



In2p3

Stockage des déchets nucléaires

Tomo Suzuki-Muresan

Avec les contributions de :

SUBATECH / UMR 6457 : Laboratoire Subatomique et de Physique des Technologies associées	
Abdesselam Abdelouas Massoud Fattahi Bernd Grambow Sandrine Huclier Andrey Kalinichev Catherine Landesman Gilles Montavon Olivier Péron Solange Ribet Johan Vandenborre	
IPNO / UMR 8608 : Institut de Physique Nucléaire d'Orsay	
Céline Cannes Sylvie Delpech Jérôme Roques Eric Simoni	
IPNL / UMR 5822 : Institut de Physique Nucléaire de Lyon	
Nicolas Bérer Nathalie Millard-Pinard Nathalie Moncoffre Nelly Toulhouat	

Table des matières

1	CONTEXTE.....	3
2	ENJEUX SCIENTIFIQUES	4
3	LE STOCKAGE DES DÉCHETS RADIOACTIFS.....	6
3.1	STOCKAGE EN COUCHE GÉOLOGIQUE PROFOND	7
3.1.1	<i>Déchets de haute activité (HA).....</i>	7
3.1.1.1	Verre nucléaire.....	7
	• Bilan et collaborations.....	8
3.1.1.2	Combustible usé.....	8
	• Bilan et collaborations.....	9
3.1.1.3	Corrosion de l'acier.....	9
	• Bilan et collaborations.....	10
3.1.1.4	Transfert des radionucléides dans l'environnement	11
	• Bilan et collaborations.....	12
3.1.2	<i>Déchets de moyenne activité à vie longue (MA-VL).....</i>	12
3.1.2.1	Altération des matrices cimentaires.....	13
3.1.2.2	Diffusion du ¹⁴ C dans le zircaloy et spéciation en solution	14
3.1.2.3	Métaux réactifs/ciment.....	14
3.1.2.4	Bilan et collaborations.....	15
3.2	STOCKAGE À FAIBLE PROFONDEUR : DÉCHETS FAIBLE ACTIVITÉ À VIE LONGUE.....	16
	• Bilan et collaborations.....	17
3.3	STOCKAGE DE SURFACE : DÉCHETS DE FAIBLE ET MOYENNE ACTIVITÉ À VIE COURTE	17
	• Bilan et Collaborations.....	18
4	RESSOURCES HUMAINES ET RESSOURCES FINANCIÈRES.....	18
5	ANIMATION ET MANAGEMENT DE LA RECHERCHE	19
6	RÉALISATIONS TECHNIQUES.....	19
7	AUTO-ANALYSE SWOT	20

1 Contexte

En France, un déchet nucléaire est défini comme une substance radioactive ne contenant plus de matières valorisables pour être utilisées et dont les teneurs ne permettent pas leur relâchement dans l'environnement. Ces déchets sont générés principalement par l'industrie électronucléaire (60%), mais également dans les secteurs de la recherche (27%), la défense (9%), la médecine (3%) et l'industrie non-électronucléaire (1%)¹. Ils sont catégorisés selon leur temps de demi-vie et leur niveau d'activité permettant de les gérer dans la filière appropriée (Figure 1). Cette classification distingue ainsi :

- 1 / les déchets de très faible activité (TFA, kBq/g),
- 2 / les déchets de faible et moyenne activité à vie courte (FMA-VC, MBq/g),
- 3 / les déchets de faible activité à vie longue (FA-VL),
- 4 / les déchets de moyenne activité à vie longue (MA-VL),
- 5 / les déchets de haute activité (HA, GBq/g).

A titre de comparaison, les déchets HA représentent près de 0,2% en volume et concentrent 98% de la radioactivité, tandis que les déchets FMA-VC constituent la quasi-totalité en volume (90%) avec un très faible niveau de radioactivité de l'ordre de 0,02%¹. Pour certains types de déchets, des solutions de stockage existent et sont déjà opérationnelles, par exemple le stockage de surface pour les déchets FMA-VC dans l'Aube. Pour d'autres, notamment les types MA-VL et HA, le futur site de stockage en profondeur est en cours d'étude. Ils devront être gérés en tenant compte de leur évolution et de leur devenir au sein du site tout en respectant les réglementations environnementale et sanitaire qui représentent un enjeu technique, scientifique et sociétal. Les études s'inscrivent dans le cadre législatif de la loi du 30 décembre 1991 (n°91-1381) et de la loi du 28 juin 2006 (n° 2006-739) relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs.

	Déchets à vie très courte (radioéléments de période < 100 jours)	Déchets à vie courte (radioéléments de période ≤ 31 ans)	Déchets à vie longue (radioéléments de période > 31 ans)
Centaines Bq/g	Très faible activité TFA	Gestion par décroissance radioactive sur le site de production puis élimination en déchets conventionnels	Stockage en surface (Installation de stockage du centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage de l'Aube)
Millions Bq/g	Faible activité FA		Stockage à faible profondeur (à l'étude dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)
	Moyenne activité MA	Stockage de surface (centre de stockage des déchets de l'Aube)	
Milliards Bq/g	Haute activité HA		Stockage en couche géologique profonde (projet en cours dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)

Figure 1 : Classification française des déchets radioactifs en fonction du temps de demi-vie et de l'activité²

Un site de stockage géologique de déchets nucléaires est un système d'isolation passif en formation géologique, composé du colis de déchets incluant le déchet lui-même ainsi que le conteneur et le sur-conteneur, la barrière ouvragée en béton ou en argile gonflante, et la roche hôte. L'intérêt porté par la France mais également par la Suisse et la Belgique depuis 30 ans sur l'argile comme formation hôte est dû à sa faible perméabilité, à la faible migration des radionucléides contrôlée par un mécanisme de diffusion, à sa capacité d'auto-cicatrisation de fissures, à ses propriétés élevées de rétention des radionucléides et à sa présence sur une grande surface dans les formations géologiques. L'argile présente également une stabilité tectonique étendue sur une large surface, un faible taux d'érosion, et une grande plasticité. Le choix du site de stockage doit également prendre en compte l'absence de toute attractivité

¹ Données extraites de l'inventaire ANDRA 2016

² Source ASN et ANDRA

humaine notamment pour la recherche de ressources minière, pétrolière, gazière ou géothermique. Un des enjeux du stockage est donc la sûreté à long terme du site de stockage et il n'existe pas à ce jour de sites de cette nature et grandeur. Le site d'Oklo au Gabon a été un site d'étude naturel qui confine dans l'état actuel les produits de la réaction de fission de l'uranium ayant eu lieu il y a quelques milliards d'année. Ce site naturel a été largement étudié par le passé en tant qu'analogie naturel sous l'angle du stockage pour apprendre et comprendre le comportement des radionucléides dans les conditions de piégeage (zone en profondeur, milieu réducteur).

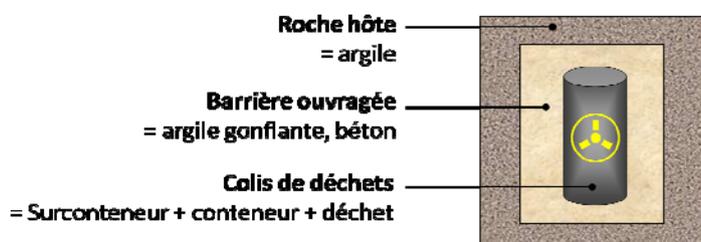


Figure 2 : Concept multi-barrière d'un stockage de déchet nucléaire

Les laboratoires de recherche et les laboratoires souterrains travaillent ensemble pour analyser si ce système d'isolation offre une meilleure sûreté aux citoyens et en particulier pour les milliers de générations à venir que de laisser ces déchets en surface. Les études menées sur un tel site de stockage font donc appel à des disciplines transversales associant les laboratoires de groupes de recherche de Radiochimie de l'IN2P3 à d'autres laboratoires/centres/instituts de recherche (universités, CNRS, CEA, BRGM³...) dans le domaine de la géochimie, des matériaux, de l'archéologie, de l'environnement, de la sociologie,... Les projets de stockage des déchets MA-VL et HA les plus avancés sont en Finlande (projet Onkalo), en Suède (site de Forsmark) et en France (projet Cigéo⁴) avec la projection d'une ouverture d'un premier site en 2025. En France il est prévu une longue phase de pilotage industrielle (5 à 10 ans). Le stockage « en routine » ne commencera pas avant 2035 et les premiers déchets vitrifiés seront stockés en 2080. La fermeture du site n'est pas prévue avant 2135. Dans ces périodes très longues la science va se développer rapidement. Si on regarde dans le passé proche, les 30 dernières années ont vu des transitions des modèles basés sur des polynômes vers des modèles mécanistiques voire moléculaires. Pour cette raison, et pour assurer la crédibilité scientifique tout au long de ce projet de stockage sur une période supérieure à 100 ans, la science doit accompagner ce projet en continue. Le monde académique doit assurer la compréhension des processus déterminant la sûreté sur toute cette période.

2 Enjeux scientifiques

Dans ce contexte, les déchets de moyenne activité à vie longue et de haute activité constituent l'essentiel de la problématique du stockage de par leur nature différente, leur niveau de radioactivité rapporté au volume produit et leur période de décroissance radioactive. C'est un défi scientifique et technique majeur. En effet, comment s'assurer de la sûreté du site de stockage sur plusieurs centaines de milliers d'années dont l'objectif fondamental est de protéger l'homme et l'environnement de substances radioactives et de toxiques chimiques ? Ce sont des enjeux scientifiques sans précédent car il n'existe pas d'exemples à ce jour pour lequel l'Homme ait eu à résoudre un tel problème.

A ces échelles de temps supérieures à l'Homme, le système naturel de grande dimension couplé à des processus géologiques, climatiques, chimiques, mécaniques et hydrauliques, évoluera mais son évolution est difficilement prévisible en détail. Ces processus génèrent des incertitudes qui augmentent avec le temps et doivent être pris en compte dans le scénario d'évaluation de sûreté. Afin de minimiser les

³ BRGM : Bureau de recherches géologiques et minières

⁴ Centre industriel de stockage géologique. Projet français de centre de stockage profond de déchets radioactifs.

incertitudes sur l'évolution du système de stockage et de son environnement correspondant au non dépassement des seuils de protection radiologique, des études scientifiques sont conduites pour minimiser ces incertitudes et prédire les conséquences sur la sûreté des scénarii les plus pénalisants. Ces études sont notamment réalisées au sein de l'IN2P3 dans les laboratoires de recherche de Radiochimie pour répondre aux questions scientifiques suivantes :

- 1 / Le stockage en milieu géologique profond repose sur le principe de la minimisation de la diffusion des radionucléides à travers les différentes barrières de confinement depuis le terme source vers la géosphère. L'eau est le principal vecteur de transport des radionucléides dans l'environnement. Dans quelle mesure les eaux souterraines seront-elles contaminées par les radionucléides relâchés ? Jusqu'à quel degré seront-elles «décontaminées» par interaction de ces radionucléides (sorption, incorporation) avec des surfaces présentées par les barrières ouvragées, les minéraux et les roches? Il s'agit ici de comprendre les mécanismes (thermodynamiques, moléculaires...) d'interactions aux interfaces (complexation de surface, double couche électrique...). Les interfaces d'intérêt sont notamment les argiles, le béton, les produits de corrosion de l'acier, les minéraux comme les hydroxydes de fer, de manganèse, etc...
- 2 / Combien de temps les conteneurs et sur-conteneurs en acier des matrices de confinement des déchets radioactifs resteront ils «étanches à l'eau» considérant la corrosion inévitable par la vapeur d'eau et les eaux souterraines? En effet, la fermeture d'un tunnel de stockage entraîne la resaturation en eau durant une période pouvant aller jusqu'à plusieurs milliers d'année pour atteindre un équilibre hydraulique. La durée d'étanchéité est traduite en terme de vitesse de corrosion et les mécanismes de corrosion dépendent des conditions oxydiques/anoxiques, de l'humidité relative, de l'effet de l'irradiation, de la présence de micro-organismes, de la formation de produits de corrosion, ...
- 3 / Avec quelles vitesses et avec quels mécanismes physico-chimiques, voire moléculaires les matrices de confinement des déchets (en particulier des verres mais aussi des graphites, de béton...) vont-ils s'altérer (corrosion, diffusion, dissolution) en contact avec l'eau ? Quelles sont les effets du milieu géochimique (état rédox, pH, pCO₂...) et l'effet du rayonnement (radiolyse...)? Et avec quelle vitesse les radionucléides seront-ils libérés à partir des matrices des déchets dans les eaux souterraines? Il s'agit ici aussi de quantifier la thermodynamique chimique des radionucléides (actinides, Tc, Se...) face à la précipitation des phases secondaires (solubilité...), la formation de solutions solides (idéale ou non), la spéciation en phase aqueuse (complexation, hydrolyse,...)
- 4 / Quels sont les mécanismes qui contrôlent et gouvernent leur migration ? quels sont les mécanismes de transfert ? Il s'agit ici de déterminer et comprendre les coefficients de diffusion, de modéliser les résultats et en tirer des tendances en couplant les mécanismes moléculaires avec la géochimie et l'hydraulique...

Au regard des questions posées qui constituent une liste non exhaustive, on comprend qu'il existe un couplage fort entre tous les mécanismes de mobilisation et de transfert, entre les conditions environnementales locales et des gradients dans l'espace, des paramètres et processus physico-chimiques, géo-mécaniques, biologiques et de rayonnement. La Figure 3 donne une représentation schématique de l'évolution d'un site de stockage en terme de contraintes thermique, hydraulique, mécanique et chimique.

Ce couplage pose néanmoins des problèmes dans le changement des échelles temporelle et spatiale, dans l'interdépendance des transferts, mais également dans la complexité des systèmes étudiés. Bien souvent, les études sont réalisées sur des phases modèles et des systèmes simples ne franchissant pas toujours la barrière de l'intégration des systèmes pour se tourner vers des systèmes complexes à deux ou trois phases. Les instituts et laboratoires de recherche européens comme Karlsruhe Institute of Technology (KIT, Allemagne), SKB (Svensk Kärnbränslehantering, Suède) ou bien encore PSI (Paul Scherrer Institute, Suisse) ainsi que les agences de gestion des déchets radioactifs travaillent depuis plusieurs

années vers une intégration des données avec une approche de systèmes complexes. En France, le laboratoire SUBATECH évolue dans ce sens par une approche mutli-échelle en augmentant la complexité des systèmes étudiés représentatifs du site de stockage. De plus, il existe par le passé et encore aujourd'hui de grandes disparités dans la recherche académique sur la compréhension de l'ensemble des systèmes et des processus mis en jeu pour gérer les déchets nucléaires. La recherche est dictée par le besoin de paramètres d'entrée (coefficient de sorption, coefficient de diffusion, constante cinétique...) et par des questions ouvertes dans des domaines de connaissances spécifiques, mais elle est rarement guidée par une vision commune des besoins dans l'élaboration des dossiers de sûreté. Les questionnements liés au stockage des déchets (notamment HA et MA-VL) ne s'arrêteront pas après l'enfouissement du premier colis mais bien au contraire, la recherche fondamentale doit continuer à rester à un haut niveau de connaissance pour assurer la compréhension de l'évolution du site et sa sûreté sur le long terme. C'est dans ce sens que le projet européen JOPRAD⁵ met actuellement en œuvre un programme de recherche commun et structurant aux pays Européens sur la Recherche et le Développement dans le domaine du stockage des déchets nucléaires à long terme.

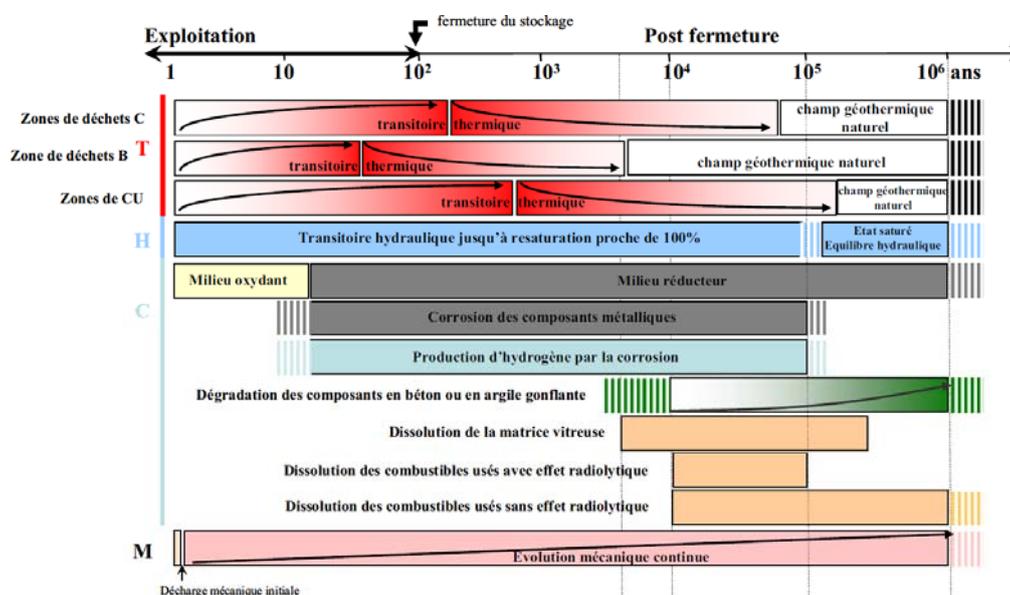


Figure 3 : Évolution Thermique, Hydraulique, Mécanique du colis de déchets dans le site de stockage⁶

3 Le stockage des déchets radioactifs

Le présent rapport a pour volonté et pour objectif de présenter la recherche conduite au sein des groupes de recherche de Radiochimie de l'IN2P3 pour répondre à ces enjeux scientifiques et aux questions fondamentales posés précédemment. Le projet STOCKAGE s'articule selon les points clefs de la classification des déchets : 1) Stockage en couche géologique profond, 2) Stockage à faible profondeur, 3) Stockage de surface.

Trois laboratoires de l'IN2P3 participent à ce projet :

- SUBATECH à Nantes (UMR 6457),
- IPNO à Orsay (UMR 8608),
- IPNL à Villeurbanne (UMR 5822).

L'expertise est développée dans les laboratoires de recherche de Radiochimie de l'IN2P3 : chimie des solides radioactifs, chimie en solution des radioéléments, thermodynamique des radioéléments, radioécologie, radiolyse, modélisation moléculaire et ab initio, caractérisation physico-chimique des

⁵ JOPRAD (2014-2018) Towards a Joint Programming on Radioactive Waste Disposal, projet européen H2020, agreement n° 653951

⁶ ANDRA (2005) Dossier 2005: Tome Argile, Evolution phénoménologique du stockage géologique.

surfaces et interfaces..... De plus des collaborations avec des laboratoires de l'INC (ex : Laboratoire de Chimie Physique (LCP, UMR 8000), Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM, UMR 5257)) et de l'INSU existent aussi pour répondre aux problématiques communes (radiolyse, comportement des matériaux...).

3.1 Stockage en couche géologique profond

3.1.1 Déchets de haute activité (HA)

3.1.1.1 Verre nucléaire

Dans le cadre de la politique de gestion des déchets nucléaires, le combustible usé est traité en France afin d'extraire la matière valorisable (uranium, plutonium) au moyen du procédé PUREX⁷. Le résidu composé d'actinides mineurs et de produits de fission constitue le déchet ultime caractérisé par la présence de près d'une cinquantaine de radionucléides inutilisables de formes chimiques différentes. Ces déchets ultimes sont ensuite piégés dans un verre borosilicaté démontrant de bonnes propriétés en terme de stabilité thermique, durabilité chimique, résistance mécanique et tenue à l'auto-irradiation. Ces verres sont conditionnés dans des conteneurs en acier inoxydable et entreposés sur le site de production dans l'attente du futur site de stockage Cigéo.

Dans le futur site de stockage, ce colis de verre sera contenu dans un sur-conteneur en acier dont l'objectif est de garantir l'étanchéité du colis vis-à-vis de l'eau souterraine sur une période de mille ans correspondant à la phase thermique du stockage (Figure 2, Figure 3). Lorsque l'étanchéité du sur-conteneur et du conteneur est rompue, un processus complexe d'altération du verre se met en place dépendant de la composition du verre, du temps... Ces paramètres sont couplés aux conditions géochimiques du site : débit de l'écoulement, température, pH, pression, composition chimique de l'eau de pore. Le processus d'altération entraîne la formation d'un gel poreux en surface du verre jouant le rôle de couche de passivation et est accompagné de la précipitation de phases secondaires. Les modèles d'altération des verres permettent de prédire à long terme le comportement et l'évolution du verre mais ils doivent être validés par l'expérience. La validation expérimentale est un processus complexe et long car il nécessite de comprendre le comportement du verre ainsi que son interaction avec l'environnement et l'effet de l'irradiation. La complexité de ces systèmes impose d'utiliser une approche multi-échelle afin de pouvoir déterminer et extraire les paramètres clefs et de proposer des mécanismes d'altération. Enfin, l'évolution des techniques d'analyse avec des limites de détection plus basses permet de progresser plus précisément dans la compréhension de ces mécanismes.

Le laboratoire SUBATECH conduit, depuis de nombreuses années, cette recherche à travers de nombreuses thèses et projets de recherche. Ces études ont permis de comprendre, en partie, les mécanismes d'altération du verre en partant d'un système simple (verre + eau ultra-pure) vers un système complexe (verre dopé en ³²Si + carotte d'argilite⁸ + plaques d'acier). Ainsi, les paramètres rapport surface de verre sur volume de solution, température, temps d'altération, irradiation du verre, radiolyse de l'eau, composition de l'eau, mode statique (saturé en Si) vs. mode dynamique (sous-saturé en Si), humidité relative ont été évalués afin d'obtenir des coefficients de diffusion, des cinétiques d'altération initiales et résiduelles, les phases minérales contrôlant les réactions et l'équilibre.

Les résultats marquants sont :

- À l'état insaturé (ou vapeur), on observe la formation d'une couche mince amorphe riche en Si pouvant contenir des radionucléides en surface de cette couche. La précipitation de ces phases secondaires peut être un mécanisme de contrôle de l'altération du verre.

⁷ PUREX: Plutonium and Uranium Refining by Extraction. Procédé de traitement du combustible usé réalisé par AREVA (La Hague)

⁸ Argilite : roche argileuse contenant du quartz et des carbonates

- À l'état saturé (ou aqueux), les expériences d'altération ont montré que le coefficient de diffusion de l'eau dans les verres dépend du pH et de la température, validé par la modélisation. Un des mécanismes proposé serait la pénétration de l'eau à la surface du verre avec la formation d'une couche de gel qui empêcherait la migration de l'eau à travers la couche ralentissant ainsi le processus de dissolution. Les études par radiolyse alpha montrent par ailleurs qu'il existe peu d'effet sur la vitesse d'altération^{9,10} contrairement à un verre implanté par des ions Au⁺¹¹. Au contact de l'argilite, les résultats montrent l'effet tampon de celle-ci sur le pH minimisant la vitesse d'altération.

L'étude sur l'altération du verre continue avec une nouvelle thèse en collaboration avec le CEA de Marcoule qui a démarré en septembre 2016. L'objectif ici est de comprendre les mécanismes d'altération des verres en phase vapeur et de déterminer l'influence de la composition chimique des verres sur leur cinétique d'altération.

- Bilan et collaborations

Le tableau ci-dessous dresse le bilan des publications, des communications et des projets de recherche entre 2012 et 2016.

Publications	12 publications			SUBATECH
Communications	2 communications orales invitées			SUBATECH
Projet	Nom du projet	Période	Source	
National	GL ¹² Verre/Fer/Argile	2010-2013	ANDRA	SUBATECH

Cette thématique a permis le développement de collaborations au niveau :

- **National** : Institut des Molécules et Matériaux du Mans (UMR 6283), CEA (Marcoule), Laboratoire CEMHTI (UPR 3079, Orléans), Institut des Matériaux Jean ROUXEL Université de Nantes (UMR 6502), Institut de Physique de Rennes Université de Rennes 1 (UMR 6251 IPR).
- **International** : Université de Kyushu (Japon), Université de Tokyo (Japon), Forschungszentrum Jülich (Allemagne).

3.1.1.2 Combustible usé

Dans la conception du futur site de stockage Cigéo, une zone limitée au stockage direct du combustible usé est envisagée pour y stocker sans traitement les combustibles usés provenant du réacteur de la centrale nucléaire Brennilis dans le Finistère en cours de démantèlement. Toutefois, cette zone de stockage pourrait s'agrandir au détriment de la zone de stockage du verre nucléaire dans le cas où les activités de traitement du combustible à la Hague viendraient à cesser ou si une décision sur un non-retraitement des combustibles irradiés de type MOX (Mixed Oxyde fuel) est prise. Le combustible usé est principalement composé de pastilles d'oxyde d'uranium et de produits de fissions dispersés dans la matrice UO₂ ou dans des espaces vides du crayon de combustible ou sur des surfaces des pastilles et dans les joints des grains en cas de volatilité élevée (Xe, Kr, I, Cs, ...). Le stockage en formation géologique profonde permet de garder un milieu réducteur (et/ou anoxique) préservant au maximum le combustible des réactions de dissolution (UO₂ est stable thermodynamiquement sous ces conditions).

Pour appréhender le comportement du combustible usé dans ces conditions, le laboratoire SUBATECH a mené plusieurs études sur la compréhension des mécanismes de dissolution de UO₂ en évaluant les paramètres: composition de l'eau, pH, produits de la radiolyse de l'eau, dose d'irradiation absorbée, irradiation interne, milieu anoxique/oxique, rôle des joints des grains dans le relâchement des radionucléides... Bien que l'utilisation de ces résultats reste limitée dans le cas de la gestion des déchets

⁹ Ferrand (2004) Thèse, Université de Nantes

¹⁰ Suzuki (2007) Thèse, Université de Nantes

¹¹ Karakurt (2014) Thèse, Université de Nantes

¹² GL : Groupement de Laboratoires. Structure nationale mise en place par l'ANDRA

français en faveur de la vitrification, les données obtenues sur les systèmes simples et caractéristiques d'un paramètre que l'on cherche à évaluer peuvent être utilisées par d'autres pays, notamment ceux (ex. Suède, Finlande,...) qui envisagent un stockage direct du combustible en milieu géologique profond. Un des résultats marquant est la mise en évidence et la confirmation de l'effet oxydant de H₂O₂, produit moléculaire issu de la radiolyse de l'eau, sur la dissolution de UO₂. La caractérisation par spectroscopie Raman *in situ* de billes de UO₂ oxydées par radiolyse alpha en milieux oxydant et réducteur révèle la formation de studtite UO₄·4(H₂O) associée à un rendement radiolytique élevé G(H₂O₂). En milieu réducteur, l'oxydation de surface est inhibée par la présence de H₂(g) formée durant la radiolyse de l'eau¹³.

La poursuite de ces études sera réalisée dans le futur projet Européen DISCO (H2020, coordinateur SKB). Il portera sur le comportement des nouveaux combustibles pour les réacteurs de génération III en condition de stockage à long terme. Le laboratoire SUBATECH y participera en tant que membre associé.

- Bilan et collaborations

Le tableau ci-dessous dresse le bilan des publications, des communications et des projets de recherche entre 2012 et 2016.

Publications	6 publications			SUBATECH
Communications	11 communications orales dont 2 invités			SUBATECH
Projet	Nom du projet	Période	Source	
Européen	FIRST-NUCLIDES	2012-2014, FP7	CEE	SUBATECH, partenaire

Cette thématique a permis le développement de collaboration au niveau :

- **National** : Laboratoire CEMHTI (CNRS UPR 3079, Orléans), Institut des Matériaux Jean ROUXEL Université de Nantes (UMR 6502), Institut de Physique de Rennes Université de Rennes 1 (UMR 6251 IPR), CEA/Saclay, Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA, Châtenay-Malabry), Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN, Fontenay-aux-Roses), Cyclotron ARRONAX (St-Herblain, France).
- **International** : Université de Michigan (USA), Université polytechnique de Catalogne et Amphos21(Espagne), Centre d'étude de l'énergie nucléaire (SCK.CEN) et BelV (filiale de l'Agence fédérale de Contrôle nucléaire) (Belgique), Institut de Technologie de Karlsruhe, Forschungszentrum Jülich et Institute for Transuranium Elements (Allemagne), Université de Stockholm (Suède), Université de Beijing (Chine).

3.1.1.3 Corrosion de l'acier

L'acier est présent dans le site de stockage à plusieurs niveaux : dans les conteneurs des déchets HA et MA-VL sous forme d'acier inoxydable connu pour sa grande résistance à la corrosion, dans les sur-conteneurs des déchets HA sous forme d'acier non allié garantissant l'étanchéité vis-à-vis de l'eau pour plusieurs milliers d'année, dans les fûts en acier des déchets MA-VL, et enfin il constitue le chemisage des alvéoles sous la forme d'acier non allié pour résister contre la pression hydraulique. Le dimensionnement des différents éléments prend en compte les processus de corrosion : généralisé, locale, cavernueuse, sous contrainte et piqueté. Suivant le type de déchets HA ou MA-VL, l'acier se trouve ainsi à l'interface entre le verre et l'argilite, ou entre le béton et les déchets compactés et bitumés, respectivement. Il devient alors nécessaire d'étudier son comportement dans les conditions de stockage en évaluant les paramètres suivant : les contraintes mécaniques, la présence d'hydrogène, l'environnement oxique/anoxique, insaturé/saturé vis-à-vis de l'eau, les microorganismes, la radiolyse, la température, le pH, la production de H₂(g)...La complexité de ces études repose sur le même principe

¹³ Traboulsi, A. et a. (2014) The Journal of Physical Chemistry C, 118, pp. 1071-1080

que celui abordé pour les verres et une approche multi-échelle est également utilisée ici. L'objectif de ces études est de déterminer les mécanismes et les vitesses de corrosion, de caractériser les produits de corrosion et leurs rôles dans la rétention des radionucléides relâchés par le verre nucléaire. Ces études ont été réalisées à SUBATECH à travers plusieurs thèses et projets de recherche.

Un des principaux résultats concerne la corrosion de l'acier en phase aqueuse. En milieu oxygène, la corrosion de l'acier montre la formation de phases oxo-hydroxo et oxydes de fer qui forment une couche de protection vis-à-vis de la corrosion et empêche l'eau d'accéder à la surface de l'acier sain^{14,15}. Sous l'effet de la radiolyse alpha de l'eau, H₂O₂ (produit moléculaire issu de la radiolyse de l'eau) se forme et oxyde la surface de l'acier¹⁶. Les mesures de vitesse de corrosion montrent une augmentation de celle-ci lorsque la corrosion a lieu pendant l'irradiation gamma. Au contact de l'eau, la corrosion de l'acier sous irradiation produit de petites molécules organiques de type acides carboxyliques avec complexation du fer qui peuvent influencer sur les mécanismes de corrosion de l'acier¹⁷. En présence de micro-organismes de type bactéries sulfato-réductrices (BSR) extraites et cultivées de l'argilite, celles-ci se développent en se nourrissant de H₂, formé en grande quantité durant la corrosion de l'acier. La corrosion de l'acier conduit à la formation d'une couche de passivation donnant un effet bénéfique protecteur à l'acier^{18,19}.

En perspective, il a été démontré l'impact de l'argilite lors des études de corrosion de l'acier sous rayonnement en présence de phase aqueuse impliquant la nécessité de poursuivre ces études sur des systèmes complexes acier/argile/eau de pore de l'argilite²⁰. Notamment la question de la décomposition des ions carbonates initialement présents dans le milieu argileux sous l'effet des rayonnements reste posée. Par ailleurs, au vu de la production non négligeable de H₂ par corrosion anoxique et/ou par radiolyse de l'eau en présence d'humidité, pouvant poser des problèmes de sécurité, de nouveaux matériaux composites innovants sont à l'étude notamment avec les polymères à fibres de carbone renforcé pour le chemisage des alvéoles. Des céramiques alumino-silicatés sont également à l'étude comme matériaux alternatifs aux matériaux métalliques des sur-conteneurs dans le cadre du projet SCCELLMO (NEEDS/DECHETS).

- Bilan et collaborations

Le tableau ci-dessous dresse le bilan des publications, des communications et des projets de recherche entre 2012 et 2016.

Publications	11 publications			SUBATECH
Communication	1 communication orale			SUBATECH
Projet	Nom du projet	Période	Sources	
National	GL Verre/Fer/Argile	2010-2013	ANDRA	SUBATECH
	Chaire « Stockage »	2010-..	ANDRA	SUBATECH
	CISSRAD	2011-2014	ANR	SUBATECH
	ARRONAX+	2013-2019	EQUIPEX+	SUBATECH
	SCCELLMO	2014-2016	NEEDS/DECHETS	SUBATECH

Cette thématique a permis le développement de collaboration au niveau :

- **National** : Laboratoire CEMHTI (UPR 3079, Orléans), Institut des Matériaux Jean ROUXEL Université de Nantes (UMR 6502), Institut de Physique de Rennes Université de Rennes 1 (UMR

¹⁴ El Hajj et al. (2013) Corrosion Science 76, 432–440

¹⁵ El Hajj (2009) Thèse, Université de Nantes

¹⁶ Vandenborre et al. (2013) Journal of Nuclear Materials 433, 124–131

¹⁷ Costagliola (2016) réunion Chaire Industrielle « Déchets »

¹⁸ El Mendili et al. (2013) Phys Chem Chem Phys., 15(23):9197-204

¹⁹ El Hajj et al. (2010) Physics and Chemistry of the Earth 35, 248–253

²⁰ Badet (2014) Rapport ANDRA

62051 IPR), ANDRA (Châtenay-Malabry), Cyclotron ARRONAX (St-Herblain), Société Porcelaine Pierre Arquie (Limoge), Laboratoire Georges Friedel (UMR 5307).

– **International** : Université de Michigan (USA).

3.1.1.4 *Transfert des radionucléides dans l'environnement*

L'argile constitue la dernière barrière de confinement des déchets radioactifs (Figure 2, page 3). Quelques centaines de milliers d'année après la fermeture du site, l'altération du verre entrainera le relâchement de silicium accompagné de radionucléides solubles dans l'eau de pore. Le principal mécanisme de transport des radionucléides dans l'eau est la diffusion contrôlée par la microstructure argileuse, la composition de l'eau, la force ionique, la température, la minéralogie, la porosité accessible, la distribution des tailles de pores et la nature du radioélément. Le temps de diffusion des radionucléides dissous dans l'eau à travers la formation argileuse est estimé de l'ordre de 140 000 ans même pour les radionucléides les plus mobiles sous forme anionique comme l'iode, le chlore, et le sélénium²¹. Les radionucléides cationiques tels que les actinides ont un fort coefficient de rétention sur les phases argileuses par mécanismes d'échange ionique et/ou de complexation de surface : ces mécanismes permettent alors le ralentissement des radionucléides sur quelques mètres jusqu'à leur total décroissance.

De manière générale, les études d'interactions entre les radionucléides et les matrices de confinement en présence d'argilite sont menées en systèmes dispersés, isolés et simplifiés, et des domaines et disciplines distincts. Le laboratoire SUBATECH a travaillé depuis près de 15 ans sur la question du transfert des radionucléides dans l'environnement (argiles compactes et dispersées, sols réels et reconstitués par assemblage minéralogique ciblé). Il a ainsi pu mettre en œuvre un système expérimental unique permettant d'étudier par effet piston sous pression d'eau en même temps et sur un même échantillon de carotte d'argilite différents paramètres (composition chimique initiale de l'eau de pore, concentration des éléments majeurs et traces, matière organique dissoute mobile dans l'eau, coefficient de diffusion de l'eau, la porosité, ...). Les principaux résultats sont les suivants :

- 1 / Concernant la rétention des radionucléides sur l'argilite, il a été possible d'étudier trois radionucléides d'intérêt dans les conditions de stockage. Les résultats ont permis de confirmer que : 1) l'iode sous forme iodure possède un très faible coefficient d'absorption et peut être adsorbé de manière réversible^{22,23}; 2) le nickel est retenu sur les phases argileuses par un mécanisme de complexation à deux sites²⁴; 3) la rétention du césium est dominée par la fraction argileuse de l'argilite²⁵.
- 2 / Concernant la matière organique naturelle dissoute dans la formation argileuse, une méthode robuste développée au laboratoire SUBATECH a permis de donner un inventaire assez exhaustif de la matière organique (acides gras, aldéhydes, acides aminés, quelques composés humiques plus âgés), sans procéder à un traitement chimique ou sans concassage de la roche. Les résultats montrent que moins de 1% serait remobilisé en solution après contact avec l'argilite²⁶ et s'y déplacerait dans le réseau de pores. Par conséquent, la fixation des radionucléides sur la matière organique permettrait d'augmenter la rétention des radionucléides et de diminuer leur migration dans le site de stockage²⁷.
- 3 / Depuis 2010, un nouvel axe a été développé au sein du groupe Radiochimie du laboratoire SUBATECH. Le groupe utilise la modélisation moléculaire pour mieux comprendre les réactions chimiques des radionucléides aux interfaces des fluides avec des solides du site de stockage, notamment des argiles et des bétons. Cette modélisation utilise la mécanique statistique pour

²¹ Grambow, B. (2008) *J. Contam. Hydrol.* 102, 180–186

²² Grambow et al. (2014) *Applied Geochemistry* 49, 237–246

²³ Montavon et al. (2014) *Applied Clay Science* 87, 142–149

²⁴ Chen et al. (2014) *Applied Clay Science* 101, 369–380

²⁵ Chen et al. (2014) *Chemical Geology* 387, 47–58

²⁶ Durce (2011) Thèse, Université de Nantes

²⁷ Vu-Do (2013) Thèse, Université de Orsay

développer de manière quantitative la compréhension au niveau moléculaire des interfaces substrat-eau: la structure et dynamique des espèces aqueuses, l'hydratation, l'adsorption, la liaison H, la diffusion, l'intercalation et les mécanismes interfaciaux atomistiques de sorption ionique et de transport. Dans ce contexte, des nouveaux modèles plus réalistes de l'illite et de smectite (la composante la plus importante de l'argilite) ont été développés en dynamique moléculaire avec une répartition aléatoire des substitutions isomorphes dans leurs structures. Il fallait maîtriser des difficultés importants : les structures cristallines des argiles sont complexes et mal caractérisées, contiennent un désordre d'empilement important et une composition variable. Pour la première fois, un modèle complexe des minéraux interstratifiés illite / smectite a été proposé et peut servir de modèle le plus proche de l'argilite. Une série de simulations moléculaires de l'adsorption et de transport d'un grand nombre de cations, y compris des radionucléides, ont été réalisées pour les cations modèles (Cs^+ , Sr^{2+} , Ni^{2+} , UO_2^{2+}), et les résultats ont été comparés aux données expérimentales disponibles. Aussi l'interaction de la matière organique dissoute avec l'interface a été étudiée.

La poursuite de ces études est réalisée au laboratoire SUBATECH à travers le projet CTEC sur l'étude de la sorption des radionucléides sur les phases modèles et l'argilite en température. Associée à ce projet, une thèse est en cours en collaboration avec ANDRA et Amphos21 (Espagne) sur l'étude spécifique de la rétention de l'uranium sur l'argilite en température.

- **Bilan et collaborations**

Le tableau ci-dessous dresse le bilan des publications, des communications et des projets de recherche entre 2012 et 2016.

Publications	31 publications			SUBATECH
Communications	27 communications orales dont 23 invités			SUBATECH
Projets	Nom du projet	Période	Sources	
National	GL Transfert	2010-2014	ANDRA	SUBATECH
	Chaire « Stockage »	2010-...	ANDRA	SUBATECH
Européen	RECOZY	2008-2014, FP7	CEE	SUBATECH, partenaire
	SKIN	2011-2013, FP7	CEE	SUBATECH, coordinateur

Cette thématique a permis le développement de collaboration au niveau :

- **National** : Bureau de recherches géologiques et minières (BRGM, Orléans), Recherche et Matériaux (ERM, Poitiers), ANDRA (Châtenay-Malabry).
- **International** : Institute of Plasma Physics (China), Amphos21 (Espagne), Michigan State University (USA), Sandia National Laboratories (USA), Karlsruhe Institute of Technology et Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (Allemagne), Paul Scherrer Institute (Suisse), Centre d'étude de l'énergie nucléaire (Belgique).

3.1.2 Déchets de moyenne activité à vie longue (MA-VL)

Les déchets MA-VL constituent une catégorie complexe de par la nature et les formes physiques et chimiques variées. On y trouve principalement les structures métalliques contenant le combustible, les résidus issus du traitement des combustibles usés, de la fabrication de combustible type MOx, et les déchets technologiques de maintenance.

Ces déchets contiennent des radionucléides à vie longue et certains d'entre eux sont composés de matières organiques. Leur confinement peut être obtenu sous différente forme solide (verre, ciment, bitume). L'ensemble de ces colis de déchet seront ensuite stockés en milieu géologique profond au côté des déchets de haute activité. Dans le futur, des déchets métalliques provenant du démantèlement des réacteurs nucléaires de type UNGG (gaine de combustible Mg-Zr avec des résidus d'uranium métallique)

et de l'usine d'enrichissement EURODIFF (Al métallique) y seront également stockés. Ces déchets sont réactifs en milieu aqueux et aucune solution de gestion de ces déchets n'existe actuellement.

La complexité de ces systèmes et l'évolution des méthodes et matrices de conditionnement des déchets nécessitent de comprendre les processus d'interaction, les mécanismes et le comportement de ces déchets sur le long terme. Les études se concentrent aujourd'hui sur la compréhension de phases modèles (ex. pâtes de ciments hydratés versus béton) ou des systèmes simples (ex. dissolution de coques irradiés dans une solution alcaline). Parmi l'ensemble des études menées à ce sujet, trois projets sont présentés : 1) Altération des matrices cimentaires (SUBATECH) ; 2) Altération de coques de zircaloy et diffusion du ^{14}C (IPNL, IPNO et SUBATECH) ; 3) Compatibilité des matrices de confinement pour les déchets nucléaires métalliques (IPNO).

3.1.2.1 Altération des matrices cimentaires

Les matériaux cimentaires sont utilisés dans les sites de stockage pour leur tenue mécanique pendant la phase d'exploitation (infrastructure, accès, alvéole) et pour leurs propriétés chimiques intéressantes après la fermeture du site sur le long terme (béton de remplissage, matrice de confinement et/ou conteneur des déchets MA-VL). Ces matériaux ont l'intérêt de limiter le transport et la diffusion des radionucléides vers la géosphère.

En condition de stockage après fermeture du site et à long terme, ces matériaux subiront une contrainte en température due à l'échange thermique entre le colis de déchets et le béton d'une part, et à la chaleur d'hydratation dégagée au sein même du matériau (réactions exothermiques de l'hydratation des phases anhydres du ciment) d'autre part. Cette augmentation de température peut modifier le cortège minéralogique des pâtes de ciment et influencer leurs propriétés de rétention vis-à-vis des radionucléides. De plus, l'altération de ces matériaux au contact de l'eau souterraine peut entraîner une perturbation chimique.

Du fait de la complexité des matériaux cimentaires et de la complexité des systèmes d'étude, les études ont été effectuées en partant de phases simples et modèles (ex. sorption radionucléides/phases CSH²⁸) vers des systèmes complexes (ex. verre MA-VL²⁹/pâte de ciment hydraté). Ces études menées à SUBATECH ont permis d'évaluer les paramètres suivants : température, type de phases CSH, type de pâtes de ciment hydraté, rétention de radionucléides d'intérêt, influence sur l'altération des verres MA-VL,... Les résultats ont permis d'obtenir des constantes de sorption, des paramètres cinétiques, les constantes d'équilibre, les phases en équilibre...³⁰.

La poursuite de ces études sera réalisée à travers le projet européen CEBAMA (2015-2019) dont l'objectif global est la compréhension de l'interaction matrice cimentaire / radionucléides / roche hôte. SUBATECH contribue pour sa part à apporter une meilleure compréhension sur les propriétés de rétention et de transport du carbone 14 inorganique, sous formes aqueuse et volatile, en milieu saturé et insaturé en eau, et pour différents matériaux correspondant aux différentes étapes de dégradation des matériaux cimentaires par l'eau. Deux autres projets (GL CTEC et GL CTI) financés par l'ANDRA sont consacrés à l'étude des interactions géochimiques liées à la présence de gradients salins dans les ouvrages cimentaires d'une part, et d'autre part à l'étude de l'évolution de la chimie de l'eau interstitielle de matériaux de stockage (argilite, pâte cimentaire) au cours de leur resaturation du site. Enfin, des études sont dédiées sur le comportement physico-chimique et mécanique des phases cimentaires sous irradiation alpha et/ou gamma. Une thèse de doctorat a démarré en 2015 à SUBATECH en collaboration avec l'Ecole Centrale de Nantes et ENGIE sur le comportement sous irradiation gamma en même temps

²⁸ CSH : silicate de calcium hydraté. Produit principal issu de l'hydratation d'un ciment Portland

²⁹ Verre contenant les effluents de rinçage et de décontamination des usines de traitement de déchets de la Hague

³⁰ Macé (2006) Thèse, Université de Nantes

qu'un post-doctorant recruté en collaboration avec l'IRSN pour étudier ce comportement sous rayonnement alpha.

3.1.2.2 Diffusion du ^{14}C dans le zircaloy et spéciation en solution

Les déchets métalliques de coques et embouts composés de zircaloy³¹ contiennent des radionucléides à vie longue dont le carbone-14 qui provient de l'activation neutronique de l'azote-14 (impureté) et de l'oxygène-17 (couche d'oxyde de zirconium formée en surface du zircaloy). Après quelques milliers d'année dans le site de stockage, l'eau entrera en contact du déchet entraînant leur corrosion et le relâchement du ^{14}C et/ou la diffusion sous la forme de carbones inorganique/organique, dissout/gazeux. L'étude sur la détermination de la diffusion du carbone dans le zircaloy et l'oxyde de zirconium, et de la spéciation du carbone en solution a été réalisée en collaboration avec l'IPNL, l'IPNO et SUBATECH le projet ZirCaloy (NEEDS/DECHETS).

Pour mener à bien ces études, les expériences ont été effectuées sur des plaques de zircaloy non irradiées oxydées dans les conditions des réacteurs REP (350°C, 155 bars) et implanté au carbone-13. Dans le cadre de l'étude de la diffusion du ^{13}C , les implantations ont été réalisées sur l'implanteur ionique IMIO400 de l'IPNL. A l'aide du logiciel de simulation SRIM³², l'énergie et la fluence d'implantation ont été définies de sorte que les échantillons conservent la représentativité des gaines en sortie de réacteur. Sur l'implanteur ionique SPIRIT à Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (Allemagne), le carbone a été déposé en surface pour l'étude du relâchement et de la spéciation du carbone en solution. L'étude expérimentale de la diffusion thermique du carbone, menée par l'IPNL, a montré que ce dernier pourrait diffuser dans le zircaloy soumis à des températures élevées (800°C et 900°C) cependant les données de coefficient de diffusion thermique n'ont pas pu être comparées avec les données obtenues par Monte Carlo Cinétique. Des techniques de simulations numériques ont été utilisées à l'IPNO (au travers d'une thèse et de trois stages M2) pour étudier le comportement du carbone dans les gaines dans le zirconium et la zircone ZrO_2 monoclinique. Une approche multi-échelle a été développée (quantique + statistique) afin de calculer les coefficients de diffusion du carbone dans ces solides. Les résultats montrent que dans la gamme de température du stockage (50-80°C) le carbone ne diffuse pas dans un cristal parfait de zirconium et de zircone monoclinique, il y est piégé. Le laboratoire SUBATECH a montré qu'au contact de l'eau poreuse cimentaire, le carbone semble être relâché sous forme de petites molécules organiques d'acides carboxyliques en très faible quantité. Ces résultats sont en bon accord avec les études menées sur des lixiviats de coques irradiées en réacteur REP (projet européen CAST).

En perspective de ces études menées à l'IPNL, l'IPNO et à SUBATECH:

- L'effet des joints de grain sur la diffusion ainsi que la migration du carbone de subsurface et le devenir du carbone en surface seront étudiés. Cette étude sera portée par l'IPNO avec une thèse qui consistera à modéliser la physico-chimie du carbone à la surface de ZrO_2 à partir de calculs *ab initio* et d'évaluer le relâchement du carbone sur une durée séculaire.
- L'étude de la spéciation du carbone organique relâché en solution en fonction du temps d'altération des coques irradiées ainsi que de l'effet de la nature du combustible (UOX vs. MOX) en contact des coques sera poursuivie dans le projet européen CAST (en cours) et conduite par SUBATECH en collaboration avec le CEA et l'ANDRA.

3.1.2.3 Métaux réactifs/ciment

Les géopolymères et les ciments phosphomagnésiens ont fait l'objet de nombreuses études mais très peu dans l'objectif de leur utilisation dans le confinement de métaux réactifs provenant de l'industrie

³¹ Zircaloy = en moyenne de 98% de Zr métallique, de 2% d'éléments d'alliage (Sn, Cr, Ni...) et d'impuretés de l'ordre du ppm (C, N...)

³² SRIM [Ziegler] = The Stopping and Range of Ions in Matter,

nucléaire. En effet, le ciment de référence pour le confinement des déchets nucléaires est actuellement le ciment Portland, quelle que soit la nature du déchet. Par ailleurs, la réactivité de Al, Mg et U a été étudiée en milieu aqueux. Cependant, la réactivité de ces métaux dans les matrices mentionnées n'a pas fait l'objet de nombreuses études et une première sélection a été faite par le Laboratoire de physico-chimie des matériaux cimentaires (LP2C) du CEA Marcoule en mesurant par chromatographie en phase gazeuse le volume d'H₂ produit par des colis de déchets contenant des quantités contrôlées d'Al en fonction de la nature de la matrice et du temps. Ce sont ces expériences qui ont orienté et défini les recherches à entreprendre dans ce domaine. Ce projet de recherche, mené par l'IPNO, consiste à utiliser des techniques électrochimiques pour suivre la réactivité des métaux insérés dans les matrices de confinement au cours du temps afin d'évaluer (i) le type de corrosion (ii) la vitesse de corrosion en fonction de la composition de la matrice notamment en présence d'additifs pour inhiber la corrosion du métal.

Ce projet a démarré en 2012 (NEEDS/DECHETS) dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire de physico-chimie des matériaux cimentaires (LP2C, CEA Marcoule) et l'IPNO. Les compétences des deux laboratoires sont très complémentaires puisque le LP2C développe de nouvelles matrices de confinement qui répondent au cahier des charges de l'ANDRA et le groupe Radiochimie de l'IPNO utilise des techniques électrochimiques et développe des modèles d'exploitation de données permettant d'évaluer la quantité d'hydrogène produit dans un colis. Des études précédentes, réalisées en particulier au CEA Marcoule, ont conduit à proposer des matrices spécifiques pour confiner Mg (géopolymères (GP)) et Al (phosphomagnésien (MKP)). L'optimisation de la composition des matrices (ajout d'un inhibiteur de corrosion ou composition du géopolymère) peut être réalisée par la connaissance des réactions mises en jeu, que l'on peut atteindre via des mesures électrochimiques et leur analyse. Ce travail a été réalisé en partie dans le cadre de deux post-docs, d'une thèse et d'un stage M2.

Dans la continuité des travaux réalisés, le conseil scientifique de NEEDS/DECHETS a sollicité l'IPNO pour appliquer la méthodologie à l'étude du comportement des aciers dans les nouvelles matrices de confinement, MKP et GP, l'acier étant le constituant du colis primaire. Un projet structurant est en cours de démarrage avec un workpackage dédié aux études de corrosion *in situ* par électrochimie. Une seconde problématique est apparue qui concerne les déchets Mg pollués par de l'uranium métallique dont la matrice de confinement proposée est un géopolymère. L'IPNO a donc proposé d'étudier le comportement de U métal dans les matrices GP. Cette étude démarrée en 2016 se poursuivra en 2017 avec le financement par NEEDS/DECHETS d'1/2 post-doctorant.

3.1.2.4 Bilan et collaborations

Le tableau ci-dessous dresse le bilan des publications, des communications et des projets de recherche entre 2012 et 2016.

Publications	4 publications			IPNO
	6 publications			SUBATECH
Communications	2 communications orales			IPNL
	11 communications orales			IPNO
	5 communications orales dont 1 invité			SUBATECH
Projets	Nom du projet	Période	Sources	
National	Verre CSD-B	2010-2014	ANDRA	SUBATECH
	¹⁴ C/Zr	2012	EDF	IPNO
	ZirCaloy	2012-2015	NEEDS/DECHETS	SUBATECH, coordinateur IPNO, IPNL, partenaires
	CEDAL	2012-2015	NEEDS/DECHETS	IPNO
	¹⁴ C/Zircon	2012-2015	EDF et AREVA	IPNO
	Al dans MKP	2014	CEA	IPNO

National	Electrodépôt de ZrO ₂	2014	EDF	IPNO
	U dans GP	2014 et 2016	CEA	IPNO
	URAMAT	2016	NEEDS/DECHETS	IPNO
	¹⁴ C à l'interface ZrO ₂ /eau	2016-2019	EDF et AREVA	IPNO
Européen	CAST	2013-2018, FP7	CEE	SUBATECH, partenaire
	CEBAMA	2015-2019, H2020	CEE	SUBATECH, partenaire

Cette thématique a permis la collaboration en particulier de l'IPNL, l'IPNO, et SUBATECH dans le projet ZirCaloy (NEEDS/DECHETS). Elle a également permis de consolider et d'ouvrir à de nouvelles collaborations au niveau :

- **National** : Laboratoire de physico-chimie des matériaux cimentaires (LP2C, CEA/Marcoule), EDF R&D Matériaux et Mécanique des Composants, AREVA, IRSN (Fontenay-aux-Roses), ENGIE, École Centrale de Nantes.
- **International** : Implanteur SPIRIT de Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (Allemagne), Paul Scherrer Institute (Suisse).

3.2 Stockage à faible profondeur : Déchets faible activité à vie longue

Utilisé dans les réacteurs nucléaires français de première génération Uranium Naturel Graphite Gaz (UNGG), le graphite nucléaire servait de modérateur neutronique et se trouvait sous forme de briques d'empilement, chemises ou rondins. Le démantèlement de ces réacteurs va générer à terme 23 000 tonnes de déchets de graphite irradié. A l'heure actuelle, le scénario de gestion de ces déchets est le stockage direct car son traitement reste un problème dû à l'activation des impuretés. Aujourd'hui, le graphite est gardé dans les réacteurs.

Une des pistes intéressantes serait leur purification préalable, déjà envisagée dans d'autres pays. En effet, le ¹⁴C, un des principaux radionucléides à vie longue, et le ³H, un des principaux contributeurs de la radioactivité à court terme, sont deux radionucléides dont la particularité est d'exister sous différentes formes, aussi bien en phase gaz (¹⁴CO₂, HT...) qu'en phase liquide (¹⁴CO₃²⁻, HTO...). Leur spéciation peut alors influencer leur migration vers l'environnement. L'IPNL et SUBATECH se sont attachés à étudier le comportement du carbone du graphite au cours de sa purification et l'évolution dans les conditions de stockage à long terme.

Le procédé de purification développé par l'IPNL consiste à simuler le comportement du ¹⁴C par implantation ionique de ¹³C lors d'un processus d'oxydation thermique sous vapeur d'eau dans le but d'optimiser le procédé qui pourrait être transposé à l'échelle industrielle³³. Le laboratoire a travaillé sur deux échantillons : 1) un rondin de graphite nucléaire non irradié provenant du réacteur Saint Laurent A2 (SLA2, Loir et Cher) ; 2) un graphite SLX50 de la société TIMCAL (Suisse) qui présente une structure analogue à celle d'un graphite irradié. Afin d'être représentatif des graphites irradiés plus ou moins déstructurés, les échantillons sont broyés en faisant varier la durée et l'atmosphère de broyage, puis compactées sous forme de pastilles. L'étude de l'oxydation sous vapeur d'eau de ces échantillons a été réalisée à l'aide d'un thermogravimètre SETARAM équipé d'un générateur de vapeur permettant d'utiliser un gaz humide. La particularité de cette expérience est l'utilisation d'une eau marquée à l'¹⁸O dans le but de suivre le parcours des espèces oxydantes au sein de la matrice graphite pour mieux comprendre les mécanismes d'oxydation mis en jeu. Les résultats montrent que ce procédé pourrait permettre de décontaminer les zones les plus dégradées des graphites qui sont également celles les plus riches en carbone ¹⁴³⁴. D'autre part, l'équipe a pu montrer l'efficacité de l'imprégnation du graphite avec un catalyseur métallique (Ni) permettant d'oxyder préférentiellement les zones les plus déstructurées et donc les plus riches potentiellement en ¹⁴C. Ce travail a été réalisé avec un étudiant à mi-

³³ Silbermann (2013) Thèse, Université Lyon 1

³⁴ Galy (2013-2016) Thèse, Université de Lyon 1

temps et dans le cadre d'une thèse. SUBATECH a développé une autre méthode de décontamination basée sur la méthode d'intercalation suivie d'une lixiviation. Cette méthode appliquée sur du graphite irradié provenant du réacteur SLA2 a donné de bon résultats sur l'extraction du ^3H , ^{14}C et ^{36}Cl . Ce travail a été réalisé dans le cadre de deux post-docs, d'une thèse et de deux stages M2.

Dans le cas où le graphite serait amené à être stocké sans aucun traitement, il est alors nécessaire d'étudier le comportement du graphite en condition de stockage. Des expériences de lixiviation en milieu alcalin ont été réalisées au laboratoire SUBATECH dans le cadre d'une thèse en collaboration avec l'ANDRA sur des échantillons de graphites irradiés en poudre afin de quantifier le relâchement et de définir la spéciation du ^{14}C . Les études ont montré que le ^{14}C est présent aussi bien en phase gaz qu'en phase liquide. Dans la phase gaz, le relâchement est faible, et correspond à des formes oxydables. Le carbone 14 est alors relâché majoritairement en phase liquide sous formes inorganique et organique. Quant au tritium, deux formes ont été identifiées dans la phase gaz : HTO et HT/Tritium Organiquement Lié (TOL). Le tritium se trouve majoritairement en phase liquide sous forme HTO.

L'étude sur la purification à l'IPNL et à SUBATECH se poursuit avec des essais de vaporéformage et d'exfoliation/lixiviation, respectivement, pour l'année 2017.

Dans le contexte du projet européen CARBOWASTE, le laboratoire SUBATECH a développé un modèle couplé géochimique/transport décrivant le relâchement de ^{14}C en forme inorganique à partir des graphites enfermés dans un conteneur en béton. Des études en cours sur la carbonatation des bétons permettant le piégeage du ^{14}C relâché sont en cours.

- Bilan et collaborations

Le tableau ci-dessous dresse le bilan des publications, des communications et des projets de recherche entre 2012 et 2016.

Publications	2 publications			SUBATECH
Communication	1 communication orale			IPNL
Projets	Nom du projet	Période	Sources	
National	Chaire DAHER	2010-2015	DAHER	SUBATECH
	GRAPHITE	2012	ANDRA	SUBATECH
Européen	CARBOWASTE	2008-2013, FP7	CEE	SUBATECH ,WP leader

Cette thématique a permis le développement de collaboration au niveau :

- **National** : ANDRA (Châtenay-Malabry), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M, UMR 7361).

3.3 Stockage de surface : déchets de faible et moyenne activité à vie courte

Le dernier volet du projet Stockage concerne celui des déchets FMA-VC. Ces déchets sont issus de matériels utilisés dans les activités de maintenance, d'exploitation, d'opérations d'assainissement et de déconstruction. Ces déchets sont généralement compactés, puis conditionnés dans un fût en métal ou en béton. Les déchets sous forme liquide sont solidifiés ou compactés s'ils sont sous forme solide pour réduire le volume. Ils sont ensuite enrobés dans une matrice en béton, polymère ou bitume présentant des propriétés de confinement et de résistance mécanique. Cette matrice est ensuite placée dans un conteneur en béton ou acier assurant également le confinement et la protection de l'homme par rapport aux rayonnements ionisants, et la résistance mécanique. L'ouvrage est alors fermé par une dalle de béton armé et l'étanchéité du stockage assuré par une couche de résine polymère imperméable. Le colis de déchet repose sur une formation sableuse drainante et une formation argileuse imperméable permettant le ralentissement des radionucléides vers la nappe phréatique en cas d'accident. En fin d'exploitation, les zones de stockage seront recouvertes d'une couverture argileuse et entreront dans une phase de surveillance par le suivi environnemental par la collecte et l'analyse les eaux du site.

Une attention particulière a été portée sur l'étude du confinement de la formation géologique. Cette étude réalisée au laboratoire SUBATECH à travers une thèse en co-tutelle avec Mines ParisTech³⁵ et deux projets s'est penchée sur la question du transfert des radionucléides et toxiques chimiques susceptibles d'être libérés du site de stockage vers la biosphère par l'intermédiaire de l'eau souterraine. En effet, les paramètres climatique, hydrologique, géologique, hydrogéologique et géochimiques peuvent influencer ce mécanisme de transfert. Le site de Soulaines-Dhuys dans l'Aube est aujourd'hui le centre de stockage en exploitation des déchets FMA-VC et a été choisi pour cette étude. Des expériences en laboratoire et *in situ* ont permis de mieux appréhender le comportement des radionucléides. Ainsi, le laboratoire s'est intéressé au transport de l'iode dans l'aquifère de la formation sableuse sous l'effet de la présence de matière organique représentative de la barrière géologique du site³⁶. Les résultats montrent que la formation sableuse ne retient pas l'iode et qu'il n'existe pas d'échange isotopique avec l'iode présent naturellement dans la formation. Les coefficients de rétention sont extrêmement faibles, inférieurs à ceux obtenus pour la formation géologique profonde. Un modèle hydrogéologique a pu également être développé à partir de ces études avec en complément un traçage *in situ* en D₂O, Br⁻ et I⁻³⁶.

- Bilan et Collaborations

Le tableau ci-dessous dresse le bilan de ces activités sur la période entre 2012 et 2016.

Publication	1 publication			SUBATECH
Communication	1 communication orale			SUBATECH
Projet	Nom du projet	Période	Source	
National	SABLE	2011-2013	ANDRA	SUBATECH

4 Ressources humaines et ressources financières

Le tableau présente la liste des personnes permanentes et non permanentes, ainsi que les ingénieurs et les techniciens impliqués pour l'ensemble des projets présentés.

SUBATECH		
A. Abdelouas (Pr) 40%	C. Bailly (T) 100%	23 Doctorants
M. Fattahi (Pr) 50%	V. Baty (T) 100%	14 Post-Doctorants
B. Grambow (Pr) 10%	N. Bessaguet (AI) 90%	
S. Huclier (MCF) 35% (2006-2014)	G. Blain (AI) 100%	
A. Kalinichev (DR) 100%	K. David (IE) 50%	
G. Montavon (DR) 40%	C. Landesman (IR) 80%	
O. Péron (MCF) 20% (2011-2012)	K. Perrigaud (AI) 80%	
T. Suzuki-Muresan (MA) 50%	A. Piscitelli (IR) 100%	
J. Vandendorre (CR) 100%	S. Ribet (IR) 100%	
IPNO		
C. Cannes (CR) 20%	N. Barré (IR) 20%	3 Doctorants
S. Delpech (CR) 20%	C. Diarra (IR) 10%	2 Post-doctorants
J. Roques (MCF) 20%		
E. Simoni (Pr) 10%		
V. Zinovyeva (MCF) 20%		
IPNL		
Nicolas Bérerd (MCF) 25 %		4 Doctorants
Nathalie Millard-Pinard (MCF) 25 %		
Nathalie Moncoffre (DR) 20 %		
Nelly Toulhoat (IR CEA MaD CNRS) 40 %		

³⁵ Le Cointe (2011) Thèse, Université de Nantes

³⁶ Razafindratsima et al. (2015) Journal of Hydrology 520, 61–68

Le tableau ci-dessous indique les ressources financières, entre 2012 et 2016, attribuées pour chaque laboratoire en lien avec les projets de recherche mentionnés dans les tableaux. Les financements industriels regroupent AREVA, EDF et DAHER, et les financements EPIC regroupent ANDRA et CEA.

	IPNL	IPNO	SUBATECH
ANR			145 k€
CEE			840 k€
EQUIPEX			650 k€
Financements industriels	450 k€	378 k€	390 k€
Financements EPIC		75 k€	2 200 k€
NEEDS/DECHETS	31 k€	141 k€	72 k€

5 Animation et management de la recherche

Ensemble avec l'ANDRA et l'IRSN, le CNRS est mandaté par la DGRI et le DGEC à participer activement dans la préparation d'un futur European Joint programming pour le période 2019-2024. Dans ce contexte l'IN2P3 a la charge à coordonner le travail des organismes de recherche européens et à formuler une feuille de route de recherche scientifique à long terme.

Le tableau ci-dessous indique les responsabilités dans les programmes de recherche au niveau national et international.

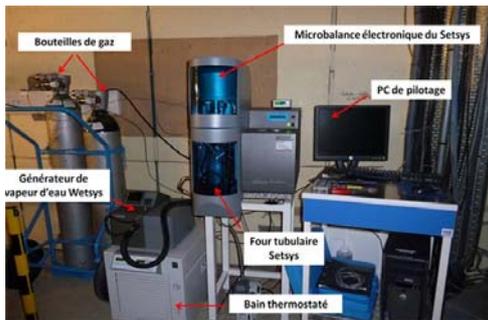
A. Abdelouas (SUBATECH)	* Co-directeur de NEEDS/DECHETS
B. Grambow (SUBATECH)	* Membre du Groupe Permanent Déchet de l'ASN * Membre du comité de pilotage du programme "Reset of American Nuclear Waste Policy" de l'Université de Stanford * Membre du comité de pilotage de la conférence des citoyens organisé par la Commission National du Débat Public * Coordinateur des organismes européens de recherche dans la préparation du European Joint Programming (JOPRAD)
C. Landesman (SUBATECH)	* Membre du comité de pilotage du Groupement de Laboratoire TRANSFERT de l'ANDRA

Le tableau ci-dessous indique les conférences organisées.

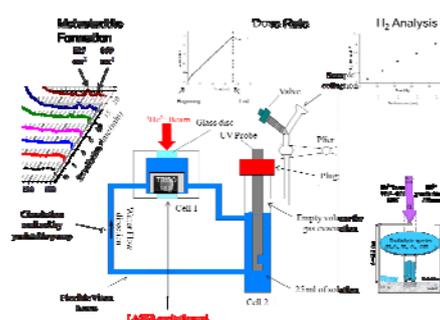
A. Kalinichev (SUBATECH)	* 5th International Meeting "Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement", Montpellier, France, October 2012 * 247th American Chemical Society National Meeting, Dallas, TX, USA, March 2014 * 51st Annual Meeting of The Clay Minerals Society, College Station, TX, USA, May 2014
--------------------------	--

6 Réalisations techniques

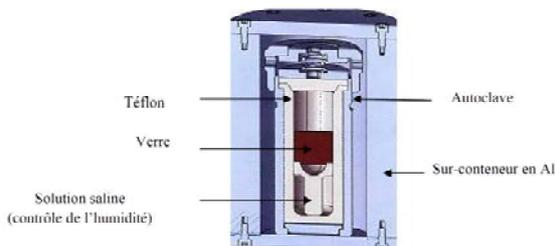
Le tableau ci-dessous dresse les principales réalisations techniques conçues, mises au point et développées dans les différents de recherche Radiochimie de l'IN2P3.



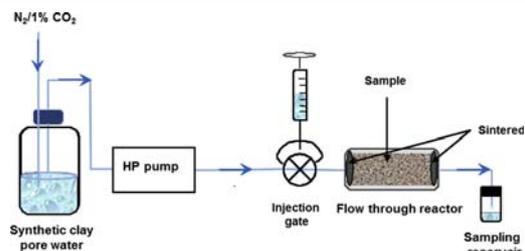
(IPNL) Mise au point un protocole de vaporéformage mis en œuvre sur un thermogravimètre équipé d'un générateur de vapeur d'eau et réalisé par la société SETARAM



(SUBATECH) Développement Spectroscopies RAMAN et UV-VIS *in situ* et mesures de H₂ par μ GC sous irradiation sur cyclotron ARRONAX



(SUBATECH) Développement d'une cellule d'hydratation pour les études en phase insaturée (ou phase vapeur)



(SUBATECH) Mise au point d'un dispositif expérimental de percolation simulant les conditions de stockage d'un déchet radioactif

7 Auto-analyse SWOT

Force	Faiblesse
<ul style="list-style-type: none"> – Vision global du Stockage grâce à la complémentarité des groupes et des équipes ainsi que le domaine scientifique – Recherche bien organisée dans les réseaux régionaux, nationaux et internationaux 	<ul style="list-style-type: none"> – Diminution des allocations de bourses de thèse et du fonctionnement associé (ANR, Europe) – Impossibilité de travailler avec des matériaux hautement radioactifs
Opportunité	Menace
<ul style="list-style-type: none"> – Orientation de la recherche vers l'étude des matériaux pour le démantèlement de centrales – Coordination des entités de recherche dans JOPRAD vers un « europea Joint Programming » dans le domaine 	<ul style="list-style-type: none"> – La RADIOCHIMIE est une « petite » discipline avec très peu de visibilité et de structuration au niveau national et international – Le soutien de NEEDS a contribué au développement et à la réalisation d'études au cours de ces dernières années. La question de « l'après-NEEDS » se pose alors pour les projets à venir.