

# DÉVELOPPEMENT DE TECHNIQUES ANALYTIQUES POUR L'ANALYSE DU CARBONE-14 DANS DES LIXIVIATS DE COQUES IRRADIÉES



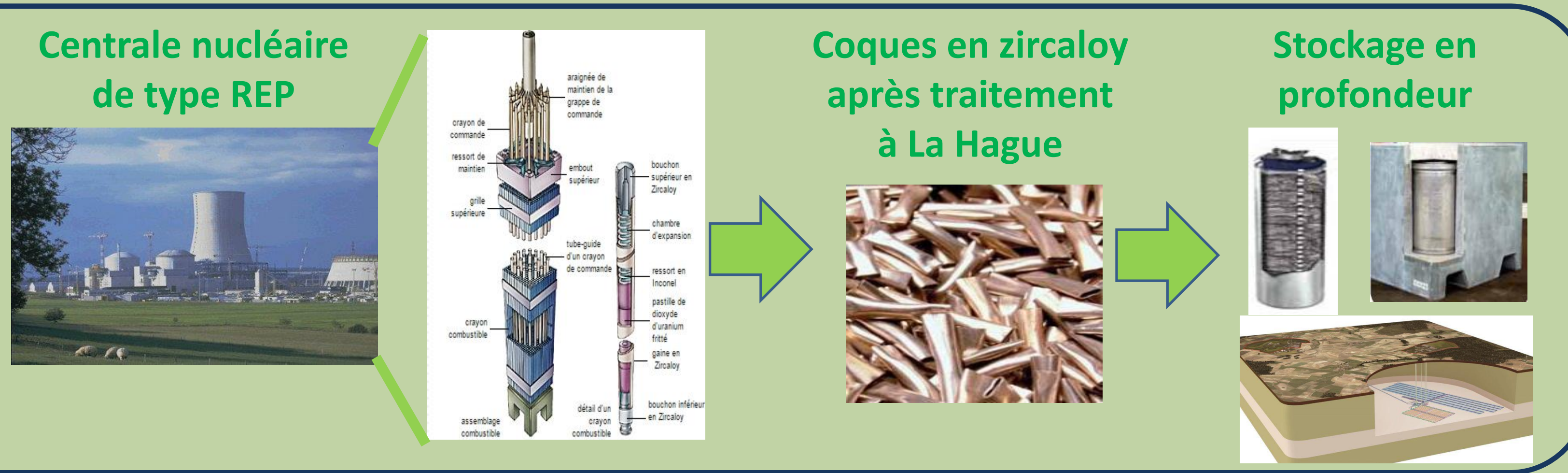
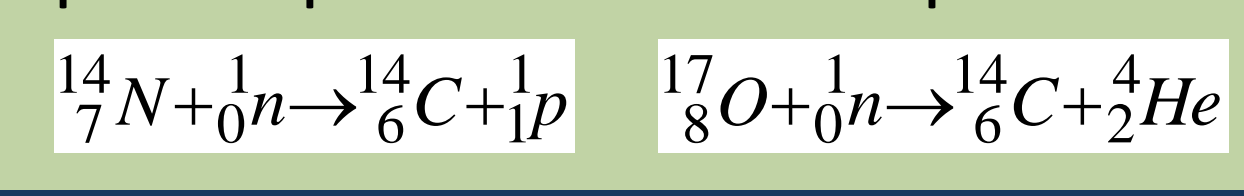
Nice, 8-9 Septembre 2016

L. Kasprzak<sup>1</sup>, T. Suzuki-Muresan<sup>2</sup>, M.A. Bahri<sup>2</sup>, S. Legand<sup>3</sup>, C. Landesman<sup>2</sup>, A. Abdelouas<sup>2</sup>, M.B. Mokili<sup>2</sup>, C. Mougel<sup>1</sup>, S. Perrin<sup>4</sup>, V. Broudic<sup>4</sup>, C. Jégou<sup>4</sup>, F. Cochin<sup>5</sup>, S. Necib<sup>6</sup>

- <sup>1</sup> Den – Service d'Etudes Analytiques et de Réactivité des Surfaces (SEARS), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif-sur-Yvette, France
- <sup>2</sup> SUBATECH, Unité Mixte de Recherche 6457, Ecole des Mines de Nantes, CNRS/IN2P3, Université de Nantes, BP 20722, 44307 Nantes cedex 3, France
- <sup>3</sup> Den – Service d'Etudes du Comportement des Radionucléides (SECR), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif-sur-Yvette, France
- <sup>4</sup> CEA, DEN, DTCD, SECM, Laboratoire d'étude des Matériaux et Procédés Actifs, F-30207 Bagnols-sur-Cèze, France
- <sup>5</sup> AREVA DOR/ DT/ Département Recherche Développement Produits
- <sup>6</sup> Andra – Direction Recherche et Développement - Service Colis-Matériaux, Centre de Meuse/Hte Marne, RD 960 - 55290 Bure

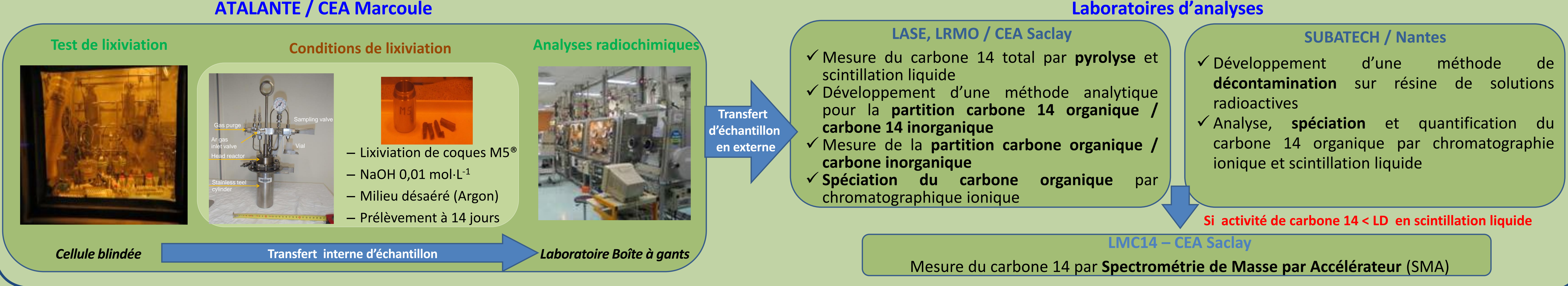
## Contexte de l'étude

Dans le cadre du projet européen CAST (Carbon-Source Term), des études sur le comportement chimique du **carbone 14** issu de coques et embouts d'alliage de zirconium retraités et conditionnés en situation de stockage géologique sont menées. Le carbone 14 est un radionucléide émetteur  $\beta^-$  de longue durée de vie (5730 ans). Il représente un intérêt majeur vis-à-vis de la **sûreté** dans la gestion des déchets nucléaires MA-VL. Il se retrouve dans les gaines de combustibles en alliage de **zirconium** par l'**activation neutronique** de  $^{14}\text{N}$  qui est une impureté de l'alliage et par la présence de  $^{17}\text{O}$  provenant de l'eau du circuit primaire ou du combustible  $\text{UO}_2$ :



## Objectifs

Le **carbone 14** issu des déchets peut se présenter une fois relâché sous forme **organique** ou **inorganique** en phase **liquide** ou **gazeuse**. Une étude d'**analyse quantitative** et de **spéciation** du carbone 14 permettra de mieux appréhender son comportement pour l'évaluation de sûreté du centre de stockage en milieu géologique profond de déchets radioactifs MA-VL. Des **coques** issues du traitement dans l'usine AREVA La Hague de combustibles irradiés dans un réacteur de type REP ont été **lixiviées en milieu alcalin** ( $\text{NaOH}$  pH 12) et **désaérées** (argon) en chaîne blindée dans l'installation ATALANTE (CEA Marcoule) afin de se rapprocher des conditions retenues pour le stockage (milieu cimentaire).



## Analyse et spéciation du carbone 14

### LASE - LRMO / CEA

**Etape 1: Détermination du carbone 14 total**  
 Pyrolyse de l'échantillon par un four tri-tube suivie de la mesure par scintillation liquide  
**LD = 0,5 Bq/mL (0,2 mL prise d'échantillon)**

M5 14 Jours	Bq / g
$^{14}\text{C}$ Total	6,1 ± 0,5
$^{14}\text{C}$ Organique	2,8 ± 0,4
$^{14}\text{C}$ Inorganique	3,3 ± 0,4

**Etape 2: Méthode de partition carbone 14 organique / inorganique**

- Acidification par  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (25 %) de 1 mL d'échantillon,
- Barbotage sous  $\text{N}_2$  pour entraîner le  $\text{CO}_2$  dans les solutions de piégeage,
- Collecte du carbone inorganique dans des solutions de  $\text{NaOH}$ ,
- Carbone organique restant dans le ballon de réaction.

**=> La méthode développée a été testée avec un mélange de deux molécules marquées au  $^{14}\text{C}$ :  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ .**

Détection de $^{14}\text{C}$	Solution de piégeage ( $\text{NaOH}$ )	Ballon de réaction
$^{14}\text{C}$ Inorganique	85 %	0 %
$^{14}\text{C}$ Organique	0 %	100 %
$^{14}\text{C}$ Organique + $^{14}\text{C}$ Inorganique	70 %	100 %

**$^{14}\text{C}$  Organique:** Pyrolyse suivie de la scintillation liquide ou de la SMA d'un faible volume d'échantillon restant dans le ballon de réaction

**$^{14}\text{C}$  Inorganique:**  $^{14}\text{C}$  Total \* -  $^{14}\text{C}$  organique

**\*  $^{14}\text{C}$  Total:** Pyrolyse suivie de la scintillation liquide ou de la SMA d'un faible volume d'échantillon

### SUBATECH

**Etape 1: Décontamination sur résine type ferrocyanate  $\text{K}_2[\text{CuFe}(\text{CN})_6]$**

Comptage $\alpha$	Bq/mL	Comptage $\alpha$	Bq/mL
Activité totale	59	Activité totale	0,07
Incertitude	24	Incertitude	0,03
Comptage $\beta$	Bq/mL	Comptage $\beta$	Bq/mL
Activité totale	2300	Activité totale	50
Incertitude	115	Incertitude	4
Spectrométrie $\gamma$	Bq/mL	Spectrométrie $\gamma$	Bq/mL
Activité totale	2430	Activité totale	60,2
$^{134}\text{Cs}$	30	$^{134}\text{Cs}$	< LD
$^{137}\text{Cs}$	996	$^{137}\text{Cs}$	2,1
$^{125}\text{Sb}$	691	$^{125}\text{Sb}$	54,7
$^{241}\text{Am}$	12	$^{241}\text{Am}$	< LD
$^{106}\text{Ru}/^{106}\text{Rh}$	659	$^{106}\text{Ru}/^{106}\text{Rh}$	3,4
$^{60}\text{Co}$	5,1	$^{60}\text{Co}$	< LD
$^{155}\text{Eu}$	< 0,5	$^{155}\text{Eu}$	< LD
$^{154}\text{Eu}$	6,4	$^{154}\text{Eu}$	< LD
$^{51}\text{Cr}$ @CEA	33	$^{51}\text{Cr}$ @SMART	0,4

**Etape 2: Séparation et collection de fraction par chromatographie ionique**

Appareil	IC Compact 881 Metrohm
Colonne	Metrosep Assupp 16 250-2.0
Détection	conductivité
Phase mobile	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ : 7,5 mM $\text{NaOH}$ : 0,75mM
Volume d'injection	250 $\mu\text{L}$
Vitesse de pompe	0,15 mL/min
pH solution	Ajusté à 7

**Etape 3: Mesure par scintillation liquide**

C-14 acides carboxyliques	Bq / mL
Fraction « oxalate »	0,03
Fraction « butyrate »	0,02

**Etape 4: Mesure par Spectrométrie de Masse par Accélérateur (SMA)**

- Activité dans les fractions inférieures à la LD
- Confirmation du faible niveau d'activité en  $^{14}\text{C}$  dans les fractions collectées

**Résultats obtenus pour le lixiviat de la coque M5 après 14 jours**

186 Bq de  $^{14}\text{C}$  relâché dans le lixiviat/g de coque M5 (1,1 ng/g de coque)

- 46 %  $^{14}\text{COT}$
- 54 %  $^{14}\text{CIT}$

10,6 % du COT est identifié par chromatographie ionique et correspond à des acides oxaliques

Répartition carbone total

**Etape 4: Mesure par Spectrométrie de Masse par Accélérateur (SMA)**

- Activité dans les fractions inférieures à la LD
- Confirmation du faible niveau d'activité en  $^{14}\text{C}$  dans les fractions collectées

**Etape 3: Mesure par scintillation liquide**

- Limite de détection: **LD = 0,04 Bq/mL**
- Efficacité de détection: 72 %
- Incertitude relative sur la mesure: **10 % (k=1)**

## Conclusions et Perspectives

Deux méthodes analytiques ont été développées pour l'analyse du carbone 14 dans des lixiviats de coques irradiées. Le carbone 14 est relâché sous formes **inorganiques (54%)** et **organiques (46%)** en milieu alcalin après **14 jours de lixiviation de coques irradiées de type M5**. La résine  $\text{K}_2[\text{CuFe}(\text{CN})_6]$  permet une **décontamination importante** de la solution à analyser. Des molécules organiques de **type acides carboxyliques** ont été détectées par chromatographie ionique avec des activités en carbone 14 inférieures à la limite de détection par scintillation liquide (**0.0003 % en  $^{14}\text{C}$  par rapport au COT**). Des **mesures par SMA** des fractions collectées permettront de déterminer la quantité en carbone 14 dans les acides carboxyliques présents dans les lixiviats. Un autre prélèvement s'effectuera après **6 mois** de lixiviation et sera analysé de la même manière.

## Remerciements

Isabelle Deniau, Gaëlle Guerel, Elodie Fisson du Service SMART/SUBATECH pour les analyses radiochimiques, Christophe Mérignac du laboratoire SUBATECH pour les analyses par chromatographie ionique, Jessica Molina de chez Areva STMI pour la résine  $\text{K}_2[\text{CuFe}(\text{CN})_6]$ , Sami Bourdjou et Margaux Giuliani du LASE - CEA Saclay pour les pyrolyses

The project has received funding from the European Union's Seventh Framework Programme for research, technological development and demonstration under grant agreement no. 604779, the CAST project