

Titre : Approche expérimentale sur les mécanismes d'incorporation du sélénium dans les verres aluminoborosilicatés : Application à l'immobilisation des radioisotopes ⁷⁹Se.

Encadrants : Yann Morizet (LPG), Michael Paris (IMN Jean Rouxel), Dimitri Deneele (IMN Jean Rouxel)

Résumé :

Le sélénium 79 est un sous-produit de l'activité des centrales nucléaires. Bien que produit en faible quantité, il représente une sérieuse problématique environnementale du fait de sa longue demi-vie (0.28 Ma), de sa forte mobilité dans l'environnement et sa forte volatilité sous haute-température qui ne permet pas l'utilisation d'un protocole standard de vitrification pour une immobilisation durable.

Dans le cadre du projet ADAM&EVE, nous proposons un protocole expérimental utilisant des conditions de haute-pression afin de contourner le problème lié à la volatilité du Se et de permettre une incorporation accrue au sein de la matrice vitreuse. Actuellement, le comportement du Se dans les matrices vitreuses est presque inconnu. Il existe une seule étude qui étudie l'environnement local du Se à des concentrations extrêmement faibles (~0.2 mol.%) dans des verres nucléaires. Des tests préliminaires effectués montrent que nous sommes en mesure de produire des matrices avec des concentrations en Se bien plus conséquentes (>1 mol.%). Dans ces conditions, le comportement du Se est inconnu.

Au cours de ce travail de thèse, dans un premier temps, nous synthétiserons des matrices vitreuses en conditions variables de pression (0.25-1.5 GPa) et pour des compositions variables allant des plus polymérisées aux plus dépolymérisées afin de déterminer une formulation de matrice la plus adéquate pour immobiliser le sélénium. Ensuite, nous testerons différentes formes de sélénium allant du métal Se à une forme plus oxydée (SeO₂). Les matériaux ainsi produits seront caractérisés par spectroscopie XPS afin de déterminer la spéciation du Se. Nous projetons d'obtenir un accès à un rayonnement synchrotron pour des expériences par absorption des rayons X qui sera complémentaire de cette méthode et enfin nous prévoyons de faire des analyses par RMN en enrichissant nos échantillons en ⁷⁷Se.

Dans un deuxième temps de la thèse, nous caractériserons les matrices produites par RMN dans le but de déterminer l'impact de l'incorporation du Se sur la structure vitreuse. Il est à noter que nous avons une forte expertise dans ce domaine et notamment sur l'impact de la pression sur les structures vitreuses. Nous serons en mesure d'avoir une vision plus pointue sur l'impact du Se et en l'occurrence sur la durabilité chimique des matrices produites. Cette approche passe par l'analyse des changements d'environnement locaux pour les cations formant la charpente (ex : B, Al et Si) et aussi les anions associés (ex : les différents types d'oxygènes présents dans la structure).

Pour terminer, nous nous concentrerons sur l'évolution des propriétés physiques des matériaux avec en particulier, l'impact du sélénium sur la résistance mécanique des matrices qui est un paramètre important dans le cadre de l'immobilisation pérenne de matrices de stockage de déchets nucléaires. Il sera intéressant à ce stade de relier nos observations à l'échelle atomique avec l'analyse des propriétés macroscopiques.

L'ensemble de ces résultats contribuera à notre compréhension fondamentale du comportement du sélénium incorporé dans les matrices vitreuses pour envisager un futur protocole expérimental d'immobilisation du ⁷⁹Se qui soit industriellement faisable.

Fonctionnement de la thèse : projet MITI ADAM&EVE.

Equipements utilisés : piston-cylindre, Raman, IRTF et LA-ICP-MS (LPG), MEB, XPS et RMN (IMN)

Contacts : Yann Morizet (LPG) yann.morizet@univ-nantes.fr, Michael Paris (IMN) Michael.Paris@cnrs-imn.fr, Dimitri Deneele (IMN) dimitri.deneele@cnrs-imn.fr

Title: Experimental approach to the mechanisms of selenium incorporation in aluminoborosilicate glasses: Application to the immobilisation of ^{79}Se radioisotopes.

Supervisors: Yann Morizet (LPG), Michael Paris (IMN Jean Rouxel), Dimitri Deneele (IMN Jean Rouxel)

Abstract:

Selenium-79 is a by-product of nuclear power plant activity. Although produced in small quantities, it poses a serious environmental problem due to its long half-life (0.28 Ma), high mobility in the environment and high volatility at high temperature, which prevents the use of a standard vitrification protocol for long-term immobilisation.

As part of the ADAM&EVE project, we propose an experimental protocol using high-pressure conditions to circumvent the problem of Se volatility and allow for increased incorporation into the glass matrix. Currently, the behaviour of Se in glass matrices is almost unknown. There is only one study that investigates the local environment of Se at extremely low concentrations (~0.2 mol.%) in nuclear glasses. Preliminary tests show that we are able to produce matrices with much higher Se concentrations (>1 mol.%). Under these conditions, the behaviour of Se is unknown.

During this thesis work, we will first synthesise glass matrices under variable pressure conditions (0.25-1.5 GPa) and for variable compositions ranging from the most polymerised to the most depolymerised in order to determine the most suitable matrix formulation for immobilising selenium. Next, we will test different forms of selenium, ranging from Se metal to a more oxidised form (SeO_2). The materials produced will be characterised by XPS spectroscopy to determine the speciation of Se. We plan to obtain access to synchrotron radiation for X-ray absorption experiments, which will complement this method, and finally we plan to perform NMR analyses by enriching our samples with ^{77}Se .

In the second part of the thesis, we will characterise the matrices produced by NMR in order to determine the impact of Se incorporation on the glass structure. It should be noted that we have considerable expertise in this field, particularly on the impact of pressure on glass structures. We will be able to gain a more detailed understanding of the impact of Se and, in this case, on the chemical durability of the matrices produced. This approach involves analysing local environmental changes for the cations forming the framework (e.g. B, Al and Si) and also the associated anions (e.g. the different types of oxygen present in the structure).

Finally, we will focus on the evolution of the physical properties of materials, with particular emphasis on the impact of selenium on the mechanical strength of matrices, which is an important parameter in the long-term immobilisation of nuclear waste storage matrices. At this stage, it will be interesting to link our observations at the atomic scale with the analysis of macroscopic properties.

All of these results will contribute to our fundamental understanding of the behaviour of selenium incorporated into glass matrices, with a view to developing a future experimental protocol for the immobilisation of ^{79}Se that is industrially feasible.

Thesis funding: MITI ADAM&EVE project.

Equipment used: piston-cylinder, Raman, FTIR and LA-ICP-MS (LPG), SEM, XPS and NMR (IMN)

Contacts : Yann Morizet (LPG) yann.morizet@univ-nantes.fr, Michael Paris (IMN) Michael.Paris@cnrs-imn.fr, Dimitri Deneele (IMN) dimitri.deneele@cnrs-imn.fr