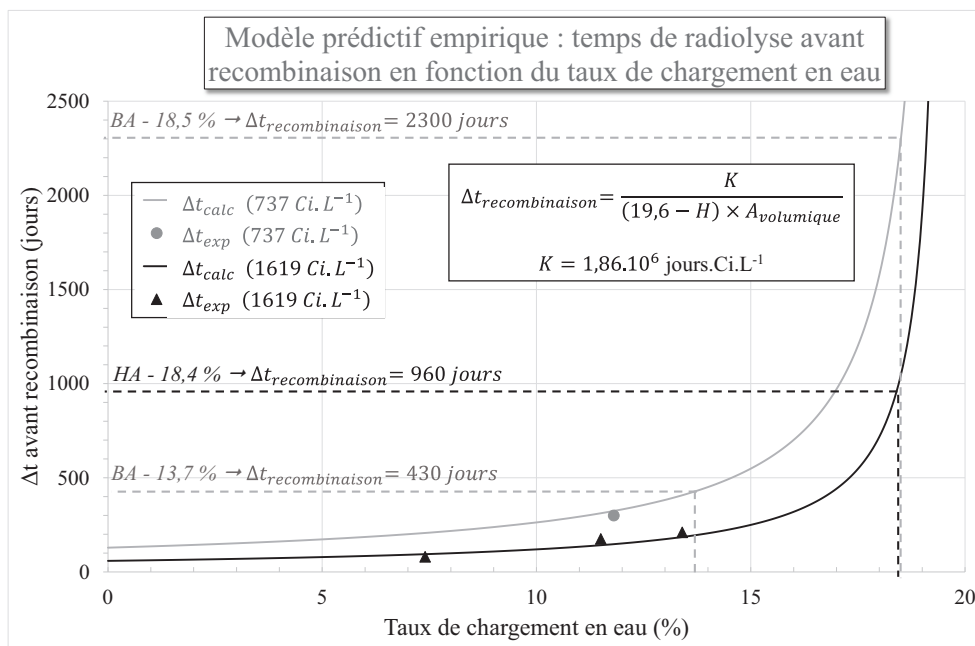


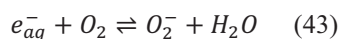
Figure II-5: Confrontation des résultats expérimentaux aux résultats prévus par le modèle prédictif du délai avant recombinaison en fonction du taux de chargement pour les deux activités volumiques employées lors du suivi de l'autoradiolyse de l'eau tritiée adsorbée dans les zéolithes 4A. Délais prévus avant recombinaison (en pointillés) pour les autres systèmes présentant un dégagement significatif de H₂ et O₂.

2.2. Rôle catalytique des zéolithes 4A

Parmi les équations couramment utilisées pour décrire la radiolyse de l'eau, dix conduisent à la reformation d'eau (*chapitre 1, 1-2.4-c. cinétique de la radiolyse de l'eau*) (Tableau II-2). Lors du suivi de la radiolyse en situation d'entreposage, le dihydrogène est dégagé en léger excès par rapport à O₂. Cet écart peut être attribué à la formation de peroxyde d'hydrogène, qui n'en reste pas moins un produit de radiolyse minoritaire [19]. H₂O₂ ne semble donc pas dégagé en quantité importante lors de l'autoradiolyse de l'eau en situation d'entreposage. Nous ne prenons donc pas en compte les quatre équations qui comptent le peroxyde d'hydrogène parmi leurs réactifs (Tableau II-2, équation 37 à 40).

De même que pour la discussion du rôle initialement joué par les zéolithes lorsqu'elles favorisent la décomposition de l'eau, les constantes de vitesse données pour l'eau libre ne peuvent pas être appliquées à l'eau adsorbée, dans laquelle la mobilité des espèces réactives formées par la radiolyse est différente.

Parmi les six équations sélectionnées conduisant à la reformation de H₂O deux sont particulièrement intéressantes puisqu'elles impliquent H₂ ou O₂ comme réactif :





L'activité et le taux de chargement présentent une influence majeure sur le déclenchement de la recombinaison. D'après cette observation et en supposant que la formation d'eau à partir de H₂ et O₂ s'explique par un mécanisme tel que celui qui est décrit par les deux équations 43 et 44, plusieurs processus peuvent être envisagés.

REACTIONS CONDUISANT A LA REFORMATION DE H ₂ O		
Réactions faisant intervenir le peroxyde d'hydrogène comme réactif		
(37)	$H^{\bullet} + H_2O_2 \rightleftharpoons H_2O + HO^{\bullet}$	[18]–[20]
(38)	$HO^{\bullet} + H_2O_2 \rightleftharpoons H_2O + O_2^- + H^+$	[18]–[20]
(39)	$HO_2^{\bullet} + H_2O_2 \rightleftharpoons O_2 + HO^{\bullet} + H_2O$	[18], [20]
(40)	$O^- + H_2O_2 \rightleftharpoons O_2^- + H_2O$	[18], [19]
Réactions ne faisant pas intervenir le peroxyde d'hydrogène comme réactif		
(41)	$e_{aq}^- + H_3O^+ \rightleftharpoons H^{\bullet} + H_2O$	[18]–[20]
(42)	$H^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightleftharpoons H_2O$	[18]–[20]
(43)	$e_{aq}^- + O_2 \rightleftharpoons O_2^- + H_2O$	[18]–[20]
(44)	$HO^{\bullet} + H_2 \rightleftharpoons H^{\bullet} + H_2O$	[18]–[20]
(45)	$HO^{\bullet} + HO_2^- \rightleftharpoons H_2O + O_2^-$	[18]–[20]
(46)	$HO^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	[18]–[20]

Tableau II-2 : Réactions conduisant à la reformation de H₂O, rencontrées dans trois modèles décrivant la radiolyse de l'eau libre, avec leurs constantes de réactions (d'après [18]–[20])

Etant donnée leur forte implication dans de nombreuses équations utilisées pour décrire la reformation d'eau (équations 38, 42, 44, 45 et 46), le rôle joué par les radicaux hydroxyles sur la recombinaison est discuté. Leur adsorption sur les surfaces internes des zéolithes jusqu'à atteindre une saturation des sites d'adsorption, pourrait expliquer le délai avant le déclenchement de la recombinaison. Elle traduit alors bien le déclenchement retardé de la recombinaison entre H₂ et O₂ pour l'eau tritiée dite « basse activité » (737 Ci.L⁻¹) par rapport à l'eau dite « haute activité » (1619 Ci.L⁻¹).

Néanmoins, la saturation des sites d'adsorption par les radicaux hydroxyles n'explique pas le lien qui se dessine entre le début de la recombinaison et le taux de chargement en eau. Pour une activité volumique donnée, l'augmentation du taux de chargement réduit le nombre de sites d'adsorption accessibles aux radicaux hydroxyles, puisque ces sites sont écrantés par les molécules d'eau. La recombinaison devrait donc intervenir plus vite pour les taux de chargement en eau les plus élevés. Or, nous observons l'inverse : pour l'eau d'activité volumique 1619 Ci.L⁻¹, la recombinaison de H₂ et de O₂ est d'abord mise en évidence lorsque les zéolithes sont chargées à 7,4 %, 11,5 % puis 13,5 %.

Cependant, rappelons que le taux de chargement en eau, s'il a une influence sur la disponibilité des sites d'adsorption au sein de la zéolithe, peut également avoir une influence sur les transferts d'énergie de la zéolithe à l'eau. En effet, l'adsorption d'eau dans les zéolithes 4A, puisqu'elle est hétérogène, affecte les interactions et les transferts d'énergie entre la zéolithe et l'eau. Ainsi, le dégagement de radicaux hydroxyles n'est pas nécessairement proportionnel au dépôt primaire d'énergie dans l'eau.

L'évolution du délai avant recombinaison, en fonction du taux de chargement en eau, ne peut pas être expliquée de manière simple par l'adsorption des radicaux hydroxyles. Toutefois, un tel processus reste envisageable étant donnée la multiplicité des facteurs qui peuvent l'influencer. Si les radicaux hydroxyles agissent comme des déclencheurs de la recombinaison de H_2 et/ou de O_2 , l'effet de seuil qui est observé serait lié à la saturation des sites d'adsorption en radicaux hydroxyles à l'intérieur des zéolithes 4A.

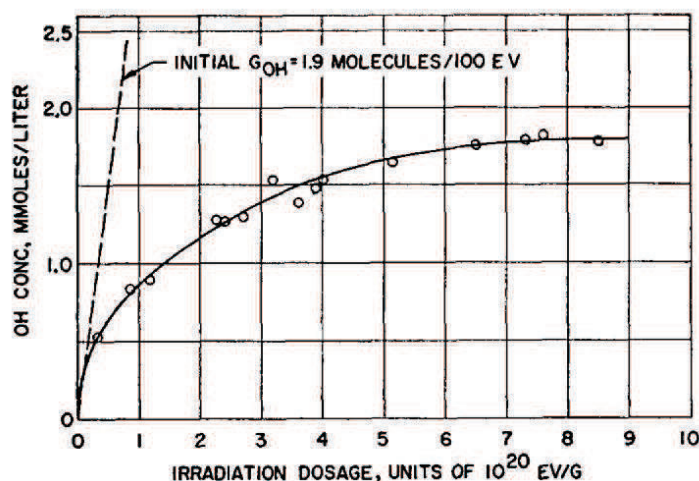


Figure II-6: Stabilisation des radicaux hydroxyles lors de l'irradiation gamma de la glace à 77 K en fonction de la dose cumulée déposée [26]

la glace est saturée en radicaux hydroxyles, a été mise en évidence. Ce résultat traduit la capacité de l'eau sous forme de glace à stabiliser les radicaux libres qui sont pourtant très réactifs. Générés dans de l'eau fortement immobilisée, telle que l'eau confinée dans les zéolithes 4A, la diffusion des radicaux hydroxyles hors de la phase liquide est donc susceptible d'être retardée. La stabilisation des produits de la radiolyse par l'eau adsorbée, en particulier des radicaux hydroxyles, pourrait également être à l'origine de la recombinaison totale de H_2 et O_2 , relevée dans le cas de l'eau adsorbée.

Par ailleurs, le lien que nous avons établi entre le déclenchement de la recombinaison et l'activité volumique, nous amène à discuter de l'influence des rayonnements β^- induits par la désintégration du tritium. Plusieurs auteurs suggèrent un mécanisme d'échange isotopique entre T_2 et H_2O initié par les rayonnements [27],[28]. Ils s'appuient sur l'influence de l'activité en tritium sur la vitesse de l'échange

L'implication des radicaux HO^\bullet peut être induite par un autre processus. Il apparaît, à travers une étude réalisée dans de l'eau sous forme de glace, exposée à une source de ^{60}Co à une température de 77 K [26], que les radicaux hydroxyles sont stabilisés dans l'eau à basse température. Les auteurs ont détecté, identifié et quantifié ces derniers par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE), dans de la glace irradiée. Une valeur seuil de $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, pour laquelle

isotopique. De plus, Yang et al. observent une augmentation de la vitesse d'échange, lorsqu'un rayonnement X est appliqué en plus du rayonnement β induit par la désintégration radioactive du tritium. Selon T. Stolz [19], l'échange isotopique, gouverné par une cinétique d'ordre 2, est initié par la décomposition des molécules de H_2 sous ses différentes formes isotopiques.

Le lien que nous observons entre le déclenchement de la recombinaison et l'activité volumique est cohérent avec une initiation par les rayonnements β^- . En effet, plus l'activité volumique est importante, plus la reformation d'eau est précoce. Les radicaux H^\bullet formés par la décomposition de H_2 pourraient, par exemple, réagir avec les radicaux hydroxyles, stabilisés par l'immobilisation de l'eau, ou par leur adsorption sur les sites disponibles dans la zéolithe 4A, selon la réaction 42. Le rayonnement serait alors l'initiateur de la recombinaison, d'autant plus probable que l'activité volumique de l'eau est importante. Un autre processus est nécessairement impliqué, puisqu'il n'est pas possible d'expliquer le lien entre le déclenchement de la recombinaison et le taux de chargement seulement à partir de l'influence des rayonnements. S'il s'agit du seul facteur considéré, une augmentation du taux de chargement en eau induit un nombre de désintégrations plus important qui devrait favoriser la reformation d'eau.

Différents processus ont été envisagés et discutés pour tenter d'expliquer qu'une recombinaison entre H_2 et O_2 soit observée, avec un déclenchement favorisé par une activité volumique importante, mais retardé par l'augmentation du taux de chargement en eau :

- la stabilisation des radicaux hydroxyles par les sites d'adsorption disponibles dans la zéolithe 4A,
- la diffusion ralentie des espèces réactives, du fait de l'immobilisation de l'eau confinée,
- l'implication des rayonnements β^- sur le déclenchement de la radiolyse, par décomposition de H_2 .

La poursuite du suivi de l'autoradiolyse de l'eau tritiée permettrait de valider la description mathématique que nous avons développée, liant activité volumique, taux de chargement et délai avant recombinaison. Elle pourrait également être affinée à partir des résultats obtenus dans les réservoirs pour lesquelles une recombinaison est attendue. Des analyses complémentaires dans les réservoirs ayant montré une reformation d'eau permettraient de déterminer si le processus de recombinaison est cyclique. Si aucun dégagement de dihydrogène ou de dioxygène n'était observé après recombinaison, cela indiquerait que les systèmes ne reviennent pas à leur état initial. Le mécanisme de recombinaison serait alors plutôt associé à des phénomènes de saturation, qui perdurent après recombinaison. Au contraire, un comportement cyclique des systèmes serait plutôt attribué à des phénomènes de quantités de matière, dépôts d'énergie, concentrations... seuils. A l'heure actuelle, les résultats d'analyse ne montrent pas de nouveau dégagement significatif de dihydrogène ou de dioxygène dans les quatre réservoirs ayant subi une recombinaison (Annexe 4).

III. Application à l'entreposage d'eau tritiée dans les zéolithes 4A

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes attachés à expliquer dans quelle mesure les zéolithes 4A peuvent agir sur le mécanisme de la radiolyse de l'eau. Les expériences réalisées autour de cette problématique permettent de répondre à plusieurs questions concrètes. Par exemple, nous savons aujourd'hui dans quelle mesure les zéolithes peuvent être altérées par les rayonnements. En particulier, nous nous sommes intéressés à la conservation de leurs propriétés physico-chimiques, liées à la rétention de l'eau adsorbée, après qu'elles aient été irradiées. Le suivi de la radiolyse de l'eau adsorbée, par l'analyse et la quantification des gaz dégagés, a démontré que les zéolithes favorisent initialement le dégagement de dihydrogène. Il a également mis en évidence un phénomène original de recombinaison totale et retardée entre le dihydrogène et le dioxygène, particulièrement intéressant en termes d'applications.

a. Pérennité des entreposages zéolithes 4A/eau tritiée

Une caractérisation complète de zéolithes exposées à deux sources d'irradiations externes alors qu'elles sont plus ou moins chargées en eau a été réalisée. Il s'agit de zéolithes exposées à des débits de doses de $5,4 \text{ Gy}\cdot\text{min}^{-1}$ (exposition à une source de ^{137}Cs , émettant des photons γ possédant une énergie de 662 keV) et de $16,1 \text{ kGy}\cdot\text{min}^{-1}$ (exposition à des électrons accélérés de 10 MeV générés par un accélérateur linéaire d'électrons, le LINAC). Les doses déposées dans les échantillons irradiés qui ont été caractérisés vont de 80 kGy à 870 kGy environ. Ces doses correspondent respectivement à un mois et un an d'entreposage environ de l'eau tritiée d'activité volumique $1000 \text{ Ci}\cdot\text{L}^{-1}$, utilisée comme référence dans le chapitre 2 (*I. - 1.1 – Intérêt des irradiations externes, page 59*).

Les zéolithes irradiées ont été caractérisées et comparées chaque fois aux résultats obtenus pour une zéolithe 4A de référence, non irradiée, issue d'un lot identique. Le respect de cette démarche permet de s'affranchir d'incertitudes liées au protocole de synthèse des zéolithes, à la nature et au taux de liant induits.

L'analyse des échantillons en DRX a confirmé la stabilité de la structure. De plus, l'étude plus fine réalisée par IRTF, avec un montage original qui permet de déshydrater in situ les zéolithes, a démontré qu'elles ne subissent pas de modifications ponctuelles significatives. En particulier, aucune création ou destruction de groupements silanols, n'a été relevée. Ces sites sont désignés comme sites privilégiés de réaction lorsqu'ils sont issus de la synthèse, mais également comme groupements pouvant résulter de l'exposition aux rayonnements [29].

Outre la structure, la conservation des propriétés d'adsorption de l'eau des zéolithes a été vérifiée. Nous avons pour cela mis en œuvre des techniques largement utilisées dans le domaine des solides microporeux, telle que l'ATG couplée à la DSC, ainsi que le tracé des isothermes d'adsorption à 25°C . Ces techniques ont été complétées par une analyse plus originale avec deux techniques fondées

sur l'annihilation entre le positron, entité sonde et les électrons : la DBS et la PALS. Ces deux techniques expérimentales, en plein développement depuis plusieurs années, ont d'abord apporté des résultats en accord avec l'ensemble des expériences de caractérisation. Elles ont également permis de suivre l'adsorption hétérogène de l'eau dans les zéolithes 4A. En particulier, la PALS a permis de localiser l'eau, avec des résultats qui sont en accord et qui complètent ceux obtenus par des méthodes d'analyses indirectes telles que la calorimétrie.

L'ensemble de ces résultats indique une très bonne stabilité des zéolithes dans les conditions où elles ont été exposées aux irradiations externes.

b. Taux de chargement et dégagement de dihydrogène

La stabilité des zéolithes, étendue aux irradiations *in-situ*, aide à la compréhension des mécanismes en jeu de manière générale lors de la radiolyse de l'eau adsorbée dans les zéolithes 4A. En particulier, nous avons cherché à expliquer le rôle des zéolithes sur la décomposition de l'eau, en nous orientant vers l'organisation moléculaire de l'eau adsorbée, les phénomènes de transferts d'énergie et la catalyse aux interfaces zéolithe 4A/eau.

Un entreposage d'eau tritiée sur des zéolithes partiellement chargées en eau conduit à une recombinaison totale entre le dihydrogène et le dioxygène, plus ou moins rapide suivant le taux de chargement et l'activité volumique. Le simple fait d'entreposer les zéolithes 4A étudiées dans le cadre de ce projet partiellement chargées en eau tritiée, pourrait donc répondre aux contraintes liées à la présence de dihydrogène et à son caractère explosible en présence de dioxygène.

Néanmoins, le choix d'un taux de chargement en particulier nécessitera une étude quantitative s'intéressant à l'influence de l'activité volumique. D'autres compléments seront requis, tels qu'une étude portant sur la présence d'impuretés chimiques dans l'eau adsorbée (ions Fer, Chlore...), connus pour favoriser l'autoradiolyse de l'eau libre [19].

De plus, d'autres contraintes devront également être prises en compte, telle que la volonté de réduire le volume des colis stockés ou entreposés, qui conduit à charger les zéolithes en eau à des taux importants.

Conclusions et perspectives

Le suivi de la radiolyse par analyses de gaz a mis en évidence la multiplicité des facteurs ayant une influence sur la radiolyse de l'eau adsorbée dans les zéolithes 4A. Initialement les zéolithes favorisent la décomposition de l'eau, quelle que soit la source de rayonnements utilisée. Puis, pour les irradiations par exposition au tritium ou au ^{137}Cs , un phénomène de recombinaison est mis en évidence lorsque les zéolithes sont partiellement chargées en eau.

Trois pistes ont été discutées pour expliquer que G_{H_2} et/ou G_{O_2} soient favorisés en présence de zéolithes. L'influence de la structuration des molécules d'eau due au confinement a été discutée à partir des rendements relevés dans la glace. Ceux-ci sont inférieurs aux rendements relevés lors de la radiolyse de l'eau libre à température ambiante. L'organisation de l'eau n'explique donc pas que les rendements radiolytiques soient plus importants pour l'eau adsorbée que pour l'eau libre. En revanche, les transferts d'énergie de la matrice à l'eau, ainsi que l'adsorption des radicaux hydroxyles à la surface interne des volumes libres permettent d'expliquer le rôle catalytique de la zéolithe 4A sur la décomposition de l'eau. L'augmentation des rendements radiolytiques avec le taux de chargement en eau, alors que la surface interne accessible aux radicaux hydroxyles diminue, indique que les transferts d'énergie seraient l'effet prédominant.

Les irradiations à faible débit de dose (^{137}Cs , et Tritium) nous ont permis d'observer un phénomène original : dans les systèmes zéolithe 4A/eau non saturés en eau, une recombinaison totale et retardée est observée. Les réactifs consommés par cette recombinaison ont été identifiés comme étant H_2 et O_2 grâce à l'analyse complète de la composition des gaz dégagés par la radiolyse en situation d'entreposage. Nous supposons donc une reformation d'eau à partir de ces deux composés. Cette recombinaison est retardée par un taux de chargement en eau important et une activité volumique de l'eau tritiée qui est faible. Un modèle est proposé sous forme d'une fonction linéaire qui lie le délai avant déclenchement de la recombinaison au taux de couverture des surfaces internes et à l'activité volumique. Les mécanismes qui pourraient expliquer cette recombinaison sont discutés à partir des équations modélisant la radiolyse de l'eau libre.

L'extension du suivi de l'autoradiolyse de l'eau tritiée à d'autres activités volumiques et à d'autres taux de chargement, permettra d'approfondir la compréhension de la recombinaison totale et spontanée entre le dihydrogène et le dioxygène. De plus, une étude comparative de zéolithes 3A, 4A et 5A permettrait d'identifier de manière plus fine les sites catalytiques impliqués lors de la radiolyse de l'eau ou de la recombinaison de H_2 et O_2 . En effet, ces zéolithes, différenciées par la nature et la localisation de leurs cations compensateurs de charges, possèdent des sites catalytiques potentiels similaires, et d'autres sites qui leur sont propres.

De plus, les différents outils disponibles en simulation numérique constituent également des sources d'informations riches. Ils permettent à la fois de suivre la formation et la réactivité d'espèces radiolytiques, au voisinage des interfaces zéolithes / eau. Ils permettent également d'accéder à des informations difficilement accessibles expérimentalement, en particulier en situation d'entreposage. Notamment, le suivi des espèces formées en phase aqueuse est rendu difficile du fait du caractère contaminant de l'eau adsorbée.

Références

- [1] 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," *Journal of Alloys and Compounds*, no. 356–357, pp. 710–715, 2003.
- [2] 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.
- [3] T. Mizota, N. L. Petrova, and N. Nakayama, "Entropy of zeolitic water," *Journal of thermal analysis and calorimetry*, vol. 64, no. 1, pp. 211–217, 2001.
- [4] J. A. Ghormley and A. C. Stewart, "Effects of γ -Radiation on Ice," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 78, no. 13, pp. 2934–2939, juillet 1956.
- [5] S. Siegel and R. Rennick, "Isotope Effects in the 77°K γ Irradiation of Ice," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 45, no. 10, pp. 3712–3720, 1966.
- [6] H. A. Schwarz, J. P. Losee, and A. O. Allen, "Hydrogen Yields in the Radiolysis of Aqueous Solutions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 76, no. 18, pp. 4693–4694, Sep. 1954.
- [7] E. Lippert, "The Strengths of Chemical Bonds, von T. L. Cottrell. Butterworths Publications Ltd., London 1958. 2. Aufl., X, 317 S., geb.t—/32/—," *Angewandte Chemie*, vol. 72, no. 16, pp. 602–602, Aug. 1960.
- [8] B. Ruscic, D. Feller, D. A. Dixon, K. A. Peterson, L. B. Harding, R. L. Asher, and A. F. Wagner, "Evidence for a Lower Enthalpy of Formation of Hydroxyl Radical and a Lower Gas-Phase Bond Dissociation Energy of Water," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 105, no. 1, pp. 1–4, Jan. 2001.
- [9] F. Cavillon, "Caractérisation de la liaison hydrogène dans des systèmes moléculaires d'intérêt biologique par diffusion de neutrons," Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille, 2004.
- [10] R. Yamada and Y. Kumagai, "Effects of alumina powder characteristics on H₂ and H₂O₂ production yields in gamma radiolysis of water and 0.4M H₂SO₂ aqueous solution," *International Journal of Hydrogen Energy*, no. 37, pp. 3272–3277, 2012.
- [11] N. G. Petrik, A. B. Alexandrov, and A. I. Vall, "Interfacial Energy Transfer during Gamma Radiolysis of Water on the Surface of ZrO₂ and Some Other Oxides," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 25, pp. 5935–5944, juin 2001.

- [12] S. Le Caër, "Water Radiolysis: Influence of Oxide Surfaces on H₂ Production under Ionizing Radiation," *Water*, no. 3, pp. 235–253, 2011.
- [13] J. A. LaVerne, "H₂ Formation from the Radiolysis of Liquid Water with Zirconia," *The Journal of Physical Chemistry Letters B*, no. 109, pp. 5395–5397, 2005.
- [14] J. A. LaVerne and S. M. Pimblott, "New Mechanism for H₂ Formation in Water," *Journal of Physics and Chemistry A*, no. 104, pp. 9820–9822, 2000.
- [15] J. A. LaVerne and L. Tandon, "H₂ Production in the Radiolysis of Water on CeO₂ and ZrO₂," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, no. 2, pp. 380–386, Jan. 2002.
- [16] A. A. Garibov, V. N. Parmon, T. N. Agaev, and R. D. Kasumov, "Influence of polymorphic forms of oxide and temperature on energy transfer by radiation-heterogeneous processes in Al₂O₃+H₂O system," 1991.
- [17] G. A. Kimmel, T. M. Orlando, C. Vézina, and L. Sanche, "Low-energy electron-stimulated production of molecular hydrogen from amorphous water ice," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 101, no. 4, pp. 3282–3286, Aug. 1994.
- [18] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, P. W. Helman, and A. B. Ross, "Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals (OH/O⁻) in Aqueous Solution," *Journal of Physics and Chemistry*, vol. 17, no. 2, pp. 513–885, 1988.
- [19] T. Stolz, "Etude de l'autoradiolyse de l'eau tritiée. Approche expérimentale et simulation," Thèse de l'Université de Bourgogne, n°2003DIJOS058, Dijon, 2003.
- [20] B. G. Ershov and A. V. Gordeev, "A model for radiolysis of water and aqueous solutions of H₂, H₂O₂ and O₂," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 77, no. 8, pp. 928–935, Aug. 2008.
- [21] H. A. Schwarz, "The Effect of Solutes on the Molecular Yields in the Radiolysis of Aqueous Solutions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 77, no. 19, pp. 4960–4964, Oct. 1955.
- [22] T. Stolz, D. Ducret, S. Heinze, G. Baldacchino, J.-C. Colson, B. Dedieu, and T. Pelletier, "Self radiolysis of tritiated water," *Fusion Engineering and Design*, vol. 69, no. 1–4, pp. 57–60, Sep. 2003.
- [23] 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," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44, no. 1, pp. 110–112, Jan. 2005.

- [24] M. Nakashima and E. Tachikawa, "Radiolytic Gas Production from Tritiated Water Adsorbed on Molecular Sieve 5A," *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 24, no. 1, pp. 41–46, Jan. 1987.
- [25] M. Nakashima and Y. Aratono, "Radiolytic hydrogen gas formation from water adsorbed on type A zeolites," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 41, no. 3, pp. 461–465, Mar. 1993.
- [26] S. Siegel, L. H. Baum, S. Skolnik, and J. M. Flournoy, "Observations of the Thermal Behavior of Radicals in Gamma-Irradiated Ice," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 32, no. 4, p. 1249, 1960.
- [27] J. Y. Yang and L. H. Gevantman, "Tritium β -Radiation-Induced Isotopic Exchange with Water Vapor," *J. Phys. Chem.*, vol. 68, no. 11, pp. 3115–3119, Nov. 1964.
- [28] L. M. Dorfman and H. C. Matraw, "The Exchange Reaction of Hydrogen and Tritium," *J. Phys. Chem.*, vol. 57, no. 7, pp. 723–725, juillet 1953.
- [29] S. C. Chemerisov, D. W. Werst, and A. D. Trifunac, "Formation, trapping and kinetics of H atoms in wet zeolites and mesoporous silica," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 60, no. 4, pp. 405–410, 2001.

Liste des figures

- Figure I-1 : Rendements de dégagement de H₂ dans l'eau sous forme de glace à différentes températures (d'après [4], [5]) Rendement de dégagement de H₂ dans l'eau libre à 25°C représenté à titre d'information [6]..... 171
- Figure I-2 : Evolution au cours du temps du rapport entre la quantité de H₂ et la quantité de O₂ dégagées depuis le début de la radiolyse dans sept réservoirs utilisés pour suivre l'autoradiolyse de l'eau tritiée adsorbée dans les zéolithes 4A..... 178
- Figure II-1: Quantité de dihydrogène dégagée (nombre de molécules) en fonction de l'énergie déposée dans des zéolithes 5A (en eV par g de zéolithe sèche) pour quatre taux de chargement « p » correspondant ici au rapport de la masse d'eau sur la masse de zéolithes 5A sèche..... 182
- Figure II-2 : Quantité de dihydrogène dégagée en fonction du dépôt d'énergie instantané dans les zéolithes 4A chargées à plusieurs taux de chargement en eau et soumises aux irradiations gamma (¹³⁷Cs, E = 662 keV). Deux échelles sont proposées pour le dépôt d'énergie, pour faciliter la comparaison avec les résultats similaires obtenus avec les zéolithes 5A [24]..... 184
- Figure II-3 : Mise en évidence de la recombinaison H₂/O₂ dans quatre systèmes, lors de l'autoradiolyse de l'eau tritiée adsorbée dans les zéolithes 4A. Les quantités de matière sont calculées à partir de la pression dans chacun des réservoirs et de la température, enregistrées au fil du temps, en appliquant la loi des gaz parfaits. 185
- Figure II-4 : Représentation graphique du modèle prédictif du début de la recombinaison en situation d'entreposage proposé par l'équation 36, confrontée aux résultats expérimentaux. Extraction graphique de la constante K. 189
- Figure II-5: Confrontation des résultats expérimentaux aux résultats prévus par le modèle prédictif du délai avant recombinaison en fonction du taux de chargement pour les deux activités volumiques employées lors du suivi de l'autoradiolyse de l'eau tritiée adsorbée dans les zéolithes 4A. Délais prévus avant recombinaison (en pointillés) pour les autres systèmes présentant un dégagement significatif de H₂ et O₂..... 190
- Figure II-6: Stabilisation des radicaux hydroxyles lors de l'irradiation gamma de la glace à 77 K en fonction de la dose cumulée déposée [26]..... 192

Liste des tableaux

Tableau I-1: Variation du rendement radiolytique de dégagement de H₂ calculé par rapport au dépôt primaire d'énergie dans l'eau ou au dépôt d'énergie total dans le système, pour les trois sources d'irradiations étudiées 169

Tableau I-2 : Estimation de l'énergie transférée de la matrice zéolithique à l'eau lorsque les systèmes zéolithes 4A/eau sont exposés aux irradiations gamma (source de ¹³⁷Cs). Le dépôt apparent d'énergie dans l'eau et la quantité d'énergie transférée de la zéolithe à l'eau sont calculés d'après les équations 8 et 9. *Eprimaire eau*, *Esysteme* et *Ezéolithes* sont calculées à partir de la dosimétrie expérimentale optimisée par simulation Monte-Carlo. 175

Tableau I-3 : Estimation de l'énergie transférée de la matrice zéolithique à l'eau lorsque les systèmes zéolithes 4A/eau sont exposés aux irradiations électroniques (Electrons accélérés par le LINAC à 10 MeV). Le dépôt apparent d'énergie dans l'eau et la quantité d'énergie transférée de la zéolithe à l'eau sont calculés d'après les équations 8 et 9. *Eprimaire eau*, *Esysteme* et *Ezéolithes* sont calculées à partir de la dosimétrie expérimentale optimisée par simulation Monte-Carlo. 176

Tableau I-4 : Réactions conduisant à la formation de H₂ ou à sa recombinaison, rencontrées dans trois modèles décrivant la radiolyse de l'eau libre, avec leurs constantes de réactions [18]–[20] 177

Tableau I-5 : Réactions conduisant à la formation de O₂ ou à sa recombinaison, rencontrées dans trois modèles décrivant la radiolyse de l'eau libre, avec leurs constantes de réactions [18]–[20] 177

Tableau II-1 : Conditions dans lesquelles s'opère la recombinaison H₂/O₂ avec le temps de vieillissement après lequel elle est observée ($\Delta t_{\text{recombinaison}}$), l'énergie déposée dans l'eau ou dans le système correspondant à ce temps de vieillissement (E_{eau} et $E_{\text{système}}$), les quantités de H₂ et de O₂ qui sont alors présentes dans la phase gazeuse (n_{H_2} et n_{O_2}), et la diminution absolue et relative de ces deux derniers (Δn_{H_2} , Δn_{O_2} et $\Delta n_{\text{H}_2} \Delta n_{\text{O}_2}$) 186

Tableau II-2 : Réactions conduisant à la reformation de H₂O, rencontrées dans trois modèles décrivant la radiolyse de l'eau libre, avec leurs constantes de réactions (d'après [18]–[20]) 191

Annexes

Annexe 1 :

**Chromatographie en phase
gazeuse, dispositif et protocole
expérimental**

ANNEXE 1 : CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE, DISPOSITIF ET PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Cette annexe présente le protocole expérimental appliqué pour suivre le dégagement de dihydrogène au cours des irradiations externes. Le dispositif expérimental utilisé pour réaliser la majeure partie des analyses de gaz lors de l'irradiation externe des zéolithes 4A est représenté sur la Figure A1-1.

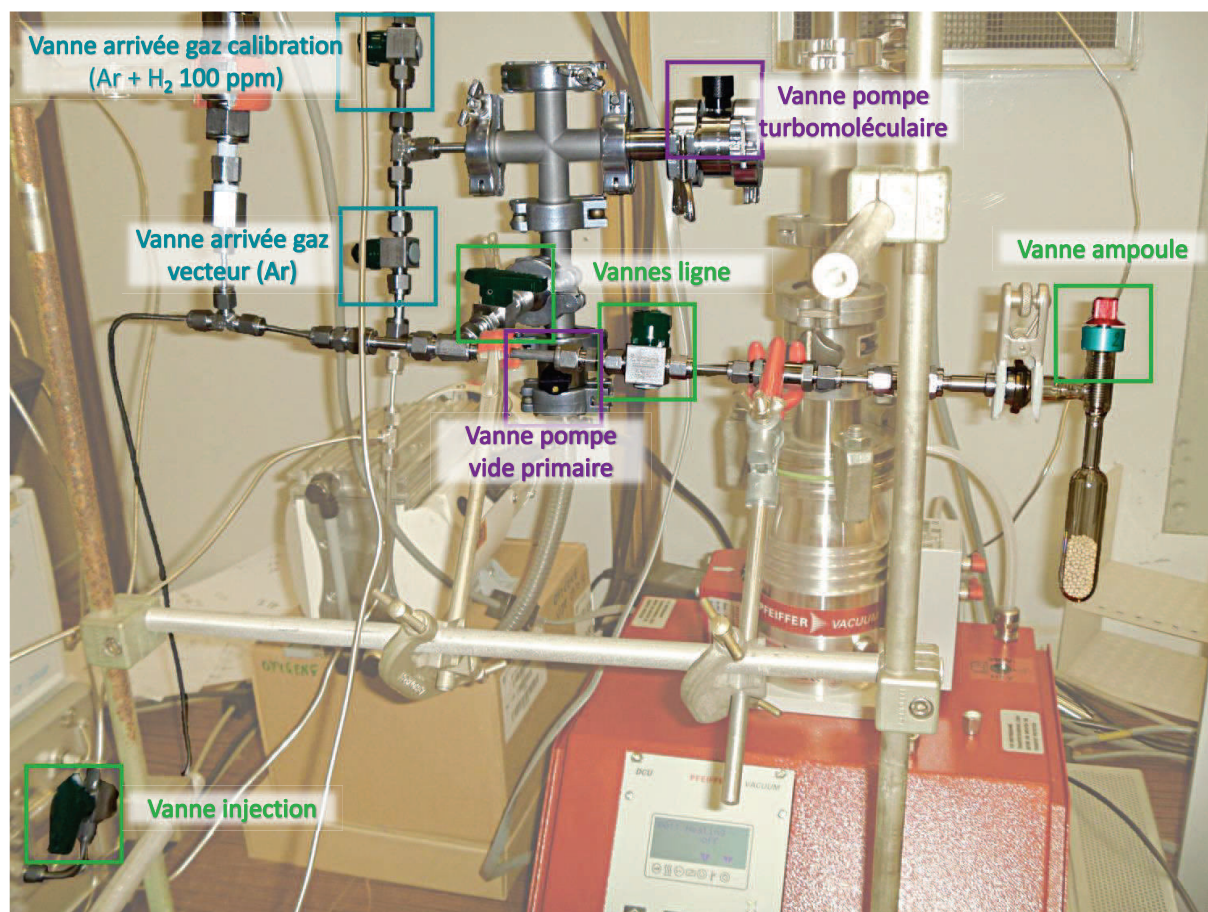


Figure A1-1 : Photographie du banc d'analyse par chromatographie en phase gazeuse utilisé pour quantifier le dihydrogène dégagé lors des irradiations externe (vannes indexées)

Mode opératoire appliqué avant la première irradiation des zéolithes :

- Le banc manométrique (Figure I-2, page 61) nous a d'abord permis d'activer les zéolithes, puis d'adsorber des quantités d'eau choisies. La complète activation et les quantités d'eau adsorbées ont été chaque fois vérifiées par pesée.
- Chaque ampoule a ensuite été raccordée au banc d'analyse représenté sur la Figure A1-1, pour subir un remplissage en Argon, à une pression de 1,46 bar, par l'ouverture de la vanne « ampoule », des vannes « lignes », et de la vanne « arrivée gaz vecteur (Ar) ».

- A l'issue de ce remplissage chaque échantillon a été irradié après déconnexion du banc d'analyse, par une exposition à la source de ^{137}Cs ou au faisceau d'électrons accélérés à 10 MeV.

Quantification post-irradiations du dihydrogène dégagé :

- Après irradiations, chaque ampoule a été reconnectée au banc d'analyse.
- Les vannes « lignes » et les vannes « pompes » (Figure A1-1) permettent de placer la ligne d'analyse sous vide.

- Les vannes « pompes », ont ensuite été fermées et les gaz contenus dans l'ampoule ont été détendus dans la ligne d'analyse, dont le volume est connu. La pression de détente est lue grâce à un capteur de pression, qui permet, en appliquant la loi des gaz parfaits, de connaître la quantité de gaz analysée.

- De l'argon a été détendu pour compléter les gaz à analyser, grâce à la vanne « ajout gaz vecteur (Ar) ». La lecture de la pression après ajout de l'argon a permis de connaître et de tenir compte du facteur de dilution associé à cette étape.

- L'ouverture de la vanne trois voies dite « d'injection », permet d'envoyer le gaz à analyser dans la colonne chromatographique. Le résultat de l'analyse chromatographique, analysé quantitativement grâce au logiciel Soprane®, a permis de déterminer la concentration en dihydrogène lors de l'analyse. La connaissance des pressions et des volumes de détente a permis de calculer la concentration et la quantité de H_2 présente dans l'ampoule analysée, après son irradiation.

Reconditionnement entre deux irradiations :

- Après analyse, les gaz de radiolyse ont été éliminés dans chacune des ampoules, en appliquant un vide primaire, durant quelques secondes.

- Puis, comme lors du premier conditionnement, chaque ampoule a été à nouveau remplie en argon, à une pression de 1,46 bar, sans toutefois subir à nouveau les étapes d'activation et d'adsorption d'eau.

- Pour s'assurer que ce mode opératoire ne modifiait pas le taux de chargement en eau, la masse de chaque ampoule a été relevée après irradiations, après analyse et après reconditionnement. Nous avons ainsi confirmé que les quelques secondes d'exposition à la pompe primaire n'entraînaient pas de désorption significative d'eau, quel que soit le taux de chargement des zéolithes. Toutefois, comme expliqué et détaillé dans le quatrième chapitre du présent manuscrit, il apparaît que ce mode opératoire, qui inclut l'élimination de dihydrogène entre deux irradiations consécutives, favorise le dégagement apparent de dihydrogène, probablement en pénalisant les réactions de recombinaison de H_2 .

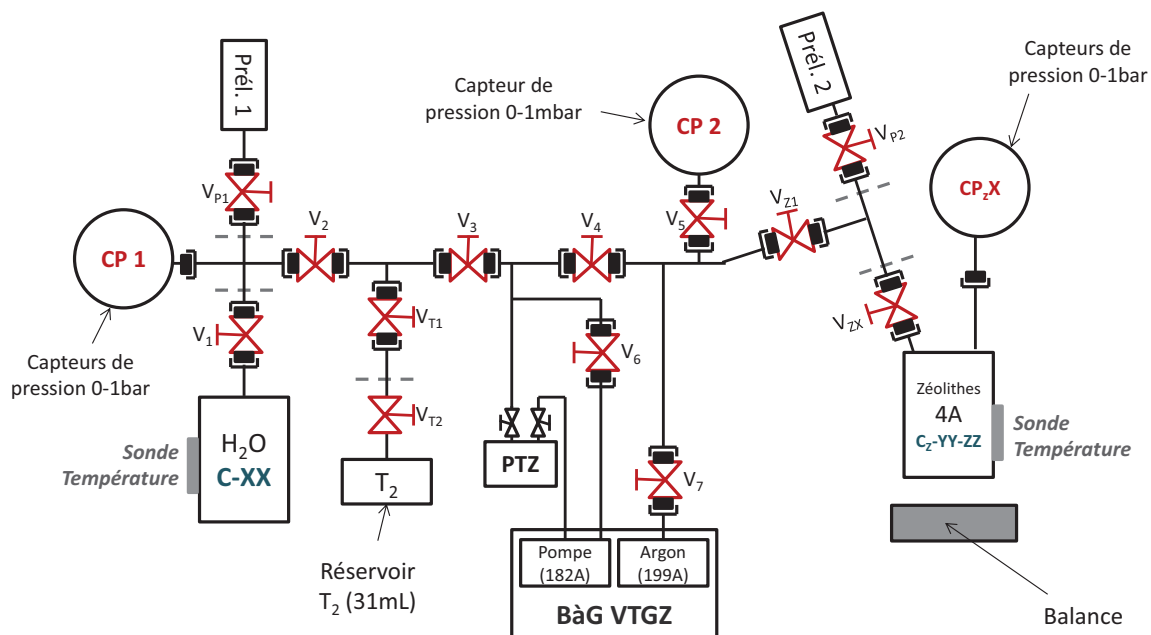
Le lien entre l'aire du pic associé au dihydrogène et sa concentration est établi par une calibration préalable du banc d'analyse. Nous avons utilisé dans ce but un gaz dédié contenant 99,6 ppm ($\pm 2\%$) de dihydrogène dilué dans de l'argon.

Annexe 2 :

Suivi de l'autoradiolyse de l'eau tritiée, perspective isométrique du montage

ANNEXE 2 : SUIVI DE L'AUTORADIOLYSE DE L'EAU TRITIÉE, PERSPECTIVE ISOMETRIQUE DU MONTAGE

Le montage développé et mis en œuvre dans le but de suivre l'autoradiolyse de l'eau tritiée, dont le fonctionnement est présenté dans le deuxième chapitre, permet d'abord de synthétiser deux eaux tritiées, caractérisées par des activités volumiques différentes (737 et 1619 Ci.L⁻¹). Il permet ensuite d'adsorber l'eau ainsi synthétisée dans les zéolithes 4A, à des taux de chargement contrôlés, puis de prélever et d'analyser des échantillons des gaz présents dans ces systèmes. Deux représentations du montage sont proposées ci-dessous. Le schéma fonctionnel facilite l'identification des différentes vannes et la compréhension du mode opératoire mais ne rend pas compte de l'agencement réel des différents éléments (vannes, réservoirs, capteurs...). La reproduction du montage en respectant les règles de perspective isométrique permet au contraire de déterminer les angles et les rapports de longueurs réellement constatés entre les différentes lignes du montage.



Prél. 1 et Prél. 2 : éprouvettes de prélèvement
V_{P1}, V_{P2} : Vannes des éprouvettes de prélèvements
PTZ : Tamis zéolithique (adsorption de l'eau résiduelle dans le montage)
V₁, V₂, V₃, V₄, V₅, V₆, V₇, V_{Z1} : Vannes montage
V_{T1}, V_{T2} : Vannes de régulation utilisées pour l'introduction de T₂
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_{ZX} : Vannes associées à chaque réservoir de zéolithes
CP_{ZX} : Capteurs de pression associés à chaque réservoir de zéolithes
V_{ZX} : Vannes associées à chaque réservoir de zéolithes

Figure A1-1 : Schéma fonctionnel du montage développé pour l'étude de l'autoradiolyse de l'eau tritiée adsorbée dans les zéolithes 4A, identification des vannes, des réservoirs, des capteurs et repérage des zones de connexion/déconnexion par des lignes pointillées.

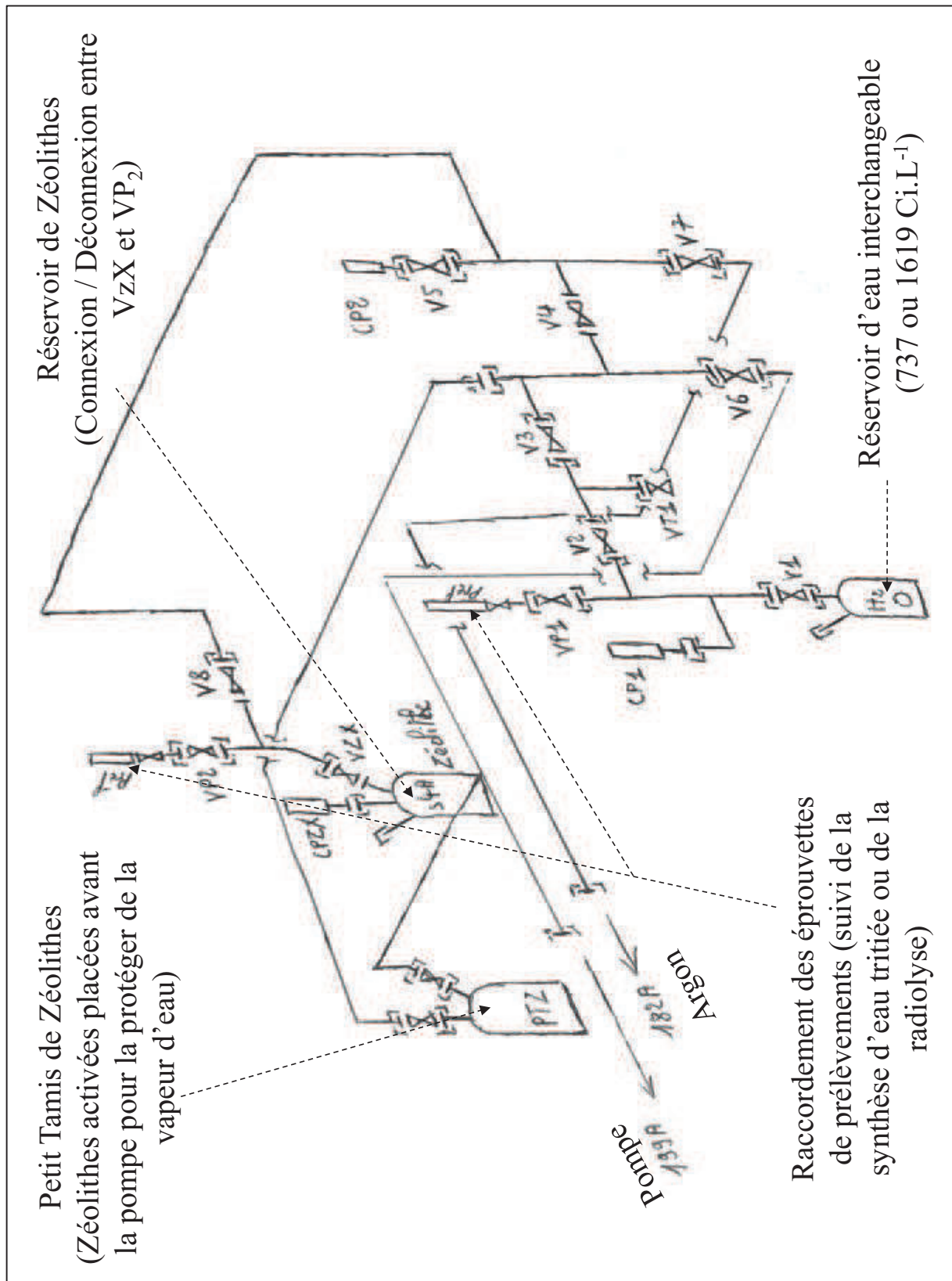


Figure A1-2 : Perspective isométrique du montage développé pour l'étude de l'autoradiolyse de l'eau tritiée adsorbée dans les zéolithes 4A

Annexe 3 :

Cinétique de l'échange isotopique

T₂/H₂

ANNEXE 3 : CINÉTIQUE DE L'ÉCHANGE ISOTOPIQUE T₂/H₂

I. Ordre de réaction et constante de vitesse

Les analyses régulières réalisées dans les réservoirs d'eau au cours de l'échange isotopique nous ont permis d'en suivre la cinétique. L'échange isotopique peut être représenté par l'équation suivante :



Où T désigne un atome de tritium, quelle que soit la molécule dans laquelle il est inclus. La loi de vitesse associée à cet échange s'écrit alors (avec k la constante de vitesse et $[T_{phase\ gaz}]$ la concentration en atomes de tritium de la phase gaz, en mol.L⁻¹, à un instant t quelconque) :

$$v = k \cdot [T_{phase\ gaz}]^n = \frac{d[T_{phase\ gaz}]}{dt} \quad (2)$$

L'intégration de cette loi de vitesse donne :

$$\text{- Pour une réaction d'ordre 1 : } \ln \frac{[T_{phase\ gaz}]}{[T_{phase\ gaz}]_0} = -k \cdot t \quad (3)$$

$$\text{- Pour une réaction d'ordre 2 : } \frac{1}{[T_{phase\ gaz}]} - \frac{1}{[T_{phase\ gaz}]_0} = k \cdot t \quad (4)$$

L'ordre de la réaction est déterminé graphiquement. La courbe d'équation $\frac{1}{[T_{phase\ gaz}]} - \frac{1}{[T_{phase\ gaz}]_0} = f(t)$ est une droite affine passant par l'origine, confirmant que l'échange isotopique suit une cinétique d'ordre 2. Le coefficient directeur de cette droite correspond alors à la constante de vitesse k, exprimée en L.mol⁻¹.h⁻¹.

Les résultats obtenus dans le cadre des synthèses Basse et Haute Activité, montrent une bonne corrélation avec les résultats obtenus au cours des synthèses réalisées par T. Stolz (Figure A2-1), appuyant l'hypothèse d'une cinétique d'échange isotopique d'ordre 2. Il a obtenu une constante de vitesse de 2,85.10⁻² L.mol⁻¹.h⁻¹. La constante de vitesse extraite de nos deux synthèses est de 2,66.10⁻² L.mol⁻¹.h⁻¹.

Les résultats obtenus lors des différentes synthèses d'eau tritiée réalisées par T. Stolz sont les seuls dont nous disposons qui fournissent des indications sur l'échange isotopique T₂/H₂O dans les gammes de pression et de concentration que nous avons appliquées. Des différences existent néanmoins entre la configuration de ses réservoirs et ceux que nous avons utilisés, plus petits mais présentant un taux de remplissage en eau plus important (Tableau A2-1, le taux de remplissage étant le rapport entre le volume occupé par l'eau et le volume total du réservoir).

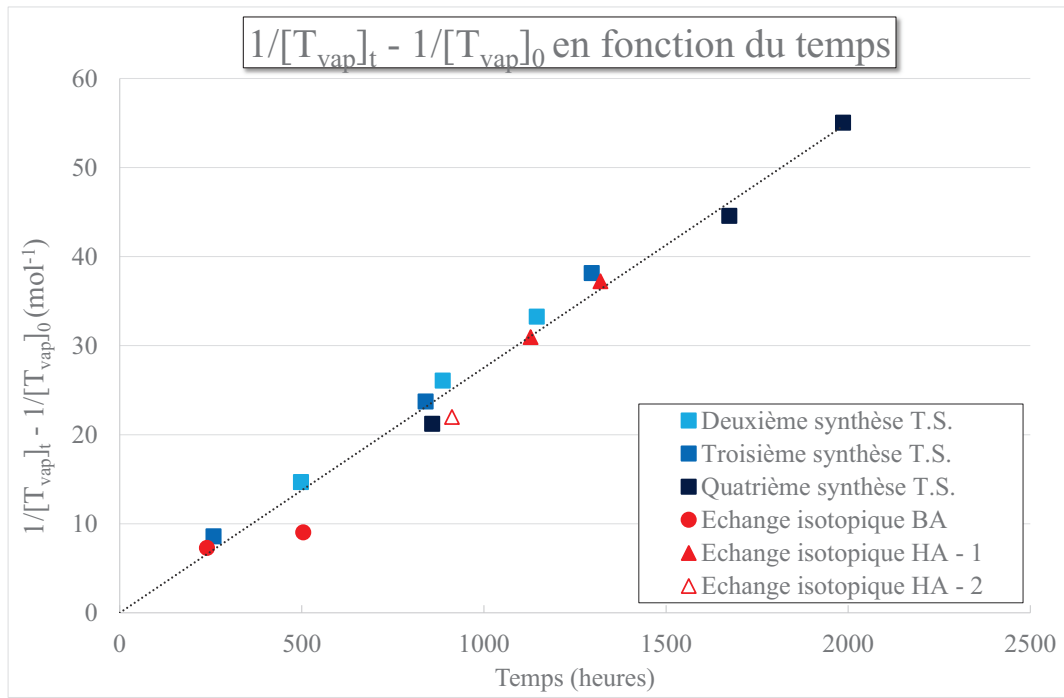


Figure A2-1 : Représentation en fonction du temps de $\frac{1}{[\Sigma T_{vap}]_t} - \frac{1}{[\Sigma T_{vap}]_0}$ pour les synthèses Basse et Haute activités, comparées aux synthèses réalisées par T. Stolz

	V_{eau} (mL)	V_{libre} (cm ³)	Taux remplissage réservoir (%)	Surface d'échange (cm ²)
T. ST Synthèse n°2	1547	2995	34,1	753
T. ST Synthèse n°3	1561	2981	34,4	
T. ST Synthèse n°4	1567	2975	34,5	
Synthèse Haute Activité	300,0	256,6	53,9	124
Synthèse Basse Activité	256,6	312,2	45,1	

Tableau A2-1 : Comparaison des conditions expérimentales de mise en œuvre de l'échange isotopique T₂/H₂O lors des synthèses réalisées par T. Stolz et lors de nos propres synthèses d'eau tritiée chimiquement pure

L'échange isotopique peut avoir lieu en phase liquide, en phase aqueuse et/ou à l'interface liquide/gaz. D'après la loi de Henry [1], la quantité de H₂ dissout, quelle que soit sa forme isotopique, est faible. L'échange entre les atomes d'hydrogène et les atomes de tritium dans l'eau liquide ne peut pas être cinétiquement déterminant. L'hypothèse de deux mécanismes, l'un intervenant en phase gazeuse et l'autre à l'interface, associés à des cinétiques proches, est écartée. En effet, en modifiant le rapport entre la surface qui sépare l'eau liquide des gaz et le volume libre dans le réservoir, la cinétique devrait être affectée. L'une ou l'autre de ces localisations semble donc être le siège prédominant de l'échange isotopique.

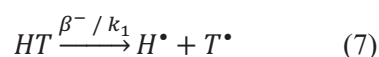
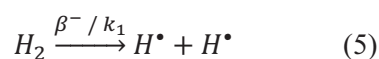
Yang et al. [2] mettent en évidence un échange isotopique qui suit une cinétique d'ordre 2, entre de la vapeur d'eau et du ditritium gazeux T₂, avec une unique phase gaz. S'ils notent également une cinétique d'ordre 2, la constante de vitesse extraite de leurs résultats expérimentaux est largement inférieure à celle relevée lors de nos échanges. Suivant la nature du gaz vecteur utilisé (Hélium ou Azote) ils ont obtenu une constante de vitesse comprise entre 1,99.10⁻⁸ et 3,83.10⁻⁸ L.mol⁻¹.h⁻¹. L'utilisation d'un gaz vecteur est mise en cause dans le ralentissement de l'échange isotopique [3]. L'absence d'interface liquide/gaz peut également être responsable d'un tel ralentissement. Dans le cas d'un échange isotopique cette fois-ci d'une eau tritiée vers de l'air humide non tritié [4], donc d'une phase liquide vers une phase gazeuse, les auteurs proposent l'existence d'une couche localisée à l'interface liquide gaz. Cette couche serait alors saturée en vapeur d'eau et pourrait expliquer que l'échange isotopique, qu'il ait lieu du gaz vers le liquide ou inversement, soit favorisé par la présence d'une interface.

II. Mécanisme de l'échange isotopique

Plusieurs auteurs proposent une initiation de l'échange isotopique par les irradiations [2], [5]. Le mécanisme d'échange est alors différent du mécanisme d'échange D₂/H₂O. En effet, sans irradiations, un échange a lieu entre du deutérium gazeux et de l'eau légère [6]. La contribution des rayonnements dans le cas de l'échange T₂/H₂O reste néanmoins en accord avec des résultats expérimentaux qui font état d'un lien entre l'activité en tritium dans la phase gazeuse et la vitesse de l'échange isotopique [5]. Une augmentation de la vitesse d'échange est également constatée lorsqu'une source de rayonnement externe, des rayons X, est appliquée pour favoriser la décomposition des molécules [2]. En supposant que l'étape d'initiation par les rayonnements ionisants est cinétiquement déterminante, T.Stolz a confronté deux hypothèses : soit l'échange isotopique est initié par la décomposition des différents isotopes de H₂, soit il est initié par la décomposition de la vapeur d'eau H₂O.

a. Initiation de l'échange isotopique par la décomposition de H₂, T₂, HT [3]

Le mécanisme est initié par la décomposition radiolytique de H₂ sous l'une de ses trois formes isotopiques, dont on suppose que la cinétique est identique :



Les radicaux T[•] réagissent ensuite avec les molécules d'eau H₂O pour former HTO :



$$\text{Alors } v_8 = k_2 \times p_{H_2O} \times [T^{\bullet}] = K_2 \times [T^{\bullet}] = \left(\frac{-d[T^{\bullet}]}{dt} \right)_8 = \left(\frac{-d[T_{phase\ gaz}]}{dt} \right)_8$$

$$\text{Or } v_6 = k_1 \times [T_2] \times [T_{phase\ gaz}] = \left(\frac{d[T^{\bullet}]}{2dt} \right)_6 \text{ et } v_7 = k_1 \times [HT] \times [T_{phase\ gaz}] = \left(\frac{d[T^{\bullet}]}{dt} \right)_7$$

L'insertion du paramètre « $[T_{phase\ gaz}]$ » dans l'expression des vitesses des réactions 6 et 7 traduit l'influence du rayonnement sur la décomposition de T₂ ou HT proportionnel au nombre total d'atomes de tritium présents.

$$\left(\frac{d[T^{\bullet}]}{dt} \right)_{total} = \left(\frac{d[T^{\bullet}]}{dt} \right)_{16} + \left(\frac{d[T^{\bullet}]}{dt} \right)_{14} + \left(\frac{d[T^{\bullet}]}{dt} \right)_3$$

$$\left(\frac{d[T^{\bullet}]}{dt} \right)_{total} = k_1 \times [HT] \times [T_{phase\ gaz}] + 2 \cdot k_1 \times [T_2] \times [T_{phase\ gaz}] - K_2 \times [T^{\bullet}]$$

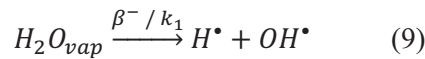
$$\left(\frac{d[T^{\bullet}]}{dt} \right)_{total} = \frac{d[T_{phase\ gaz}]}{dt} = k_1 \times [T_{phase\ gaz}]^2 - K_2 \times [T^{\bullet}]$$

$$\text{L'intégration de cette loi de vitesse donne : } \frac{1}{[T_{phase\ gaz}]_t} - \frac{1}{[T_{phase\ gaz}]_0} = k_1 \cdot t$$

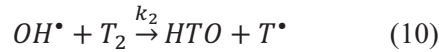
Cette expression est caractéristique d'une loi de vitesse d'ordre 2.

b. Initiation de l'échange isotopique par la décomposition de la vapeur d'eau [3]

On suppose que la décomposition de la vapeur d'eau par rupture homolytique est cinétiquement déterminante :



et que les radicaux hydroxyles ainsi formés réagissent avec T₂ ou HT pour former HTO :



Pour un raisonnement similaire à celui développé en a) pour une initiation de l'échange isotopique par la décomposition radiolytique de H₂, T₂, HT, l'expression suivante est obtenue après intégration de la loi de vitesse :

$$\ln \left(\frac{[T_{phase\ gaz}]_t}{[T_{phase\ gaz}]_0} \right) = -K_1 \cdot t$$

Cette expression est caractéristique d'un échange isotopique gouverné par une cinétique d'ordre 1.

La décomposition initiale des molécules H₂, T₂ ou HT suppose une cinétique de réaction d'ordre 2 [3], tandis qu'une décomposition initiale des molécules H₂O suppose une cinétique d'ordre 1.

Nos résultats, confrontés aux résultats relevés dans la bibliographie, semblent donc en accord avec le mécanisme fondé sur un échange isotopique H₂O/T₂ initié par la décomposition de T₂ et HT.

Conclusion

L'échange isotopique est favorisé par une augmentation de l'activité en tritium, ou l'action conjuguée de rayonnements externes [2], [5]. Il semble donc bien initié par l'action des rayonnements ionisants. Il suit une cinétique d'ordre 2, en accord avec un mécanisme initié par la décomposition de H₂ sous ses différentes formes isotopiques plutôt que par la décomposition de l'eau [3]. Les constantes de vitesse de cet échange, largement supérieures lorsqu'une interface liquide/gaz existe [2]–[5] laissent penser que, si un échange isotopique se produit en phase gazeuse, celui-ci est cinétiquement prépondérant à l'interface lorsqu'il y en a une. Ce phénomène est bien décrit par l'hypothèse d'une couche saturée en vapeur d'eau au voisinage de l'interface eau liquide/gaz [4].

Références bibliographiques :

- [1] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press/Taylor and Francis. Boca Raton: CRC Press/Taylor and Francis, 2008.
- [2] J. Y. Yang and L. H. Gevantman, "Tritium B-Induced Isotopic Exchange with Water Vapor," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 68, no. 11, pp. 3115–3119, 1964.
- [3] T. Stolz, "Etude de l'autoradiolyse de l'eau tritiée. Approche expérimentale et simulation," Thèse de l'Université de Bourgogne, n°2003DIJOS058, Dijon, 2003.
- [4] M. W. Slattery and N. L. Ingraham, "Detritiation of Water by Isotopic Exchange: Experimental Results," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 28, no. 8, pp. 1417–1421, 1994.
- [5] L. Dorfman and H. C. Matraw, "The exchange reaction of hydrogen and tritium," *J. Phys. Chem.*, vol. 57, no. 7, pp. 723–725, Jul. 1953.
- [6] T. F. Roland, J. Borysow, and M. Fink, "Surface mediated isotope exchange reactions between water and gaseous deuterium," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 353, pp. 193–201, Jan. 2006.

Annexe 4 :

**Résultats des analyses de gaz
réalisées en spectrométrie de
masse (radiolyse in situ)**

ANNEXE 4 : RESULTATS DES ANALYSES DE GAZ REALISEES EN SPECTROMETRIE DE MASSE (RADIOLYSE IN SITU)

La présente annexe détaille l'ensemble des résultats obtenus en spectrométrie de masse à haute résolution, lors de la synthèse de l'eau tritiée d'abord, puis lors du suivi de l'autoradiolyse de cette eau adsorbée dans les zéolithes 4A.

La spectrométrie de masse haute résolution indique la composition du gaz analysé en pourcentage volumiques. L'incertitude expérimentale relative n'est pas détaillée pour chacun des gaz et chacune des analyses. Elle est de l'ordre de 1% des valeurs mesurées pour les pourcentages volumiques supérieurs à 1. En deçà, les pourcentages sont donnés à 0,01% près.

I. Synthèse d'eau tritiée chimiquement pure

1.1. Synthèse « Basse Activité » (737 Ci.L⁻¹)

	<i>Pourcentages volumiques</i>			<i>Quantités de matière (mol)</i>		
	<i>1 heure (réf.)</i>	<i>10 jours</i>	<i>21 jours</i>	<i>1 heure (réf.)</i>	<i>10 jours</i>	<i>21 jours</i>
T₂	90,88	57,40	39,04	1,39.10 ⁻²	6,49.10 ⁻³	3,44.10 ⁻³
DT	0,67	0,38	0,24	1,03.10 ⁻⁴	4,30.10 ⁻⁵	2,12.10 ⁻⁵
HD	< LD	0,11	0,14	< LD	1,24.10 ⁻⁵	1,23.10 ⁻⁵
H₂	0,03	5,68	14,60	4,59.10 ⁻⁶	6,42.10 ⁻⁴	1,29.10 ⁻³
HT	0,56	29,52	38,89	8,57.10 ⁻⁵	3,34.10 ⁻³	3,43.10 ⁻³
³He	2,94	3,49	3,87	4,50.10 ⁻⁴	3,94.10 ⁻⁴	3,41.10 ⁻⁴
N₂ + CO	4,25	3,31	3,12	6,50.10 ⁻⁴	3,74.10 ⁻⁴	2,75.10 ⁻⁴
O₂	0,45	< LD	< LD	6,89.10 ⁻⁵	< LD	< LD
Ar	0,07	0,07	0,07	1,07.10 ⁻⁵	7,91.10 ⁻⁶	6,17.10 ⁻⁶
CO₂	0,14	0,02	0,02	2,14.10 ⁻⁵	2,26.10 ⁻⁶	1,76.10 ⁻⁶
Total :		100		1,53.10 ⁻²	1,13.10 ⁻²	8,82.10 ⁻³

D₂, ⁴He, CT₄, CH₄ inférieurs aux limites de détection pour l'ensemble des analyses

1.2. Synthèse « Haute Activité » (1619 Ci.L⁻¹)

	Pourcentages volumiques					Quantités de matière (mol)				
	Echange n°1			Echange n°2		Echange n°1			Echange n°2	
	Réf. (1h)	47 jours	55 jours	Réf. (1h)	93* jours	Réf. (1h)	47 jours	55 jours	Réf. (1h)	93* jours
T₂	91,49	19,19	15,53	88,27	20,52	1,15.10 ⁻²	9,61.10 ⁻⁴	6,93.10 ⁻⁴	1,34.10 ⁻²	1,34.10 ⁻³
DT	0,67	0,10	0,08	0,65	0,11	8,44.10 ⁻⁵	5,01.10 ⁻⁶	3,57.10 ⁻⁶	9,88.10 ⁻⁵	7,18.10 ⁻⁶
HD	< LD	0,13	0,12	0,03	0,13	< LD	6,51.10 ⁻⁶	5,35.10 ⁻⁶	4,56.10 ⁻⁶	8,49.10 ⁻⁶
H₂	0,04	32,85	37,77	0,24	31,83	5,04.10 ⁻⁶	1,65.10 ⁻³	1,68.10 ⁻³	3,65.10 ⁻⁵	2,08.10 ⁻³
HT	0,54	40,98	39,44	6,68	41,56	6,80.10 ⁻⁵	2,05.10 ⁻³	1,76.10 ⁻³	1,02.10 ⁻³	2,71.10 ⁻³
³He	1,60	3,31	3,58	3,38	5,14	2,02.10 ⁻⁴	1,66.10 ⁻⁴	1,60.10 ⁻⁴	5,14.10 ⁻⁴	3,36.10 ⁻⁴
N₂ + CO	4,61	3,32	3,34	0,70	0,72	5,81.10 ⁻⁴	1,66.10 ⁻⁴	1,49.10 ⁻⁴	1,06.10 ⁻⁴	4,70.10 ⁻⁵
O₂	0,87	< LD	< LD	< LD	< LD	1,10.10 ⁻⁴	< LD	< LD	< LD	< LD
Ar	0,08	0,09	0,09	< LD	< LD	1,01.10 ⁻⁵	4,51.10 ⁻⁶	4,01.10 ⁻⁶	< LD	< LD
CO₂	0,09	0,03	0,02	0,02	< LD	1,13.10 ⁻⁵	1,50.10 ⁻⁶	8,92.10 ⁻⁷	3,04.10 ⁻⁶	< LD
Total :	100					1,26.10 ⁻²	5,01.10 ⁻³	4,46.10 ⁻³	1,52.10 ⁻²	6,53.10 ⁻³

* Résultats d'analyses 38 jours après le début du second échange isotopique (renouvellement du gaz dans le réservoir d'eau, qui est alors enrichi en T₂), soit pour un temps total d'échange isotopique de 93 jours

D₂, ⁴He, CT₄, CH₄ inférieurs aux limites de détection pour l'ensemble des analyses

II. Suivi de la radiolyse dans les systèmes « Basse Activité »

2.1. CZ-BA-4 (4,1%)

a. Pourcentages volumiques

	<i>Réf. (1h)</i>	<i>34 jours</i>	<i>86 jours</i>	<i>146 jours</i>	<i>181 jours</i>	<i>253 jours</i>	<i>412 jours</i>	<i>455 jours</i>
T₂	0,17	0,09	0,04	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
H₂	2,07	1,40	0,39	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
HT	0,76	0,51	0,17	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
³He	0,10	0,13	0,13	0,12	0,11	0,11	0,10	0,10
⁴He	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,03	0,04
N₂ + CO	0,66	8,76	18,36	25,90	29,81	35,48	44,19	45,92
O₂	0,09	1,89	4,49	7,02	7,95	9,60	12,54	13,14
Ar	96,13	87,20	76,41	66,95	62,11	54,79	43,12	40,78

a. Quantités de matière (mol)

	<i>Réf. (1h)</i>	<i>34 jours</i>	<i>86 jours</i>	<i>146 jours</i>	<i>181 jours</i>	<i>253 jours</i>	<i>412 jours</i>	<i>455 jours</i>
T₂	1,49.10 ⁻⁵	6,47.10 ⁻⁶	3,13.10 ⁻⁶	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
H₂	1,81.10 ⁻⁴	1,01.10 ⁻⁴	3,05.10 ⁻⁵	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
HT	6,66.10 ⁻⁵	3,66.10 ⁻⁵	1,33.10 ⁻⁵	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
³He	8,77.10 ⁻⁶	9,34.10 ⁻⁶	1,02.10 ⁻⁵	1,02.10 ⁻⁵	1,00.10 ⁻⁵	1,08.10 ⁻⁵	1,13.10 ⁻⁵	4,23.10 ⁻⁶
⁴He	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	3,51.10 ⁻⁶	4,84.10 ⁻⁶
N₂ + CO	5,79.10 ⁻⁵	6,29.10 ⁻⁴	1,44.10 ⁻³	2,20.10 ⁻³	2,72.10 ⁻³	3,50.10 ⁻³	5,16.10 ⁻³	5,55.10 ⁻³
O₂	7,89.10 ⁻⁶	1,36.10 ⁻⁴	3,51.10 ⁻⁴	5,96.10 ⁻⁴	7,25.10 ⁻⁴	9,46.10 ⁻⁴	1,46.10 ⁻³	1,59.10 ⁻³
Ar	8,43.10 ⁻³	6,26.10 ⁻³	5,97.10 ⁻³	5,69.10 ⁻³	5,66.10 ⁻³	5,40.10 ⁻³	5,04.10 ⁻³	4,93.10 ⁻³
Total :	8,77.10 ⁻³	7,18.10 ⁻³	7,82.10 ⁻³	8,49.10 ⁻³	9,12.10 ⁻³	9,86.10 ⁻³	1,17.10 ⁻²	1,21.10 ⁻²

DT, D₂, HD, CO₂, CT₄, CH₄ inférieurs aux limites de détection pour l'ensemble des analyses

2.2. CZ-BA-7 (7,8%)a. Pourcentages volumiques

	<i>Réf. (1h)</i>	<i>59 jours</i>	<i>119 jours</i>	<i>198 jours</i>	<i>226 jours</i>	<i>255 jours</i>	<i>385 jours</i>	<i>428 jours</i>
H₂	1,05	1,04	0,67	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03
³He	0,11	0,20	0,25	0,35	0,36	0,39	0,51	0,55
N₂ + CO	15,22	13,40	13,36	13,43	13,65	13,73	13,86	13,93
O₂	5,15	5,02	5,02	4,56	4,59	4,51	4,61	4,60
Ar	78,45	80,34	80,69	81,63	81,38	81,35	80,99	80,88

b. Quantités de matière (mol)

	<i>Réf. (1h)</i>	<i>59 jours</i>	<i>119 jours</i>	<i>198 jours</i>	<i>226 jours</i>	<i>255 jours</i>	<i>385 jours</i>	<i>428 jours</i>
H₂	8,77.10 ⁻⁵	6,27.10 ⁻⁵	3,96.10 ⁻⁵	1,10.10 ⁻⁶	1,09.10 ⁻⁶	1,08.10 ⁻⁶	1,15.10 ⁻⁶	1,41.10 ⁻⁶
³He	9,18.10 ⁻⁶	1,21.10 ⁻⁵	1,48.10 ⁻⁵	1,93.10 ⁻⁵	1,96.10 ⁻⁵	2,11.10 ⁻⁵	2,68.10 ⁻⁵	2,87.10 ⁻⁵
N₂ + CO	1,27.10 ⁻³	8,08.10 ⁻⁴	7,89.10 ⁻⁴	7,39.10 ⁻⁴	7,44.10 ⁻⁴	7,42.10 ⁻⁴	7,27.10 ⁻⁴	7,28.10 ⁻⁴
O₂	4,31.10 ⁻⁴	3,03.10 ⁻⁴	2,97.10 ⁻⁴	2,51.10 ⁻⁴	2,50.10 ⁻⁴	2,44.10 ⁻⁴	2,42.10 ⁻⁴	2,40.10 ⁻⁴
Ar	6,55.10 ⁻³	4,85.10 ⁻³	4,77.10 ⁻³	4,49.10 ⁻³	4,44.10 ⁻³	4,40.10 ⁻³	4,25.10 ⁻³	4,23.10 ⁻³
Total :	8,35.10 ⁻³	6,03.10 ⁻³	5,91.10 ⁻³	5,51.10 ⁻³	5,45.10 ⁻³	5,40.10 ⁻³	5,25.10 ⁻³	5,22.10 ⁻³

T₂, DT, D₂, HD, HT, ⁴He, CO₂, CT₄, CH₄ inférieurs aux limites de détection pour l'ensemble des analyses

2.3. CZ-BA-11 (11,8%)a. Pourcentages volumiques

	<i>Réf. (1h)</i>	<i>56 jours</i>	<i>116 jours</i>	<i>195 jours</i>	<i>223 jours</i>	<i>252 jours</i>	<i>368 jours</i>	<i>404 jours</i>
H₂	0,84	1,60	1,99	2,33	2,44	2,39	0,43	0,78
³He	0,03	0,10	0,16	0,25	0,27	0,31	0,41	0,45
N₂ + CO	0,04	0,12	0,19	0,29	0,32	0,35	0,49	0,55
O₂	0,32	0,48	0,69	0,85	0,93	0,93	0,16	0,32
Ar	98,77	97,70	96,96	96,28	96,03	96,01	98,5	97,90

a. Quantités de matière (mol)

	<i>Réf. (1h)</i>	<i>56 jours</i>	<i>116 jours</i>	<i>195 jours</i>	<i>223 jours</i>	<i>252 jours</i>	<i>368 jours</i>	<i>404 jours</i>
H₂	7,29.10 ⁻⁵	1,16.10 ⁻⁴	1,43.10 ⁻⁴	1,65.10 ⁻⁴	1,27.10 ⁻⁴	1,68.10 ⁻⁴	2,90.10 ⁻⁵	5,23.10 ⁻⁵
³He	2,60.10 ⁻⁶	7,26.10 ⁻⁶	1,15.10 ⁻⁵	1,77.10 ⁻⁵	1,90.10 ⁻⁵	2,18.10 ⁻⁵	2,77.10 ⁻⁵	3,02.10 ⁻⁵
N₂ + CO	3,47.10 ⁻⁶	8,72.10 ⁻⁶	1,37.10 ⁻⁵	2,05.10 ⁻⁵	2,25.10 ⁻⁵	2,46.10 ⁻⁵	3,31.10 ⁻⁵	3,69.10 ⁻⁵
O₂	2,78.10 ⁻⁵	3,49.10 ⁻⁵	4,96.10 ⁻⁵	6,01.10 ⁻⁵	6,54.10 ⁻⁵	6,54.10 ⁻⁵	1,08.10 ⁻⁵	2,15.10 ⁻⁵
Ar	8,57.10 ⁻³	7,10.10 ⁻³	6,97.10 ⁻³	6,81.10 ⁻³	6,76.10 ⁻³	6,75.10 ⁻³	6,65.10 ⁻³	6,57.10 ⁻³
Total :	8,68.10 ⁻³	7,26.10 ⁻³	7,19.10 ⁻³	7,07.10 ⁻³	7,04.10 ⁻³	7,04.10 ⁻³	6,75.10 ⁻³	6,71.10 ⁻³

T₂, DT, D₂, HD, HT, ⁴He, CO₂, CT₄, CH₄ inférieurs aux limites de détection pour l'ensemble des analyses

2.4. CZ-BA-14 (13,7%)

a. Pourcentages volumiques

	<i>Réf. (1h)</i>	<i>50 jours</i>	<i>110 jours</i>	<i>189 jours</i>	<i>217 jours</i>	<i>246 jours</i>	<i>362 jours</i>	<i>398 jours</i>
H₂	1,27	2,10	2,74	3,31	3,57	3,60	4,13	4,23
³He	0,05	0,11	0,17	0,27	0,30	0,32	0,43	0,49
N₂ + CO	0,05	0,05	0,04	0,05	0,05	0,05	0,04	0,05
O₂	0,53	0,79	1,12	1,39	1,49	1,57	1,87	1,94
Ar	98,09	96,95	95,93	94,98	94,58	94,45	93,52	93,28

b. Quantités de matière (mol)

	<i>Réf. (1h)</i>	<i>50 jours</i>	<i>110 jours</i>	<i>189 jours</i>	<i>217 jours</i>	<i>246 jours</i>	<i>362 jours</i>	<i>398 jours</i>
H₂	1,09.10 ⁻⁴	1,67.10 ⁻⁴	2,14.10 ⁻⁴	2,57.10 ⁻⁴	2,78.10 ⁻⁴	2,79.10 ⁻⁴	3,19.10 ⁻⁴	3,23.10 ⁻⁴
³He	4,30.10 ⁻⁶	8,73.10 ⁻⁶	1,33.10 ⁻⁵	2,09.10 ⁻⁵	2,33.10 ⁻⁵	2,48.10 ⁻⁵	3,32.10 ⁻⁵	3,74.10 ⁻⁵
N₂ + CO	4,30.10 ⁻⁶	3,97.10 ⁻⁶	3,13.10 ⁻⁶	3,88.10 ⁻⁶	3,89.10 ⁻⁶	3,87.10 ⁻⁶	3,09.10 ⁻⁶	3,67.10 ⁻⁶
O₂	4,56.10 ⁻⁵	6,27.10 ⁻⁵	8,76.10 ⁻⁵	1,08.10 ⁻⁴	1,16.10 ⁻⁴	1,22.10 ⁻⁴	1,44.10 ⁻⁴	1,48.10 ⁻⁴
Ar	8,44.10 ⁻³	7,69.10 ⁻³	7,51.10 ⁻³	7,37.10 ⁻³	7,35.10 ⁻³	7,31.10 ⁻³	7,22.10 ⁻³	7,12.10 ⁻³
Total :	8,61.10 ⁻³	7,93.10 ⁻³	7,82.10 ⁻³	7,76.10 ⁻³	7,77.10 ⁻³	7,74.10 ⁻³	7,72.10 ⁻³	7,64.10 ⁻³

T₂, DT, D₂, HD, HT, ⁴He, CO₂, CT₄, CH₄ inférieurs aux limites de détection pour l'ensemble des analyses

2.5. CZ-BA-Sat (18,5%)

a. Pourcentages volumiques

	Réf. (1h)	68 jours	109 jours	181 jours	209 jours	238 jours	368 jours	411 jours
DT	0,01	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
D₂	0,02	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
H₂	2,00	3,39	4,21	5,46	6,08	6,33	8,32	9,05
³He	0,07	0,18	0,23	0,33	0,38	0,43	0,61	0,65
N₂ + CO	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
O₂	0,89	1,39	1,83	2,36	2,58	2,75	3,81	4,10
Ar	96,98	95,01	93,69	91,81	90,91	90,46	87,22	86,16

b. Quantités de matière (mol)

	Réf. (1h)	68 jours	109 jours	181 jours	209 jours	238 jours	368 jours	411 jours
DT	$8,12 \cdot 10^{-7}$	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
D₂	$1,62 \cdot 10^{-6}$	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
H₂	$1,62 \cdot 10^{-4}$	$2,71 \cdot 10^{-4}$	$3,35 \cdot 10^{-4}$	$4,46 \cdot 10^{-4}$	$4,85 \cdot 10^{-4}$	$5,16 \cdot 10^{-4}$	$7,06 \cdot 10^{-4}$	$7,29 \cdot 10^{-4}$
³He	$5,68 \cdot 10^{-6}$	$1,44 \cdot 10^{-5}$	$1,83 \cdot 10^{-5}$	$2,69 \cdot 10^{-5}$	$3,03 \cdot 10^{-5}$	$3,50 \cdot 10^{-5}$	$5,18 \cdot 10^{-5}$	$5,24 \cdot 10^{-5}$
N₂ + CO	$2,44 \cdot 10^{-6}$	$2,39 \cdot 10^{-6}$	$2,39 \cdot 10^{-6}$	$2,45 \cdot 10^{-6}$	$2,40 \cdot 10^{-6}$	$2,45 \cdot 10^{-6}$	$2,55 \cdot 10^{-6}$	$2,42 \cdot 10^{-6}$
O₂	$7,23 \cdot 10^{-5}$	$1,11 \cdot 10^{-4}$	$1,46 \cdot 10^{-4}$	$1,93 \cdot 10^{-4}$	$2,06 \cdot 10^{-4}$	$2,24 \cdot 10^{-4}$	$3,23 \cdot 10^{-4}$	$3,30 \cdot 10^{-4}$
Ar	$7,88 \cdot 10^{-3}$	$7,58 \cdot 10^{-3}$	$7,46 \cdot 10^{-3}$	$7,49 \cdot 10^{-3}$	$7,26 \cdot 10^{-3}$	$7,37 \cdot 10^{-3}$	$7,40 \cdot 10^{-3}$	$6,94 \cdot 10^{-3}$
Total :	$8,12 \cdot 10^{-3}$	$7,98 \cdot 10^{-3}$	$7,97 \cdot 10^{-3}$	$8,16 \cdot 10^{-3}$	$7,98 \cdot 10^{-3}$	$8,15 \cdot 10^{-3}$	$8,48 \cdot 10^{-3}$	$8,06 \cdot 10^{-3}$

T₂, DT, D₂, HD, HT, ⁴He, CO₂, CT₄, CH₄ inférieurs aux limites de détection pour l'ensemble des analyses

III. Suivi de la radiolyse dans les systèmes « Haute Activité »

3.1. CZ-HA-4 (4,6%)

a. Pourcentages volumiques

	Réf. (1h)	63 jours	104 jours	176 jours	224 jours	363 jours	406 jours
H₂	0,54	0,55	0,47	0,02	0,01	0,05	0,05
³He	0,03	0,10	0,15	0,25	0,30	0,47	0,51
N₂ + CO	0,93	0,77	0,78	0,80	0,84	0,86	0,88
O₂	0,46	0,34	0,31	0,12	0,06	0,03	0,02
Ar	98,03	98,24	98,28	98,79	98,79	98,59	98,54

b. Quantités de matière (mol)

	<i>Réf. (1h)</i>	<i>63 jours</i>	<i>104 jours</i>	<i>176 jours</i>	<i>224 jours</i>	<i>363 jours</i>	<i>406 jours</i>
H₂	4,45.10 ⁻⁵	3,18.10 ⁻⁵	2,70.10 ⁻⁵	1,09.10 ⁻⁶	5,53.10 ⁻⁷	2,88.10 ⁻⁶	2,64.10 ⁻⁶
³He	2,47.10 ⁻⁶	5,78.10 ⁻⁶	8,60.10 ⁻⁶	1,36.10 ⁻⁵	1,66.10 ⁻⁵	2,55.10 ⁻⁵	2,75.10 ⁻⁵
N₂ + CO	7,66.10 ⁻⁵	4,45.10 ⁻⁵	4,47.10 ⁻⁵	4,35.10 ⁻⁵	4,65.10 ⁻⁵	4,67.10 ⁻⁵	4,75.10 ⁻⁵
O₂	3,79.10 ⁻⁵	1,97.10 ⁻⁵	1,78.10 ⁻⁵	6,52.10 ⁻⁶	3,32.10 ⁻⁶	1,41.10 ⁻⁶	1,29.10 ⁻⁶
Ar	8,08.10 ⁻³	5,68.10 ⁻³	5,64.10 ⁻³	5,37.10 ⁻³	5,46.10 ⁻³	5,36.10 ⁻³	5,31.10 ⁻³
Total :	8,24.10 ⁻³	5,78.10 ⁻³	5,74.10 ⁻³	5,43.10 ⁻³	5,53.10 ⁻³	5,44.10 ⁻³	5,52.10 ⁻³

T₂, DT, D₂, HD, HT, ⁴He, CO₂, CT₄, CH₄ inférieurs aux limites de détection pour l'ensemble des analyses

3.2. CZ-HA-7 (7,4%)

a. Pourcentages volumiques

	<i>Réf. (1h)</i>	<i>57 jours</i>	<i>98 jours</i>	<i>183 jours</i>	<i>218 jours</i>	<i>357 jours</i>	<i>400 jours</i>
H₂	0,50	1,01	1,14	0,17	0,18	0,16	0,16
³He	< LD	0,12	0,19	0,36	0,42	0,67	0,73
N₂ + CO	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	0,04	0,04
O₂	0,18	0,41	0,50	0,06	0,04	0,01	0,01
Ar	99,28	98,42	98,13	99,36	99,31	99,11	99,05

b. Quantités de matière (mol)

	<i>Réf. (1h)</i>	<i>57 jours</i>	<i>98 jours</i>	<i>183 jours</i>	<i>218 jours</i>	<i>357 jours</i>	<i>400 jours</i>
H₂	4,13.10 ⁻⁵	6,34.10 ⁻⁵	7,13.10 ⁻⁵	1,02.10 ⁻⁵	1,08.10 ⁻⁵	9,44.10 ⁻⁶	9,43.10 ⁻⁶
³He	< LD	7,54.10 ⁻⁶	1,19.10 ⁻⁵	2,16.10 ⁻⁵	2,52.10 ⁻⁵	3,89.10 ⁻⁵	4,27.10 ⁻⁵
N₂ + CO	3,30.10 ⁻⁶	2,51.10 ⁻⁶	2,50.10 ⁻⁶	2,99.10 ⁻⁶	3,00.10 ⁻⁶	2,42.10 ⁻⁶	2,52.10 ⁻⁶
O₂	1,49.10 ⁻⁵	2,58.10 ⁻⁵	3,13.10 ⁻⁵	3,59.10 ⁻⁶	2,40.10 ⁻⁶	8,26.10 ⁻⁷	7,61.10 ⁻⁷
Ar	8,19.10 ⁻³	6,18.10 ⁻³	6,14.10 ⁻³	5,95.10 ⁻³	5,96.10 ⁻³	5,85.10 ⁻³	5,80.10 ⁻³
Total :	8,25.10 ⁻³	6,28.10 ⁻³	6,26.10 ⁻³	5,99.10 ⁻³	6,00.10 ⁻³	5,90.10 ⁻³	5,86.10 ⁻³

T₂, DT, D₂, HD, HT, ⁴He, CO₂, CT₄, CH₄ inférieurs aux limites de détection pour l'ensemble des analyses

3.3. CZ-HA-11 (11,5%)a. Pourcentages volumiques

	<i>Réf. (1h)</i>	<i>50 jours</i>	<i>91 jours</i>	<i>176 jours</i>	<i>211 jours</i>	<i>336 jours</i>	<i>372 jours</i>
H₂	1,16	2,37	2,81	3,19	< LD	< LD	< LD
³He	0,05	0,17	0,27	0,48	0,58	0,83	0,90
N₂ + CO	0,06	0,66	1,16	2,20	2,76	4,31	4,72
O₂	0,56	0,92	1,27	1,70	0,47	0,82	0,97
Ar	98,16	95,88	94,49	92,43	96,16	94,02	93,38

b. Quantités de matière (mol)

	<i>Réf. (1h)</i>	<i>50 jours</i>	<i>91 jours</i>	<i>176 jours</i>	<i>211 jours</i>	<i>336 jours</i>	<i>372 jours</i>
H₂	9,27.10 ⁻⁵	1,64.10 ⁻⁴	1,95.10 ⁻⁴	2,19.10 ⁻⁴	< LD	< LD	< LD
³He	3,99.10 ⁻⁶	1,18.10 ⁻⁵	1,87.10 ⁻⁵	3,29.10 ⁻⁵	3,84.10 ⁻⁵	5,54.10 ⁻⁵	9,94.10 ⁻⁷
N₂ + CO	4,79.10 ⁻⁶	4,56.10 ⁻⁵	8,03.10 ⁻⁵	1,51.10 ⁻⁴	1,83.10 ⁻⁴	2,88.10 ⁻⁴	5,96.10 ⁻⁵
O₂	4,47.10 ⁻⁵	6,36.10 ⁻⁵	8,79.10 ⁻⁵	1,17.10 ⁻⁴	3,11.10 ⁻⁵	5,47.10 ⁻⁵	6,43.10 ⁻⁵
Ar	7,84.10 ⁻³	6,63.10 ⁻³	6,54.10 ⁻³	6,34.10 ⁻³	6,36.10 ⁻³	6,28.10 ⁻³	6,19.10 ⁻³
Total :	7,99.10 ⁻³	6,92.10 ⁻³	6,92.10 ⁻³	6,86.10 ⁻³	6,61.10 ⁻³	6,68.10 ⁻³	6,31.10 ⁻³

T₂, DT, D₂, HD, HT, ⁴He, CO₂, CT₄, CH₄ inférieurs aux limites de détection pour l'ensemble des analyses

3.4. CZ-HA-14 (13,4%)a. Pourcentages volumiques

	<i>Réf. (1h)</i>	<i>63 jours</i>	<i>117 jours</i>	<i>174 jours</i>	<i>209 jours</i>	<i>334 jours</i>	<i>370 jours</i>
H₂	0,42	2,55	3,66	4,61	4,47	0,62	0,61
³He	< LD	0,17	0,31	0,46	0,54	0,86	0,96
N₂ + CO	0,05	0,06	0,08	0,09	0,10	0,14	0,15
O₂	0,18	0,77	1,26	1,69	1,87	0,05	0,06
Ar	99,35	94,44	94,69	93,14	93,02	98,32	98,21

b. Quantités de matière (mol)

	<i>Réf. (1h)</i>	<i>63 jours</i>	<i>117 jours</i>	<i>174 jours</i>	<i>209 jours</i>	<i>334 jours</i>	<i>370 jours</i>
H₂	3,53.10 ⁻⁵	1,99.10 ⁻⁴	2,89.10 ⁻⁴	3,57.10 ⁻⁴	3,48.10 ⁻⁴	4,52.10 ⁻⁵	4,40.10 ⁻⁵
³He	< LD	1,33.10 ⁻⁵	2,45.10 ⁻⁵	3,57.10 ⁻⁵	4,21.10 ⁻⁵	6,27.10 ⁻⁵	6,92.10 ⁻⁵
N₂ + CO	4,21.10 ⁻⁶	4,69.10 ⁻⁶	6,31.10 ⁻⁶	6,98.10 ⁻⁶	7,79.10 ⁻⁶	1,02.10 ⁻⁵	1,08.10 ⁻⁵
O₂	1,51.10 ⁻⁵	6,02.10 ⁻⁵	9,94.10 ⁻⁵	1,31.10 ⁻⁴	1,46.10 ⁻⁴	3,65.10 ⁻⁶	4,32.10 ⁻⁶
Ar	8,36.10 ⁻³	7,53.10 ⁻³	7,47.10 ⁻³	7,22.10 ⁻³	7,24.10 ⁻³	7,17.10 ⁻³	7,08.10 ⁻³
Total :	8,41.10 ⁻³	7,81.10 ⁻³	7,89.10 ⁻³	7,75.10 ⁻³	7,78.10 ⁻³	7,29.10 ⁻³	7,20.10 ⁻³

T₂, DT, D₂, HD, HT, ⁴He, CO₂, CT₄, CH₄ inférieurs aux limites de détection pour l'ensemble des analyses

3.5. CZ-HA-Sat (18,4%)

a. Pourcentages volumiques

	<i>Réf. (1h)</i>	<i>55 jours</i>	<i>109 jours</i>	<i>166 jours</i>	<i>201 jours</i>	<i>326 jours</i>	<i>362 jours</i>
H₂	2,11	4,64	6,95	8,76	9,29	12,96	13,69
³He	0,08	0,27	0,42	0,59	0,70	0,98	1,09
N₂ + CO	0,06	0,10	0,12	0,15	0,17	0,22	0,23
O₂	0,89	1,52	2,35	3,31	3,84	5,41	5,77
Ar	96,86	93,45	90,13	87,16	85,96	80,39	79,17
CO₂	< LD	0,02	0,03	0,02	0,04	0,04	0,04

b. Quantités de matière (mol)

	<i>Réf. (1h)</i>	<i>55 jours</i>	<i>109 jours</i>	<i>166 jours</i>	<i>201 jours</i>	<i>326 jours</i>	<i>362 jours</i>
H₂	1,70.10 ⁻⁴	3,70.10 ⁻⁴	5,68.10 ⁻⁴	7,18.10 ⁻⁴	7,78.10 ⁻⁴	1,13.10 ⁻³	1,20.10 ⁻³
³He	6,45.10 ⁻⁶	2,15.10 ⁻⁵	3,43.10 ⁻⁵	4,84.10 ⁻⁵	5,86.10 ⁻⁵	8,57.10 ⁻⁵	9,52.10 ⁻⁵
N₂ + CO	4,84.10 ⁻⁶	7,98.10 ⁻⁶	9,81.10 ⁻⁶	1,23.10 ⁻⁵	1,42.10 ⁻⁵	1,92.10 ⁻⁵	2,01.10 ⁻⁵
O₂	7,18.10 ⁻⁵	1,21.10 ⁻⁴	1,92.10 ⁻⁴	2,71.10 ⁻⁴	3,21.10 ⁻⁴	4,73.10 ⁻⁴	5,04.10 ⁻⁴
Ar	7,81.10 ⁻³	7,45.10 ⁻³	7,37.10 ⁻³	7,15.10 ⁻³	7,20.10 ⁻³	7,03.10 ⁻³	6,91.10 ⁻³
Total :	8,06.10 ⁻³	7,97.10 ⁻³	8,17.10 ⁻³	8,20.10 ⁻³	8,37.10 ⁻³	8,74.10 ⁻³	8,73.10 ⁻³

T₂, DT, D₂, HD, HT, ⁴He, CT₄, CH₄ inférieurs aux limites de détection pour l'ensemble des analyses

3.6. CZ-HA-témoin (18,8%)

a. Pourcentages volumiques

	<i>Réf. (1h)</i>	<i>49 jours</i>	<i>103 jours</i>	<i>160 jours</i>	<i>204 jours</i>	<i>334 jours</i>	<i>377 jours</i>
H₂	63,27	66,36	65,84	65,92	65,16	63,55	63,20
HT	< LD	< LD	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03
³He	2,40	3,66	4,08	4,48	4,70	5,12	5,14
N₂ + CO	0,32	0,16	0,11	0,06	0,06	0,05	0,05
O₂	30,71	27,99	28,70	28,59	29,19	30,57	30,93
Ar	2,97	1,65	1,12	0,85	0,77	0,61	0,57
CO₂	0,33	0,14	0,13	0,08	0,10	0,07	0,07

b. Quantités de matière (mol)

	<i>Réf. (1h)</i>	<i>49 jours</i>	<i>103 jours</i>	<i>160 jours</i>	<i>204 jours</i>	<i>334 jours</i>	<i>377 jours</i>
H₂	3,91.10 ⁻⁵	1,90.10 ⁻⁴	3,77.10 ⁻⁴	5,20.10 ⁻⁴	6,54.10 ⁻⁴	9,45.10 ⁻⁴	1,04.10 ⁻³
³He	1,48.10 ⁻⁶	1,05.10 ⁻⁵	2,34.10 ⁻⁵	3,54.10 ⁻⁵	4,72.10 ⁻⁵	7,61.10 ⁻⁵	8,49.10 ⁻⁵
N₂ + CO	1,98.10 ⁻⁷	4,59.10 ⁻⁷	6,31.10 ⁻⁷	4,73.10 ⁻⁷	6,02.10 ⁻⁷	6,69.10 ⁻⁷	8,26.10 ⁻⁷
O₂	1,90.10 ⁻⁵	8,03.10 ⁻⁵	1,65.10 ⁻⁴	2,26.10 ⁻⁴	2,93.10 ⁻⁴	4,55.10 ⁻⁴	5,11.10 ⁻⁴
Ar	1,83.10 ⁻⁶	4,73.10 ⁻⁶	6,42.10 ⁻⁶	6,71.10 ⁻⁶	7,73.10 ⁻⁶	8,92.10 ⁻⁶	9,58.10 ⁻⁶
Total :	6,16.10 ⁻⁵	2,86.10 ⁻⁴	5,72.10 ⁻⁴	7,89.10 ⁻⁴	1,00.10 ⁻³	1,49.10 ⁻³	1,65.10 ⁻³

T₂, DT, D₂, HD, HT, ⁴He, CT₄, CH₄ inférieurs aux limites de détection pour l'ensemble des analyses

Annexe 5 :
Déconvolution des spectres PALS,
résultats détaillés

ANNEXE 5 : DECONVOLUTION DES SPECTRES PALS, RESULTATS DETAILLES

Les tableaux suivants détaillent l'ensemble des résultats des déconvolutions des spectres obtenus par PALS (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy). Cette technique a été utilisée pour suivre la réhydratation de zéolithes 4A exposées à une source de ^{137}Cs ou à des électrons accélérés à 10 MeV. Nous avons suivi un protocole similaire pour l'ensemble des zéolithes, qui a consisté à réaliser deux acquisitions complémentaires pour chaque échantillon et à chaque taux de chargement. Lors de l'acquisition dite « temps » long, le spectre s'étend sur 2000 ns. Lors de l'acquisition complémentaire dite « temps » courts, la fenêtre temporelle est de 100 ns. Le mode opératoire appliqué pour extraire les temps de vie du positron dans les zéolithes peut être résumé par les étapes suivantes :

- Détermination de la sensibilité temporelle ($0,48421 \text{ ns.canal}^{-1}$ pour une fenêtre de 2000 ns et $0,02441 \text{ ns.canal}^{-1}$ pour une fenêtre de 100 ns)
- Estimation de la résolution instrumentale, d'après les acquisitions réalisées avec une source de ^{60}Co (353 ps pour une fenêtre de 2000 ns et 231 ps pour une fenêtre de 100 ns)
- Détermination du temps d'annihilation caractéristique de l'annihilation de positron dans le kapton (397 ps)
- Extraction des temps longs à partir des spectres réalisés avec la fenêtre de 2000 ns pour chaque acquisition
- Extraction des temps courts à partir des spectres réalisés avec la fenêtre de 100 ns, en fixant la composante longue déterminée au préalable

Le processus de déconvolution et les conditions d'irradiation des échantillons sont décrits de manière détaillée dans la seconde partie du chapitre 3.

Témoin (non irradié)													
Résolution : 0,4616 ns													
Composante source : 0,397 ns ($I_{source} = 9,8722\%$)													
Taux chargement (%)	BdF (%)	Variance	Canal zéro	τ_1 (ns)	I_1 (%)	τ_2 (ns)	I_2 (%)	τ_3 (ns)	I_3 (%)	τ_4 (ns)	I_4 (%)	I_{long} (%)	τ_{long} (ns)
2,2 ± 0,4	0,21	1,041	585,86	0,009	38,9	0,359	45,0	1,27	11,25	3,54	4,39	0,419	61,8
5,5 ± 0,3	0,26	1,001	585,66	0,009	38,7	0,350	43,9	1,15	11,84	3,27	5,11	0,358	60,3
8,7 ± 0,3	0,22	1,047	585,99	0,009	38,8	0,343	43,1	1,08	10,53	3,62	7,18	0,350	62,6
11,6 ± 0,1	0,26	1,007	586,45	0,009	42,4	0,369	42,1	1,25	7,98	4,20	7,29	0,284	69,1
13,5 ± 0,3	0,22	1,009	586,70	0,009	37,8	0,331	43,7	1,05	11,16	2,62	6,98	0,394	76,2
16,1 ± 0	0,20	1,055	586,23	0,009	41,8	0,331	44,2	1,51	13,17	5,97	0,51	0,380	87,5
17,2 ± 0,2	0,31	1,003	587,69	0,009	46,3	0,346	39,7	1,52	13,21	4,82	0,57	0,268	91,2
17,5 ± 0,2	0,31	1,010	587,85	0,007	48,2	0,364	40,1	1,36	11,28			0,369	71,6
"201,6" ± 1,6	0,28	1,016	586,48	0,010	43,9	0,374	42,1	1,56	13,98				41,3

Irradié γ, 4%, 190 kGy													
Résolution : 0,4601 ns													
Composante source : 0,397 ns ($I_{source} = 10,2449\%$)													
Taux chargement (%)	BdF (%)	Variance	Canal zéro	τ_1 (ns)	I_1 (%)	τ_2 (ns)	I_2 (%)	τ_3 (ns)	I_3 (%)	τ_4 (ns)	I_4 (%)	I_{long} (%)	τ_{long} (ns)
1,0 ± 0,5	0,30	0,991	586,20	0,006	38,8	0,364	45,3	1,22	13,69	4,10	1,75	0,431	54,5
5,9 ± 0,6	0,43	1,013	585,11	0,006	38,1	0,342	43,6	1,15	13,89	3,14	4,25	0,145	56,2
12,0 ± 1,5	0,43	1,031	585,74	0,002	44,8	0,409	41,8	1,78	9,46	4,59	3,76	0,108	61,6
14,3 ± 0,4	0,23	1,023	586,09	0,008	42,7	0,325	44,4	1,30	12,36	11,50	0,22	0,277	74,1
15,5 ± 0,2	0,12	1,001	585,81	0,008	42,2	0,314	44,0	1,20	13,06	5,14	0,23	0,556	71,8
16,1 ± 0,6	0,18	1,020	586,44	0,008	48,8	0,349	38,5	1,25	12,08	8,36	0,13	0,515	72,9
17,5 ± 0,9	0,13	1,054	586,60	0,008	48,4	0,333	38,3	1,20	12,63	4,39	0,19	0,507	72,1
45,2 ± 2,3	0,15	1,041	586,96	0,008	50,8	0,373	35,9	1,38	13,08	3,90	0,16	0,113	81,4

Irradié γ , 7%, 80 kGy													
Résolution : 0,4507 ns													
Composante source : 0,397 ns ($I_{\text{source}} = 10,7792\%$)													
Taux chargement (%)	BdF (%)	Variance	Canal zéro	τ_1 (ns)	I_1 (%)	τ_2 (ns)	I_2 (%)	τ_3 (ns)	I_3 (%)	τ_4 (ns)	I_4 (%)	I_{long} (%)	τ_{long} (ns)
0,9 ± 0,1	0,15	1,045	585,77	0,006	36,6	0,328	45,6	1,06	15,20	3,42	2,07	0,542	58,1
3,5 ± 0,2	0,14	1,055	586,10	0,002	37,3	0,368	45,6	1,23	14,00	3,41	2,52	0,587	59,4
4,8 ± 0,1	0,16	1,032	585,94	0,002	36,6	0,333	42,3	0,97	14,46	2,72	6,09	0,496	54,5
7,3 ± 0,1	0,27	1,020	586,70	0,009	42,4	0,378	41,9	1,34	10,62	3,65	4,75	0,310	64,0
11,3 ± 0,1	0,27	1,047	586,70	0,009	43,8	0,384	42,8	1,34	7,75	2,96	5,37	0,324	63,9
13,4 ± 0,0	0,26	1,017	586,10	0,009	42,7	0,320	44,9	1,45	11,88	8,20	0,29	0,231	72,1
16,0 ± 0,0	0,21	1,001	585,83	0,009	39,0	0,320	46,5	1,18	13,90	8,45	0,20	0,395	76,0
18,9 ± 0,2	0,29	1,024	586,50	0,005	46,0	0,352	40,3	1,25	13,49	12,00	0,13	0,063	71,4

Irradié γ , 13%, 110 kGy													
Résolution : 0,4443 ns													
Composante source : 0,397 ns ($I_{\text{source}} = 10,1916\%$)													
Taux chargement (%)	BdF (%)	Variance	Canal zéro	τ_1 (ns)	I_1 (%)	τ_2 (ns)	I_2 (%)	τ_3 (ns)	I_3 (%)	τ_4 (ns)	I_4 (%)	I_{long} (%)	τ_{long} (ns)
2,1 ± 0,4	0,32	1,000	586,00	0,002	34,9	0,341	47,0	1,09	15,04	3,40	2,64	0,442	57,5
5,5 ± 0,2	0,40	1,002	586,47	0,008	35,7	0,353	46,2	1,23	14,13	3,47	3,79	0,200	64,8
6,0 ± 0,2	0,37	1,014	586,33	0,003	34,3	0,343	46,6	1,16	13,73	3,27	5,16	0,238	66,7
9,8 ± 0,3	0,26	1,060	585,80	0,003	39,9	0,360	42,7	1,66	13,68	4,27	3,45	0,292	96,5
13,0 ± 0,5	0,33	1,032	585,14	0,003	33,0	0,326	47,5	1,00	12,33	3,71	6,94	0,232	74,9
16,7 ± 0,2	0,35	1,045	586,50	0,008	42,7	0,340	44,6	1,34	12,37	12,20	0,27	0,063	78,1
17,3 ± 0,2	0,33	1,002	586,35	0,008	41,3	0,338	45,6	1,27	12,78	18,80	0,25	0,063	76,3
16,9 ± 0,1	0,36	1,015	586,55	0,004	42,5	0,337	44,4	1,26	12,79	18,00	0,27		74,3

Irradié électrons, 7%, 810 kGy													
Résolution : 0,4274 ns													
Composante source : 0,397 ns ($I_{source} = 11,5084\%$)													
Taux chargement (%)	BdF (%)	Variance	Canal zéro	τ_1 (ns)	I_1 (%)	τ_2 (ns)	I_2 (%)	τ_3 (ns)	I_3 (%)	τ_4 (ns)	I_4 (%)	I_{long} (%)	τ_{long} (ns)
3,0 ± 0,2	0,12	1,096	585,43	0,008	30,5	0,302	46,9	0,95	17,09	2,61	4,74	0,722	57,2
5,0 ± 0,3	0,30	1,036	586,00	0,008	37,0	0,354	45,7	1,32	14,67	3,94	2,15	0,464	69,1
7,8 ± 0,4	0,26	1,010	586,20	0,001	36,3	0,309	45,4	1,31	13,03	3,70	4,96	0,355	92,9
10,3 ± 1,0	0,17	1,075	585,29	0,003	31,0	0,290	46,9	0,88	13,82	3,84	7,72	0,549	72,6
15,1 ± 0,3	0,30	1,012	585,20	0,002	38,5	0,322	47,9	1,30	13,03	8,66	0,29	0,304	70,4
15,6 ± 0,2	0,20	1,031	584,34	0,001	31,5	0,285	51,1	1,02	15,24	2,52	1,57	0,548	73,1
16,5 ± 0,0	0,22	1,041	585,10	0,001	32,6	0,294	50,8	1,13	15,20	3,55	0,73	0,622	87,3
17,2 ± 0,4	0,35	1,030	585,90	0,001	41,5	0,325	44,6	1,23	13,46	16,60	0,27	0,189	85,7
35,9 ± 1,7	0,18	1,037	586,00	0,002	43,0	0,336	42,8	1,37	14,09			0,017	30,2

Irradié électrons, 13%, 870 kGy													
Résolution : 0,4443 ns													
Composante source : 0,397 ns ($I_{source} = 9,9986\%$)													
Taux chargement (%)	BdF (%)	Variance	Canal zéro	τ_1 (ns)	I_1 (%)	τ_2 (ns)	I_2 (%)	τ_3 (ns)	I_3 (%)	τ_4 (ns)	I_4 (%)	I_{long} (%)	τ_{long} (ns)
3,0 ± 0,5	0,28	0,955	586,50	0,007	37,1	0,320	45,0	1,10	14,30	3,10	3,27	0,284	75,5
3,9 ± 0,4	0,30	1,026	585,50	0,007	21,7	0,215	43,3	0,65	26,93	2,43	7,03	0,282	69,4
8,7 ± 0,8	0,32	1,014	587,20	0,006	40,7	0,371	43,6	1,33	10,27	3,86	5,34	0,141	57,4
10,2 ± 0,6	0,32	1,013	587,00	0,007	40,1	0,363	43,9	1,26	9,46	4,12	6,39	0,129	60,4
12,6 ± 0,5	0,31	1,007	587,20	0,007	39,8	0,344	44,5	1,19	10,28	3,58	5,35	0,106	62,2
15,8 ± 0,5	0,32	1,010	586,50	0,006	35,4	0,324	50,9	1,32	13,37	10,97	0,28	0,091	72,8
17,1 ± 0,0	0,35	1,021	585,90	0,007	38,5	0,336	44,5	1,14	15,43	9,11	0,25	0,094	71,1
17,9 ± 0,4	0,37	1,017	587,15	0,002	45,1	0,342	42,2	1,33	12,48	12,30	0,24	0,011	77,1

Résumé

L'autoradiolyse de l'eau tritiée HTO, adsorbée dans les zéolithes 4A présente des différences par rapport à la radiolyse de l'eau libre. Nous avons étudié les rôles joués par les zéolithes sur la décomposition de l'eau, en portant un intérêt particulier à l'influence de leur taux de chargement en eau. Premièrement, en exposant les zéolithes aux irradiations externes, nous avons reproduit sélectivement les gammes de dose ou de débit de dose constatées en situation d'entreposage. Cette première approche permet de caractériser les échantillons irradiés, car non contaminés, et ainsi de mettre en évidence la très bonne stabilité des zéolithes 4A. Puis, le suivi de la radiolyse dans le cas précis de l'eau tritiée adsorbée dans les zéolithes 4A nous a permis d'obtenir des rendements radiolytiques quantitativement représentatifs de ceux relevés en

situation d'entreposage. La comparaison des quantités de gaz dégagés pour les trois types de rayonnements étudiés (électrons accélérés à 10 MeV, γ induits par la désintégration du ^{137}Cs et β^- induit par la désintégration du tritium) a montré l'importante influence du débit de dose plutôt que de la dose totale déposée. De plus, quelle que soit la source de rayonnement utilisée, les zéolithes 4A favorisent initialement le dégagement de dihydrogène et secondairement de dioxygène. A contrario, elles favorisent ensuite, selon leur taux d'hydratation, la recombinaison de ces deux produits de radiolyse. Différents processus radiolytiques et catalytiques sont discutés pour expliquer ce résultat majeur, qui n'apparaît pas lors de la radiolyse de l'eau libre et qui tend à valider ce mode d'entreposage.

Mots clés : Zéolite, Zéolithe, Radiolyse, Autoradiolyse, Tritium, Eau tritiée

Abstract

Self-radiolysis of tritiated water (HTO) adsorbed in zeolites 4A shows differences compared to free-bulk water radiolysis. We studied the roles of zeolites on that. We took special care with the influence of water loading ratio. We first exposed zeolites to external irradiations, reproducing selectively the dose or the dose rate measured in the case of tritiated water storage. This strategy enables the characterising of the samples after their irradiation since they are not contaminated by tritium. Those experiments revealed the high stability of zeolites 4A. We used a second approach which consisted in studying the precise case of self-radiolysis of tritiated water, in order to obtain radiolytic yields representative of HTO storage. The

comparison between the quantities of gas released when zeolites are exposed to the three different sources that we used (electrons accelerated at 10 MeV, γ released by radioactive decay of ^{137}Cs and β^- released by radioactive decay of tritium) revealed the strong influence of the dose rate. Moreover, whatever the irradiation source, zeolites 4A first favour hydrogen release and secondarily oxygen release too. On the contrary, zeolites favour next a recombination between those radiolytic products, with a dependence on their water loading ratio. Several processes are discussed to explain such a phenomena, not noticed during the free-bulk water radiolysis

Keywords: Zeolite, Zeolithe, Radiolysis, Self-Radiolysis, Tritium, Tritiated water