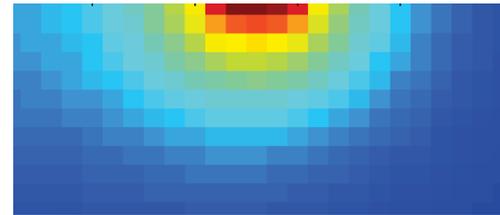
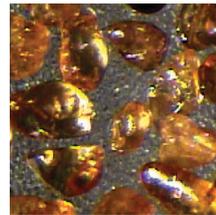
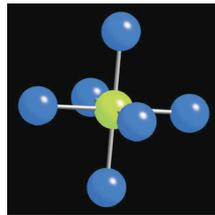
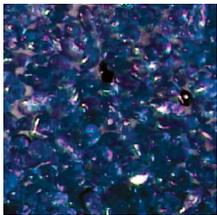
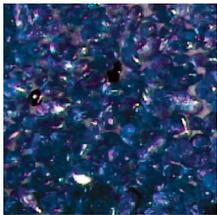
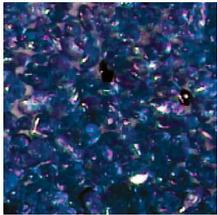
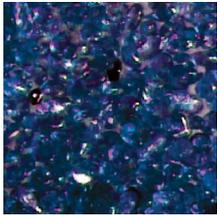
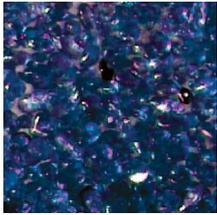
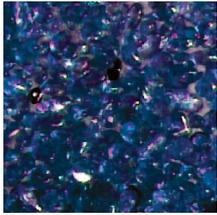
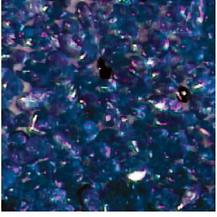
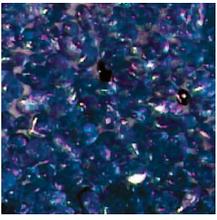


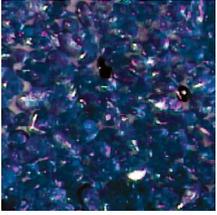
# La gestion des déchets nucléaires

La contribution du CNRS et de ses partenaires  
à travers le Programme sur l'aval du cycle électronucléaire PACE

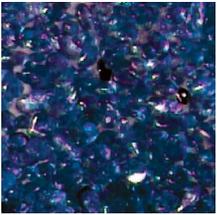
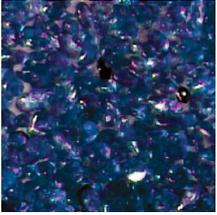




Ce document veut être en premier lieu un compte-rendu des activités du Programme interdisciplinaire **PACE** (Programme sur l'Aval du Cycle Electronucléaire).

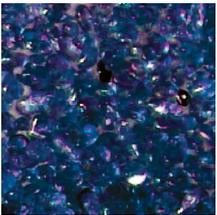


Il a été rédigé par **Gilbert Blondiaux** (CNRS/DSC), **Alain Bourgeat** (CNRS/SPM et Université Lyon-I), **Jean-Pierre Coutures** (CNRS/DSC), **Catherine Fillet** (CEA/DEN), **Joël Lancelot** (CNRS/SDU et CUFR de Nîmes), **Federico Garrido** (CNRS/DSC), **Christian Le Brun** (CNRS/IN2P3), **Éric Simoni** (CNRS/DSC et Université Paris-XI), et **Pierre Turq** (CNRS/DSC et Université Paris-VI), avec le concours de **Dominique Armand** (CNRS/IN2P3), et coordonné par **Hubert Doubre** (CNRS/IN2P3 et Université Paris-XI).

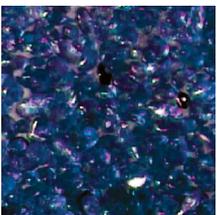
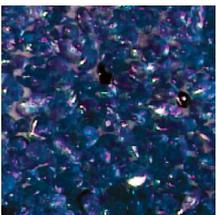


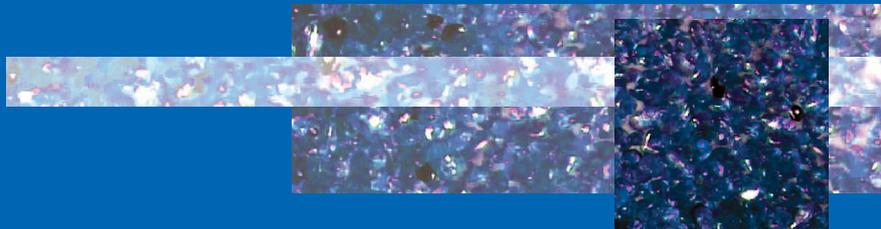
Nous remercions nos collègues du **CNRS** et des Établissements universitaires pour les informations qu'ils nous ont fournies.

Nous remercions nos collègues de l'**Andra** et du **CEA**, en particulier **Patrick Landais** et **Dominique Warin** qui ont bien voulu relire ce document.



Nous remercions **Michel Spiro** (CNRS/IN2P3) et **Sidney Gales** (CNRS/IN2P3) pour avoir encouragé sa rédaction.





# Sommaire

## **Introduction** ..... 5

1. Historique de la mobilisation de la communauté académique sur la loi Bataille
2. Organisation des recherches
3. Le CNRS et les Universités dans le dispositif de la loi de 1991

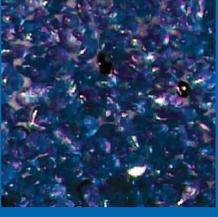
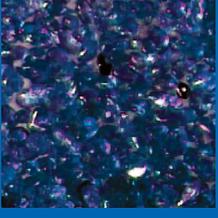
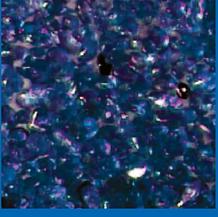
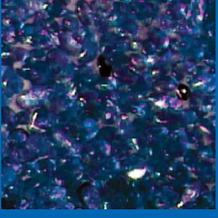
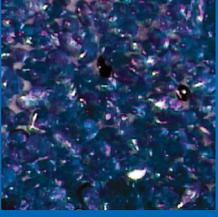
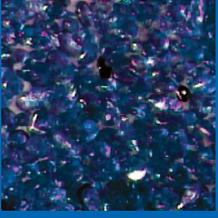
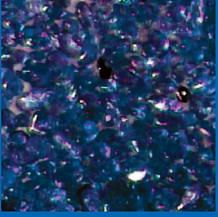
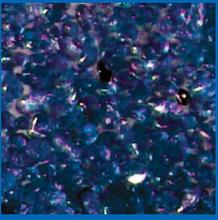
## **Les recherches sur l'axe 1** ..... 11

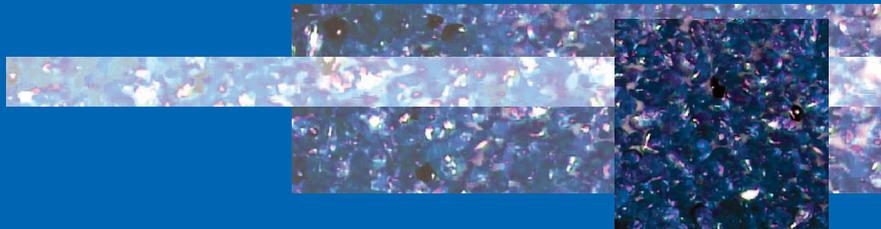
1. La transmutation
2. Acquisition de données nucléaires
3. Les systèmes et scénarios
4. Séparation et physico-chimie en solution homogène
5. Le conditionnement spécifique

## **Les recherches sur l'axe 2** ..... 35

1. Les études liées au stockage géologique profond
2. Phénomènes physico-chimiques aux interfaces
3. Modélisation numérique de la migration des radionucléides

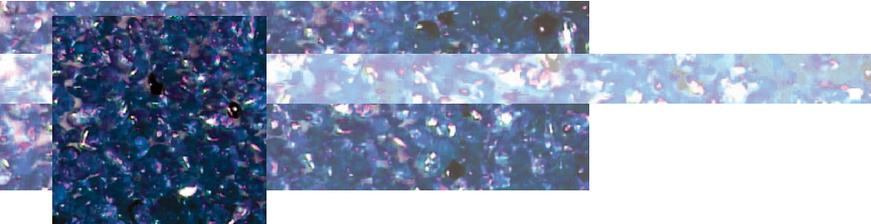
## **Conclusions et perspectives** ..... 61





# Introduction

<b>1. Historique de la mobilisation de la communauté académique sur la loi Bataille</b> . . . . .	<b>6</b>
<b>2. Organisation des recherches</b> . . . . .	<b>6</b>
<b>3. Le CNRS et les Universités dans le dispositif de la loi de 1991</b> . . . . .	<b>8</b>



## 1. Historique de la mobilisation de la communauté académique sur la loi Bataille

Des raisons historiques ont longtemps tenu le CNRS et les Universités à l'écart des recherches sur l'énergie nucléaire, principalement conduites par le CEA. La création en 1956 de l'INSTN a marqué la séparation entre l'enseignement de la physique nucléaire et des particules (à l'Université), et celui de la technologie des réacteurs et des applications de la radioactivité (à l'INSTN). Le développement, dans les années 60 et 70, du Commissariat à l'énergie atomique, avec une recherche fondamentale en propre associée à ses thématiques, a contribué à tracer une frontière nette entre la recherche fondamentale du CNRS et des universités et la recherche appliquée au domaine de l'énergie nucléaire.

La recherche académique s'est longtemps cantonnée à la radiochimie, héritière en France d'une tradition prestigieuse et qui porte essentiellement sur la chimie fondamentale ou appliquée des radionucléides. Toutefois, l'effectif de cette communauté a continuellement décliné jusqu'aux années 90, d'autant plus qu'une partie de ses chercheurs se réorientait vers la physique nucléaire, via des études fondamentales sur la fission en particulier. En physique des matériaux également, une discipline qui concerne pourtant toute la technologie nucléaire, il n'existait guère de contacts entre la recherche académique et les constructeurs de centrales. Enfin, si les problèmes généraux de l'énergétique étaient abordés dans de nombreuses écoles d'ingénieurs, ainsi qu'au département des Sciences physiques pour l'ingénieur (SPI) du CNRS, la production d'électricité fondée sur la fission était ignorée à l'Université. Il est juste d'ajouter qu'à cette époque, le milieu académique opposait une grande méfiance face à la vague de construction de centrales nucléaires, méfiance que la construction d'un prototype de surgénérateur industriel ne désarmait pas.

Le CNRS (et plus généralement la communauté académique) a trouvé dans l'adoption en 1991 de la Loi Bataille un encouragement à élargir vers l'énergie nucléaire le champ de ses recherches. Bien que la mise en place de recherches se situant dans le droit fil de la loi ait été assez lente, l'IN2P3 a soutenu dès 1993 la création d'un programme appelé Pracen (Programme de recherches sur l'aval du cycle électronucléaire) et impliqué dans des mesures de données nucléaires de base, et le département des Sciences chimiques (SC) a encouragé, en 1995, celle du groupement de recherche

(GdR) Practis (Physicochimie des actinides et autres radioéléments en solutions et aux interfaces).

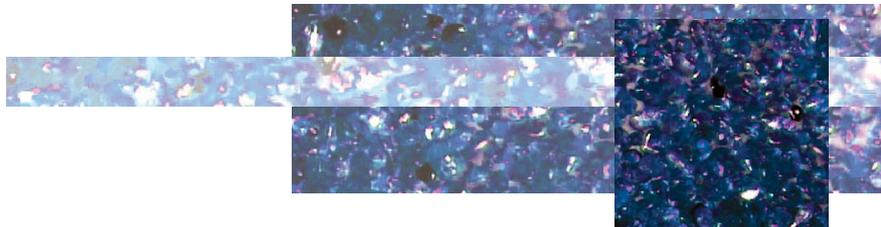
L'impulsion est ensuite venue de la CNE (Commission nationale d'évaluation) en 1994 et du Cosrac (Comité de suivi des recherches sur l'aval du cycle) créé au ministère de la Recherche en 1996. La mise en place de programmes interdisciplinaires, dont celle de Pace (Programme sur l'aval du cycle électronucléaire) en 1997, programmes dont la direction générale du CNRS souhaitait qu'ils traversent les frontières des structures et des disciplines, a marqué le véritable début des travaux. Il importe de noter qu'ainsi, les départements de sciences « dures » du CNRS s'aventuraient sur une question de société, incontournable, mais sensible et très médiatisée.

Les différents départements du CNRS ont rapidement identifié les questions scientifiques de leur ressort. Deux GdR ont été créés. L'un d'eux, **Gedeon** (Gestion des déchets par des options nouvelles), orienté vers la transmutation des déchets radioactifs, affichait nettement l'intérêt de l'IN2P3 pour les systèmes hybrides, ces réacteurs assistés par accélérateurs (ADS) proposés par C. Bowman et C. Rubbia pour détruire les éléments les plus radiotoxiques des déchets nucléaires. L'autre, **Forpro** (Formations géologiques profondes), centré sur le stockage souterrain de ces déchets, allait inciter les chercheurs des géosciences à collaborer avec l'Andra à la préparation de l'expérimentation dans le futur laboratoire souterrain. Après Practis, le CEA a encouragé le département des Sciences chimiques à créer un GdR de chimie du solide, appelé Nomade (Nouveaux matériaux pour déchets). Enfin, l'Andra a beaucoup œuvré pour qu'un GdR de mathématiques appliquées, Momas (Modélisation mathématique et simulation) vienne soutenir les travaux de ses équipes à partir de 2000.

## 2. Organisation des recherches

Pour le CNRS, un groupement de recherche (GdR) est une structure originale, chargée d'encourager la coopération de ses équipes de chercheurs avec des industries et des organismes de R&D, sur des objectifs fixés à l'avance. Son rôle consiste à coordonner, rapprocher et animer les travaux des équipes qu'il rassemble.

Dans le cadre du programme PACE, chaque année, un appel à propositions d'opérations de recherche est lancé : après examen de ces propositions par le Conseil



scientifique du GdR et au vu de ses recommandations, le Conseil de groupement choisit les thèmes de recherche qu'il souhaite encourager et décide des attributions financières. L'intérêt des travaux menés est évalué via les publications auxquelles ils ont conduit et pendant un atelier-bilan annuel, au cours duquel chaque équipe présente ses résultats. L'animation scientifique passe par des ateliers thématiques, regroupant la communauté sur des sujets d'actualité retenus par le Conseil de groupement, et par des réunions ciblées, à public plus restreint.

Cinq GdR ont donc été créés, ou renforcés, pour développer les recherches portant sur la gestion des déchets radioactifs de moyenne et haute activité à vie longue (MHA VL). Un effort particulier a été fait pour établir des collaborations avec les acteurs du nucléaire : organismes de R&D (Andra, BRGM, CEA) ou industriels (Cogema, EDF, Framatome-ANP). Les Conseils de groupement ont particulièrement encouragé les sujets sur lesquels pouvaient se retrouver les communautés de plusieurs GdR, et qui ont donné lieu à l'organisation d'ateliers communs.

**Les objectifs de l'axe 1 de la loi, piloté par le CEA, étaient de développer des recherches sur la gestion des déchets nucléaires de haute activité à vie longue, et notamment sur la séparation, la transmutation, et le conditionnement des éléments séparés (solution alternative à la transmutation).**

Pour étudier la transmutation, le CNRS a mis en place en 1997 le groupement de recherche **Gedeon**, qui associait le CEA et EDF aux travaux des équipes de ses départements IN2P3 et SC et des Universités, et auquel Framatome a participé de 1998 à 2001. En 2003, ce GdR a élargi sa mission vers les réacteurs du futur et est devenu **Gedepeon** (Gestion des déchets et production d'énergie par des options nouvelles), et Framatome est revenu à son Conseil de groupement.

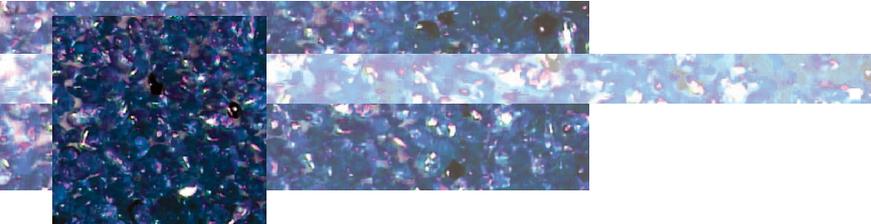
Dans Gedeon, la transmutation était initialement envisagée dans des systèmes hybrides et les recherches réalisées par les équipes du CNRS, en liaison avec les universités et le CEA, se sont focalisées sur ce concept. Toutefois, l'intérêt manifesté, dès la mise en place du GdR, pour des systèmes susceptibles de produire beaucoup moins de déchets (en volume comme en radio-toxicité), s'est accru et a conduit, en 2003, à élargir les

thèmes soutenus aux systèmes de production d'énergie nucléaire du futur. Actuellement, les activités liées aux nouvelles filières de réacteurs du futur ont une importance comparable à celles consacrées à la transmutation. Le CNRS s'intéresse particulièrement aux réacteurs à sels fondus et à la filière thorium-uranium 233.

Le GdR **Paris** (Physico-chimie des actinides et des radioéléments aux interfaces et en solution) a succédé en 2003 à **Practis** (de 1995 à 2002). Il regroupe les équipes de l'Andra, du CEA, du CNRS (SC et SPI) et d'EDF autour de la physico-chimie des radioéléments en solution, la chimie des transferts depuis la théorie jusqu'au développement de procédés industriels, la pyrochimie, la spéciation et la migration des radioéléments aux interfaces avec les minéraux naturels et enfin le comportement chimique des colis. Le GDR Paris a permis que se (re)noient des liens entre la radiochimie et la physicochimie.

Dans le cadre de l'axe 1, ce GDR a particulièrement étudié la cinétique de la séparation, sur laquelle les besoins de connaissances fondamentales en physico-chimie étaient considérables, ainsi que le retraitement dans les réacteurs à sels fondus. Sur l'axe 2, il a centré une partie de son activité sur la physico-chimie aux interfaces, sur la question essentielle de la modélisation des échanges d'espèces chimiques entre solutions et surfaces minérales. Les réactions élémentaires aux interfaces minérales, aux interfaces d'un système composite, tenant compte de la variété des espèces minérales du milieu naturel (on pense aux argiles) et des espèces en solution dans les eaux profondes, et les données thermodynamiques essentielles pour le stockage ont été étudiées en priorité.

Dans le cadre de l'axe 1, le GdR **Nomade**, associant le CEA, le CNRS et les Universités, Cogema et EDF, a été constitué début 1999, avec pour objectif majeur de développer de nouvelles matrices de conditionnement capables d'assurer, sur de très longues durées en situation de stockage définitif, le confinement de radioéléments à vie longue isolés par l'opération de séparation poussée. Ceci correspond à une solution alternative, pour le cas où la transmutation ne serait pas mise en œuvre. Coordonnées par les laboratoires du CEA et du CNRS, les activités du GdR ont concerné des actions spécifiques de synthèse des matériaux, tant pour le conditionnement (matrices pour actinides mineurs et



produits de fission) que pour la transmutation (cibles). Des actions transversales ont fourni des outils d'évaluation des propriétés et potentialités de ces matrices et cibles (caractérisation, données thermodynamiques, comportement sous irradiation externe, radiolyse, lixiviation, gels d'interface, modélisation, comportement de l'hélium, etc.).

**Pilotés par l'Andra, les travaux de recherche liés à l'axe 2 de la loi ont visé à démontrer la faisabilité et la sûreté d'un stockage de déchets MHA VL en formation géologique profonde.**

Dans ce contexte, le GdR **Forpro** a été créé en 1998, en partenariat entre l'Andra et le CNRS, puis renouvelé en 2000 et 2004. Il fédère 25 équipes des Sciences de la terre, des Sciences chimiques et des Sciences physiques pour l'ingénieur, venant du CNRS, des Universités et des Grandes Ecoles, sur des actions de recherche fondamentale. Dans le cadre des programmes mis en place par l'Andra, les chercheurs en géosciences ont fait preuve de la disponibilité et la réactivité nécessaires pour acquérir des données selon un planning très contraint par l'avancement des travaux (sondages, fonçage des puits, creusement des galeries). La recherche de géologies pouvant convenir à un stockage, l'évaluation scientifique de leurs potentialités, puis le choix du site de Meuse/Haute-Marne et la préparation du programme expérimental dans le laboratoire souterrain ont constitué les « temps forts » de ces recherches. Le comportement à long terme des matériaux dans lesquels est creusé le laboratoire, ainsi que les questions de circulation d'eau et de migration des éléments dans ces matériaux ont été étudiés.

Le GdR **Momas** regroupe des équipes de recherche du CNRS, des Universités et d'Instituts de recherche dans le domaine des mathématiques appliquées. Il développe des méthodes efficaces et robustes, qu'il propose à ses partenaires du GdR (Andra, BRGM, CEA, EDF) pour améliorer les outils de simulation numérique utilisés, en particulier dans les analyses de faisabilité et les évaluations de sûreté d'un éventuel stockage de déchets nucléaires.

Il est important de remarquer qu'outre le suivi assuré par leur Conseil scientifique et le Conseil de groupement de chacun d'eux, l'engagement des GdR et leurs résultats ont été évalués par plusieurs structures

extérieures indépendantes. Certains de leurs travaux ont été exposés devant la CNE. Le Cosrac a fait participer le Programme Pace à la rédaction de son document annuel « Stratégies et Programme des recherches » ; la DGEMP du ministère délégué à l'Industrie a bien voulu le consulter et l'OPECST l'entendre.

### **3. Le CNRS et les Universités dans le dispositif de la loi de 1991**

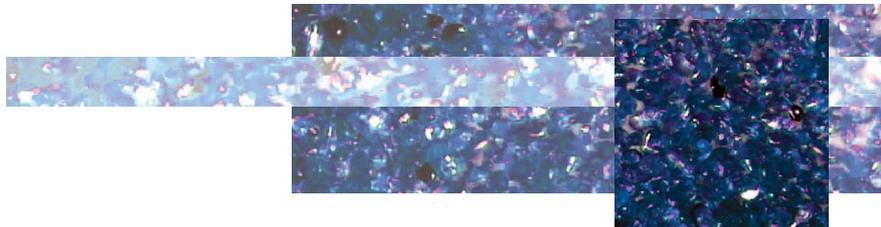
La création du Programme Pace a fourni au CNRS l'opportunité d'apporter sa contribution aux connaissances nécessaires à la gestion des déchets radioactifs, sur laquelle il arrive à tout citoyen de se prononcer, sans posséder toujours tous les outils nécessaires à une évaluation correcte du problème ni une connaissance un peu approfondie de ses implications techniques.

Cette situation nouvelle a éveillé chez les chercheurs un appétit de connaissances, en même temps que s'affirmait parmi eux le souci de fournir des informations scientifiques permettant de porter un jugement sur la seule gestion des déchets. Aussi les chercheurs du CNRS et des Universités se sont-ils beaucoup investis :

- dans l'étude et l'évaluation de sites potentiels de stockage, aux côtés de l'Andra (cf. Actes des journées scientifiques CNRS/Andra, 1997),

- dans l'étude des systèmes hybrides, qui ouvre un champ d'investigations particulièrement vaste mais à leur portée, centré sur la recherche d'un procédé d'élimination efficace et rapide des déchets les plus radio-toxiques.

La collaboration avec les grands acteurs français du nucléaire, sur l'analyse des modes de gestion du combustible et de production des déchets dans les différentes filières, et la recherche de moyens d'en réduire la quantité ou la radiotoxicité, ont eu pour mérite de rapprocher les équipes du CNRS de la communauté des systèmes nucléaires (CEA, mais aussi EDF, Framatome, Cogema...). La mise en place au CNRS du programme « Énergie » a permis des rencontres importantes entre les équipes des deux programmes et la confrontation des potentialités de l'énergie nucléaire à celles d'autres énergies se voulant, elles aussi, « durables ». Ainsi les chercheurs de Pace se sont initiés aux systèmes nucléaires du futur, pour prendre part à leur évaluation tout en s'imposant de respecter les deux objectifs suivants : réduction de la production d'éléments radiotoxiques et recherche de nouvelles techniques de transmutation. Par

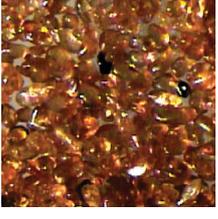
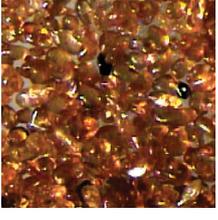
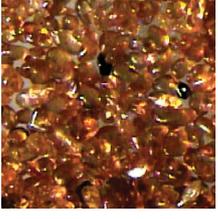
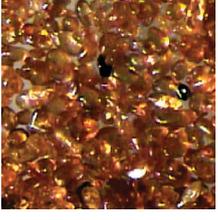
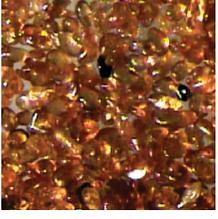
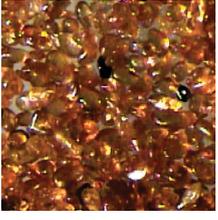
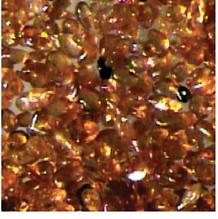
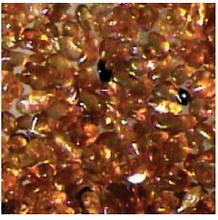


exemple, les systèmes à sels fondus sont intéressants à plus d'un titre : pour le transport de la chaleur, pour les perspectives ouvertes en chimie, pour une production plus « propre » d'énergie et pour la transmutation.

L'exposé qui suit devrait permettre de juger du travail produit par les chercheurs des équipes engagées dans le programme Pace et des résultats qu'ils ont

acquis. Chacun d'eux a apprécié ce domaine scientifique auquel il a contribué et tous souhaitent participer à la poursuite des recherches sur la gestion des déchets nucléaires après le rendez-vous de 2006 prévu par la loi de 1991.

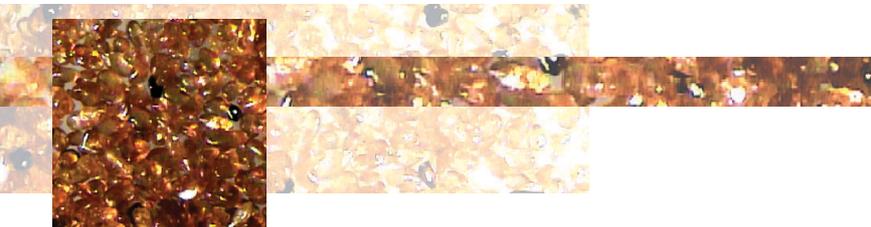






# Les recherches sur l'axe 1

<b>1. La transmutation</b> .....	12
<b>1.1 - Les réacteurs hybrides</b> .....	13
1.1.1 - L'accélérateur	
1.1.2 - Les matériaux de la cible de spallation	
1.1.3 - La cible de spallation et le projet Megapie	
1.1.4 - La physique des réacteurs sous-critiques	
<b>1.2 - Les cibles de transmutation</b> .....	17
<b>1.3 - Conclusion</b> .....	18
<b>2. Acquisition de données nucléaires</b> .....	18
<b>2.1 - La spallation</b> .....	18
<b>2.2 - La capture et la fission</b> .....	19
<b>2.3 - Conclusion</b> .....	20
<b>3. Les systèmes et scénarios</b> .....	20
<b>3.1 - Les systèmes hybrides pour la transmutation</b> .....	21
<b>3.2 - Les filières à sels fondus</b> .....	21
3.2.1 - La physique du cœur	
3.2.2 - Le contrôle et le retraitement du sel	
3.2.3 - Les systèmes et scénarios de déploiement	
<b>3.3 - Conclusion</b> .....	23
<b>4. Séparation et physico-chimie en solution homogène</b> .....	23
<b>4.1 - Les solutions de l'extraction hydrométallurgique</b> .....	24
<b>4.2 - Les sels et métaux fondus (haute température)</b> .....	24
<b>4.3 - Les sels liquides à température ambiante</b> .....	25
<b>4.4 - Les milieux supercritiques</b> .....	26
<b>4.5 - La modélisation théorique</b> .....	26
4.5.1 - Chimie quantique	
4.5.2 - Modélisation moléculaire	
<b>4.6 - Conclusion</b> .....	27
<b>5. Le conditionnement spécifique</b> .....	27
<b>5.1 - Le conditionnement spécifique des actinides mineurs</b> .....	28
5.1.1 - Synthèse et frittage	
5.1.2 - Comportement à long terme	
<b>5.2 - Les actions transverses</b> .....	32
5.2.1 - Caractérisations structurales	
5.2.2 - Lixiviation et gels	
5.2.3 - Irradiations externes	
5.2.4 - Radiolyse aux interfaces	
<b>5.3 - Conclusion</b> .....	33



Le CNRS et les Universités possèdent peu de laboratoires « chauds » et pas de réacteur. Ils ont donc abordé les problématiques de l'axe 1 par des questions de science fondamentale (par exemple, acquisition de données nucléaires de base en physique ou de données de physico-chimie structurale) qui sont de leur domaine de compétence.

En chimie, les travaux sur la séparation poussée (par voie aqueuse) effectués au CEA étaient déjà bien avancés lors de la création des GdR et les contributions du CNRS dans ce domaine, souvent dans le cadre des PCRD européens, se sont donc focalisées sur la modélisation moléculaire des processus d'extraction liquide-liquide. Par contre, des travaux expérimentaux de spéciation, visant à décrire avec précision l'environnement des radionucléides en solution, ont été réalisés, faisant un large usage des méthodes physico-chimiques les plus avancées, en particulier le rayonnement synchrotron.

En cas de séparation des éléments (actinides mineurs et produits de fission à vie longue), un éventuel conditionnement spécifique devait être étudié. Une méthode rigoureuse d'évaluation des matrices proposées pour y stocker les actinides mineurs a permis de réduire à quatre le nombre des choix éventuels. En se fixant des critères de qualité très contraignants (de deux ordres de grandeur plus sévères que ceux des verres nucléaires produits actuellement), des matrices aux propriétés de confinement (en particulier leurs vitesses d'altération) du plus haut intérêt ont pu être proposées.

Le CNRS s'est impliqué dans la physique des réacteurs. Les réacteurs hybrides offraient plusieurs domaines d'étude où exercer ses compétences : acquisition de données nucléaires de base, physique de la spallation, accélérateurs. La réalisation d'une source externe pour un réacteur sous-critique était immédiatement à portée de ses équipes techniques et le réacteur maquette Masurca du CEA offrait un vaste champ d'expériences. La conception d'un accélérateur de grande taille, convenant à un système hybride industriel, a été le fruit d'une collaboration DSM/CEA et IN2P3/CNRS déjà bien établie. Le CNRS a aussi participé à la collaboration Megapie, dont il a conçu et réalisé la première irradiation préparatoire (Lisor). Quant aux réacteurs à sels fondus, ils ont suscité des collaborations étroites entre ses physiciens et ses chimistes, sur plusieurs thèmes : pyrochimie (séparation en milieux sels fondus), retraitement rapide (procédés) enfin gestion d'un réacteur particulier de la filière thorium-uranium 233, très

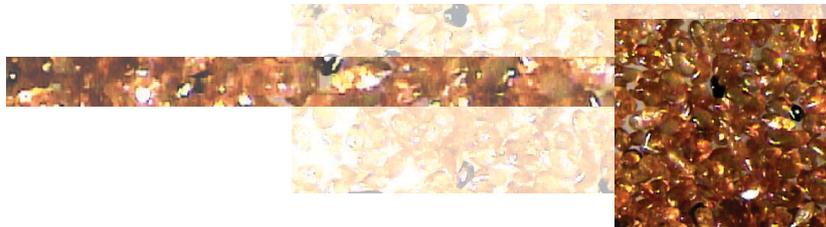
attractant pour sa régénération du combustible, sa faible production de déchets et ses potentialités vis-à-vis de la transmutation.

Ces activités ont rapproché des communautés scientifiques très diverses (réacteurs, données nucléaires, matériaux et chimie), tant à l'intérieur du CNRS qu'entre les organismes. Par exemple, pour ces travaux, le CEA a ouvert ses laboratoires « chauds » aux chercheurs du CNRS. On mesure ainsi à quel point des équipes différentes, avec des méthodes de travail et une histoire différentes ont enrichi leurs thèmes et on ne peut que souhaiter que ces collaborations se poursuivent et s'intensifient.

## 1. La transmutation

La transmutation d'un élément (ou d'un isotope) en quantité pondérable demande un flux de neutrons tellement élevé qu'on ne le trouve que dans un réacteur nucléaire. Cependant, introduire dans le cœur d'un réacteur fonctionnant en mode *critique* des combustibles différents de ceux pour lesquels il a été conçu peut avoir des conséquences intolérables sur son pilotage et sa sûreté : c'est une des raisons pour lesquelles le concept de système hybride a été proposé, des proportions importantes d'actinides mineurs (pouvant atteindre jusqu'à 50 % des noyaux fissiles dans le cœur) pouvant y être transmutées. Dans ce type de système, le cœur est assemblé de façon à rester constamment *sous-critique* : c'est l'apport de neutrons supplémentaires par une source externe qui assure le maintien de la réaction en chaîne de fission et pilote la puissance du réacteur. Cette source doit être suffisamment intense pour délivrer le flux de neutrons requis pour la transmutation. Or, seul le processus nucléaire de *spallation* peut aujourd'hui satisfaire cette condition, la spallation étant la production de neutrons (et de protons) induite par l'interaction entre un faisceau intense de nucléons (neutrons ou protons) et de noyaux cibles. La source externe de neutrons des réacteurs hybrides doit donc être constituée d'un accélérateur de protons frappant une cible épaisse de spallation dans laquelle ces protons produisent des neutrons.

Afin de disposer de données suffisantes pour concevoir un réacteur hybride et évaluer les transmutations qui peuvent s'y réaliser, de nombreuses études ont été menées par des équipes du CNRS, en collaboration avec le CEA (DSM et DEN) et dans les projets européens des 4<sup>e</sup>, 5<sup>e</sup> et 6<sup>e</sup> PCRD.



## 1.1. Les réacteurs hybrides

### 1.1.1. L'accélérateur

L'accélérateur de protons est un composant essentiel des réacteurs hybrides, car son faisceau fournit, en frappant une cible de spallation, les neutrons qui entretiennent la fission dans le cœur sous-critique. Ceci impose à ce faisceau de protons d'être continuellement stable et de haute intensité. La fiabilité demandée à l'accélérateur est donc bien supérieure à celle d'accélérateurs existants (construits, il est vrai, il y a plus de trente ans) : ainsi, le cahier des charges n'autorise, sur une année, que 5 interruptions du faisceau durant plus d'une seconde.

Les travaux de conception et de réalisation de l'accélérateur ont été produits dans le cadre d'une collaboration CNRS/IN2P3 - CEA/DSM et dans celui des projets européens PDS - XADS puis Eurotrans, dans lesquels le CNRS coordonne le groupe de travail accélérateur.

Les études ont d'abord porté sur le choix du type d'accélérateur : cyclotron ou accélérateur linéaire. Ce dernier a été retenu pour sa modularité, sa fiabilité, sa souplesse de fonctionnement et ses potentialités, notamment en termes d'intensité.

L'injecteur de protons de haute intensité (Iphi) comporte une source d'ions (Silhi), un quadripôle radiofréquence (RFQ) amenant le faisceau de protons à une énergie de quelques MeV et un ensemble de diagnostics de ce faisceau. D'ores et déjà, la source d'ions, élément le plus critique, fonctionne de manière satisfaisante en délivrant couramment un faisceau d'intensité 100 mA et d'énergie 100 keV, tandis que les essais du RFQ, auxquels collabore le Cern où il est en cours de fabrication, sont programmés pour 2006.

Le critère de fiabilité mentionné plus haut est si sévère qu'il détermine totalement le schéma de la machine.

Il implique notamment la redondance : on envisage de doubler l'injecteur de l'accélérateur pour parer à une panne éventuelle. En conséquence, afin de minimiser son coût, l'injecteur doit être aussi court que possible, ce qui accroît la difficulté de conception de l'accélérateur.

Au-delà de l'injecteur, de nouvelles cavités supraconductrices, dont les caractéristiques dépassent largement celles qui sont demandées, et pouvant accélérer des protons même relativement lents, ont maintenant été

développées. Elles apportent une solution simple au problème de la fiabilité sur cette partie de l'accélérateur. Leurs performances sont en effet suffisamment bonnes pour que deux cavités, encadrant une troisième éventuellement en défaut, puissent prendre en charge le transfert d'énergie que la cavité défaillante aurait dû assurer. L'étude de fiabilité est ainsi ramenée à la conception d'un ensemble modulaire de cavités, travaillant loin de leurs limites de fonctionnement et compensant en ligne des défaillances locales.

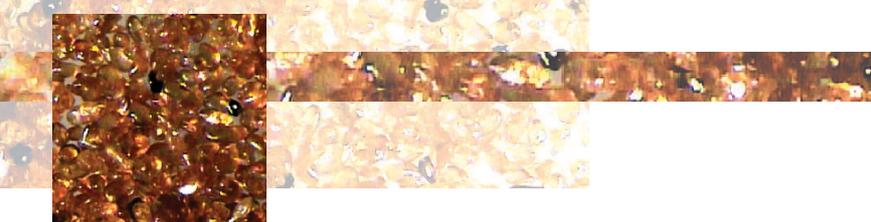
L'intérêt de tout ce travail dépasse d'ailleurs de loin l'alimentation d'un système sous-critique et intéresse aussi bien la physique nucléaire (production de noyaux très loin de la stabilité) et la physique des particules (performances du LHC, faisceaux de neutrinos ou de muons) que la physique des neutrons (sources de spallation).

### 1.1.2. Les matériaux de la cible de spallation

Pour fournir le nombre de neutrons requis, la cible de spallation située au centre du massif sous-critique doit être constituée d'un métal lourd et pouvoir supporter la puissance de plusieurs mégawatts du faisceau de protons. Quitte à utiliser des échangeurs de chaleur pour évacuer la chaleur déposée, l'utilisation d'une cible liquide paraît préférable à celle d'une cible solide, plus difficile à refroidir et que l'impact du faisceau pourrait pulvériser. Les travaux ont essentiellement porté sur la nature et les propriétés du métal liquide qui va réaliser la cible de spallation, et celles des matériaux de son conteneur.

Le choix du métal liquide est déterminé par ses propriétés neutroniques et thermodynamiques, mais aussi par le fait que sa circulation ne doit pas induire sur son conteneur d'effets de fatigue-corrosion ou de fragilisation, sous les contraintes thermomécaniques subies lors de la mise en ou hors service de la cible et sous les fluctuations d'intensité du faisceau. L'alliage plomb-bismuth, de composition eutectique (55 % Bi, température de fusion  $\sim 127^\circ\text{C}$ ), a été choisi. Le choix du matériau du conteneur a été orienté par les connaissances acquises sur les matériaux de structure et les expériences effectuées en laboratoire ou en réacteur (par exemple dans Phenix), vers une nuance d'acier martensitique à teneur en chrome ne dépassant pas 9 % (grade T91), à la fois dure, ductile et résistant à l'irradiation.

Pour accroître la durée de vie de la cible, il est impératif de limiter la corrosion du conteneur et les



dommages associés. La teneur en oxygène dissous du métal liquide joue un rôle déterminant dans la tenue des aciers, grâce à la formation d'un film d'oxyde, protecteur tant qu'il n'est pas trop épais. Bien que très faible, la limite de solubilité de l'oxygène dans le métal liquide varie de plusieurs ordres de grandeur entre 250 et 750 °C, alors que l'acier proposé est à la fois très oxydable et corrodable. Un dispositif et un protocole rigoureux de contrôle de la teneur en oxygène dissous, fiables sur toute la gamme de température indiquée, devaient donc impérativement être recherchés. Il faut en effet éviter, en cas de fluctuation de la température de fonctionnement, soit la formation d'oxydes dans le bain liquide et le bouchage de canalisations, soit au contraire des corrosions locales de l'acier du conteneur pouvant détruire sa structure si celle-ci est soumise à des contraintes mécaniques trop fortes.

Le CNRS a développé un système (sonde-pompe à base de zircone yttrée) de mesure absolue de la très faible concentration de l'oxygène dans le métal liquide, sachant que sa solubilité varie entre  $10^{-2}$  appm (atomic parts per million) à 200 °C et  $\approx 300$  appm à 550 °C. Ce dispositif de laboratoire a permis de calibrer la sonde à oxygène à référence interne, réalisée au CEA et qui sera utilisable dans une installation de grande taille.

À ce contrôle physico-chimique du bain métallique, il fallait ajouter des prédictions thermodynamiques sur la nature chimique et la (méta)stabilité des produits de corrosion susceptibles de se former à l'interface acier/métal liquide : une étude des diagrammes d'équilibre des phases (Fe-Cr-Pb-Bi-O), sur la gamme des possibles températures et teneurs en oxygène de la cible, a été entreprise. La présence du mercure, résidu de spallation, a été prise en compte. Le CNRS a apporté sa contribution en déterminant les phases présentes à l'interface. La thermodynamique sait prévoir la grande majorité des phases susceptibles d'être créées dans le liquide en présence des (nombreux) produits de corrosion et de spallation. En s'appuyant sur ces prévisions, et en contrôlant la teneur en oxygène dans le liquide, il est possible de garantir que la surface de l'acier sera protégée par une couche d'oxyde passivante, prévenant toute fragilisation prématurée de l'acier de structure.

Enfin, la fragilisation due aux métaux liquides est prise en compte, notamment au sein du projet Eurotrans du 6<sup>e</sup> PCRD. Ce phénomène, mal compris, a mobilisé sur les questions fondamentales suivantes : y a-t-il un risque de fragilisation de l'acier T91 dû au métal liquide ? quelles sont les conditions nécessaires à

la rupture prématurée de parois en acier T91 ? *A contrario*, comment se prémunir contre cet effet d'endommagement catastrophique ? L'utilisation combinée de techniques d'analyse de surface (ultravide) et de mécanique a permis de montrer que l'intégrité de toute structure métallique en acier T91, bien qu'intrinsèquement fragilisée par le plomb-bismuth et d'autres métaux lourds « mouillants », pouvait être garantie pourvu que le métal soit protégé par l'auto-guérison d'une barrière d'oxyde. On s'appuie à ce jour sur ces prévisions pour garantir de bonnes conditions de fonctionnement. Ces résultats sont à compléter en prenant aussi en compte l'irradiation du matériau.

### 1.1.3. La cible de spallation et le projet Megapie

Le choix d'une cible liquide semble imposer d'isoler la vapeur du liquide, par une fenêtre métallique suffisamment mince pour ne pas trop ralentir les protons, du vide de l'accélérateur. La tenue d'une telle fenêtre à l'irradiation du faisceau est évidemment critique pour la durée de vie de la cible, ce qui conduit à limiter (par balayage du faisceau sur la fenêtre) la puissance surfacique déposée. On craint aussi la corrosion et l'usure de la fenêtre par le métal liquide circulant à son contact. C'est pourquoi un schéma de cible liquide sans fenêtre fait aussi l'objet de travaux au SCK-CEN de Mol (Belgique).

L'expérience Megapie a pour objectif d'installer, et de tester en 2006, dans l'installation SIN-Q du Paul Scherrer Institut (PSI) à Villigen (Suisse), un prototype de cible liquide au plomb-bismuth, comportant une fenêtre et soumis à un faisceau de protons dont la puissance maximale atteint 1 MW. La compatibilité de ce prototype avec l'installation SIN-Q actuelle impose des contraintes d'encombrement et de sûreté particulièrement sévères. La fenêtre qui sera testée est en acier martensitique de 1,5 mm d'épaisseur. La puissance dissipée par le faisceau dans la cible liquide sera de 0,7 MW (soit 0,28 MW dans la fenêtre). Les gaz produits dans la cible seront extraits en ligne.

La conception de la cible de l'expérience Megapie a été assurée, sous la responsabilité du CNRS, par le CNRS, le CEA et IPUL (Riga). Le projet a bénéficié du retour d'expérience des projets européens (Spire, Tecla et Megapie-Test) du 5<sup>e</sup> PCRD sur les matériaux. Le CNRS a participé aux calculs de neutronique, qui ont permis de définir les caractéristiques de la cible (géométrie et matériaux du conteneur), et aux simulations de

référence, déterminantes pour son dossier de sûreté. Enfin, il a eu en charge le suivi de sa réalisation : la cible a été livrée début juin 2005.

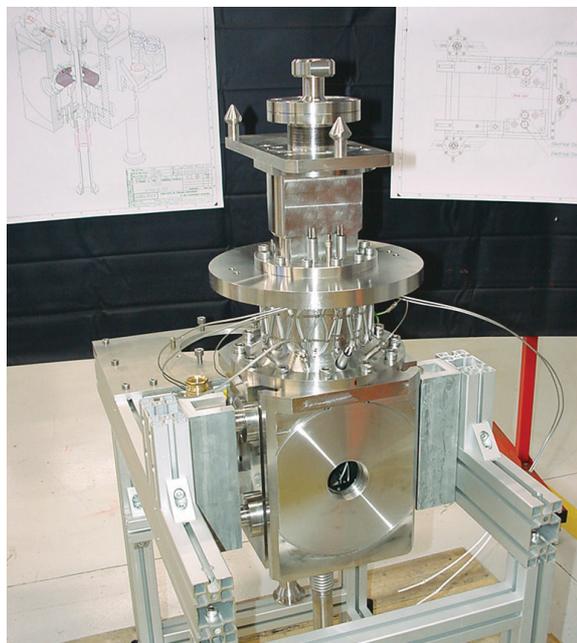


Figure 1.1 : Une « section test » de Lisor contenant les échantillons à irradier. © CNRS

La démarche de sûreté étant itérative, l'expérience Megapie devra intégrer le retour d'expérience de l'expérience Lisor, qui a précédé Megapie au SIN-Q.

Lisor a été réalisée, avec le CNRS comme maître d'œuvre, afin de tester la dégradation des propriétés mécaniques de la fenêtre, qui est la principale inconnue concernant la cible, et de valider le choix de l'acier. Plusieurs éprouvettes de T91 ont été soumises à différentes sollicitations mécaniques, alors qu'elles étaient irradiées par des protons de 72 MeV et au contact du plomb-bismuth liquide circulant. À cette énergie, le taux de dommages et la production de gaz sont de l'ordre de ceux attendus dans l'expérience Megapie.

N° d'irradiation	Courant $I_p$ [ $\mu$ A]	Durée d'irradiation [h]	$T_{max}$ fenêtre [°C]	Contrainte (mécanique + thermique) [MPa]
1	45	36	> 700	$200 \pm 120$
2	15	264	325	$200 \pm 10$
3	30	130	350	$200 \pm 20$
4	28	724	450	$200 \pm 20$

Tableau 1.1 : Paramètres des quatre expériences d'irradiation de Lisor.

L'expérience était facilitée par une radioactivité induite largement inférieure à celle de Megapie, mais la densité de puissance déposée était comparable, de l'ordre de  $400 \text{ W/cm}^2$ . Une boucle de plomb-bismuth liquide, équipée d'une « section test » (figure 1.1) développée au CNRS, était donc installée au PSI pour irradier ces échantillons. Quatre sections tests ont été irradiées depuis 2002 (tableau 1.1).

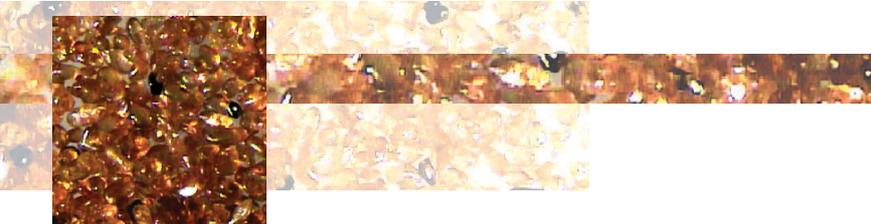
Ces irradiations ont fait apparaître la difficulté de mise en œuvre d'une boucle de métal liquide sous faisceau, mais les échantillons irradiés ont été parfaitement exploitables. La surface des trois premières éprouvettes testées n'a pas été mouillée par le Pb-Bi et un début d'oxydation a été observé. En conséquence, la fenêtre de Megapie ne devrait pas être mouillée en début d'irradiation, ce qui assurera un meilleur contact entre l'acier et le métal liquide et réduira ainsi le risque de fragilisation. De plus, l'irradiation devrait contribuer à la création d'une couche d'oxyde, essentielle pour protéger la surface de la fenêtre en T91. D'autres analyses sont en cours, plus particulièrement sur le dernier échantillon qui, contrairement aux autres, était fortement mouillé par le Pb-Bi après 30 jours d'irradiation et dans lequel les dommages atteignaient 1 dpa.

L'ensemble de la R&D et les premiers résultats de Lisor permettent d'ores et déjà d'estimer la durée de vie de la fenêtre de Megapie à 20 semaines au minimum.

Dans la démarche de conception d'un ADS de transmutation, le projet Megapie constitue actuellement la référence pour les cibles de spallation avec fenêtre. Sa mise en place a fourni des réponses pertinentes aux questions posées par la conception et la construction (avec assurance-qualité) de la cible et de ses systèmes auxiliaires, questions qui se rapportent aux tests hors faisceau, à la démarche d'autorisation et de sûreté et à l'irradiation proprement dite. Ses résultats, complétés par l'analyse post-irradiation, la réalisation du démantèlement et la gestion des déchets seront exploitables pour de futurs développements de cibles de spallation, ainsi que dans le domaine de la qualification et de la validation expérimentale des codes de mécanique des fluides.

La cible Megapie et ses systèmes auxiliaires seront testés hors faisceau en 2005 afin de s'assurer de leur bon fonctionnement. L'irradiation est prévue au printemps 2006. Elle sera suivie, jusqu'en 2008, d'une phase d'analyse post irradiation qui apportera d'autres résultats importants, notamment sur la métallurgie des matériaux de structure et le vieillissement des composants.





#### 1.1.4. La physique des réacteurs sous-critiques

La définition (élaboration du dossier de sûreté) et le fonctionnement d'un système hybride de taille industrielle, dédié à l'incinération d'actinides mineurs, nécessitent une connaissance précise et constante du comportement neutronique du milieu sous-critique.

Une expérience exploratoire au Cern (Feat), à laquelle participait le CNRS, a permis de valider la notion d'amplification d'énergie dans un massif sous-critique (en mesurant le rapport de l'énergie produite par fission à celle consommée par la création des neutrons de spallation).

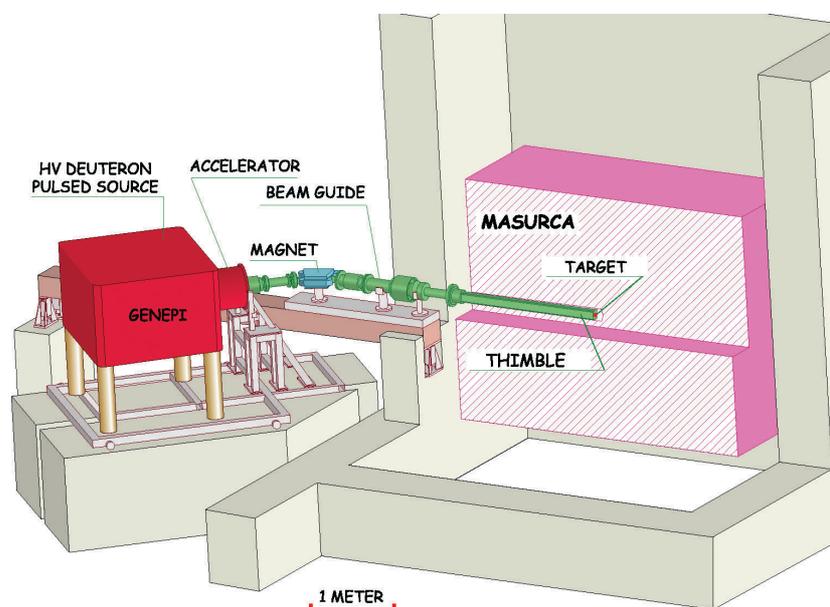


Figure 1.2 : Représentation schématique du dispositif expérimental Muse. © CEA

Ensuite, le programme expérimental Muse (Multiplication d'une source externe) a été mis en œuvre. Il a utilisé le réacteur Masurca du CEA, de faible puissance (< 5 kW), avec des assemblages de combustible MOX et du sodium, donc à spectre rapide des neutrons. Il a porté sur l'étude de la neutronique résultant du couplage (figure 1.2) d'une source de neutrons bien connue (essentiellement monocinétique, donc bien plus simple qu'une source de spallation) à un milieu multiplicateur de neutrons (le réacteur). La première phase du programme a permis au CNRS, en liaison avec le CEA, de maîtriser l'environnement « réacteur » et de constituer le cahier des charges de cette source. La seconde phase (4 ans) a été menée dans un cadre international (15 organismes de 12 pays différents). Le CNRS a conçu, construit et implanté Genepi,

le générateur de neutrons pulsé intense. Celui-ci est un accélérateur d'ions deutérium, dont le faisceau bombarde une cible de tritium placée au centre du réacteur et produit plusieurs millions de neutrons de 14 MeV par impulsion. L'originalité et l'intérêt de cette source est de générer (à une fréquence réglable entre 10 Hz et 4 kHz) des impulsions intenses et très courtes (moins d'1  $\mu$ s) de neutrons, qui permettent de définir avec précision l'instant initial du phénomène de multiplication dans le réacteur. En ajoutant cette dimension temporelle aux grandeurs mesurables dans un réacteur, un tel instrument permet de caractériser en détail la dynamique du milieu sous-critique.

L'un des objectifs du programme a été la recherche de méthodes expérimentales convenant à la mesure en ligne de la réactivité d'une configuration sous-critique du cœur, sans qu'il soit nécessaire, pour la calibrer, de revenir à une configuration critique, comme le font les méthodes classiques. Trois configurations (de sous-criticités égales à - 500, - 3 000 et - 5 000 pcm, ou « pour cent mille », unité de mesure de la réactivité du cœur) ont été réalisées en modifiant la géométrie du cœur, et une quatrième (à - 4 000 pcm) en substituant du plomb au sodium d'une zone centrale, pour caractériser l'impact de la cible de spallation envisagée pour les réacteurs hybrides. Ces configurations ont été caractérisées par leurs distributions spatiales du flux de neutrons (mesures *statiques*). Trois méthodes de mesures *dynamiques* de la réactivité ont ensuite été mises en œuvre. Les méthodes dites « de source pulsée » (PNS) mesurent la réponse temporelle du massif à une impulsion de neutrons et en extraient la grandeur recherchée, *via* différents modèles. Les méthodes dites « de variation de source » mesurent le flux de neutrons, d'abord dans un état stable du réacteur, puis après avoir retiré rapidement la source, et elles extraient, de la comparaison de ces deux flux, le rapport de la réactivité à la fraction de neutrons retardés. Enfin, les méthodes dites « de bruit » étudient les fluctuations des populations de neutrons dans le réacteur : divers modèles permettent aussi d'en déduire la réactivité.

L'équipe CNRS a utilisé de manière originale les mesures PNS et la distribution complète des temps de génération des neutrons, depuis ceux qui induisent une fission immédiatement après leur naissance, jusqu'à ceux qui survivent jusqu'au réflecteur, y sont ralentis et reviennent faire une fission dans le cœur. Elle a ainsi exploité tout le spectre temporel du flux de neutrons et pu corréler sa dérivée temporelle à la réactivité

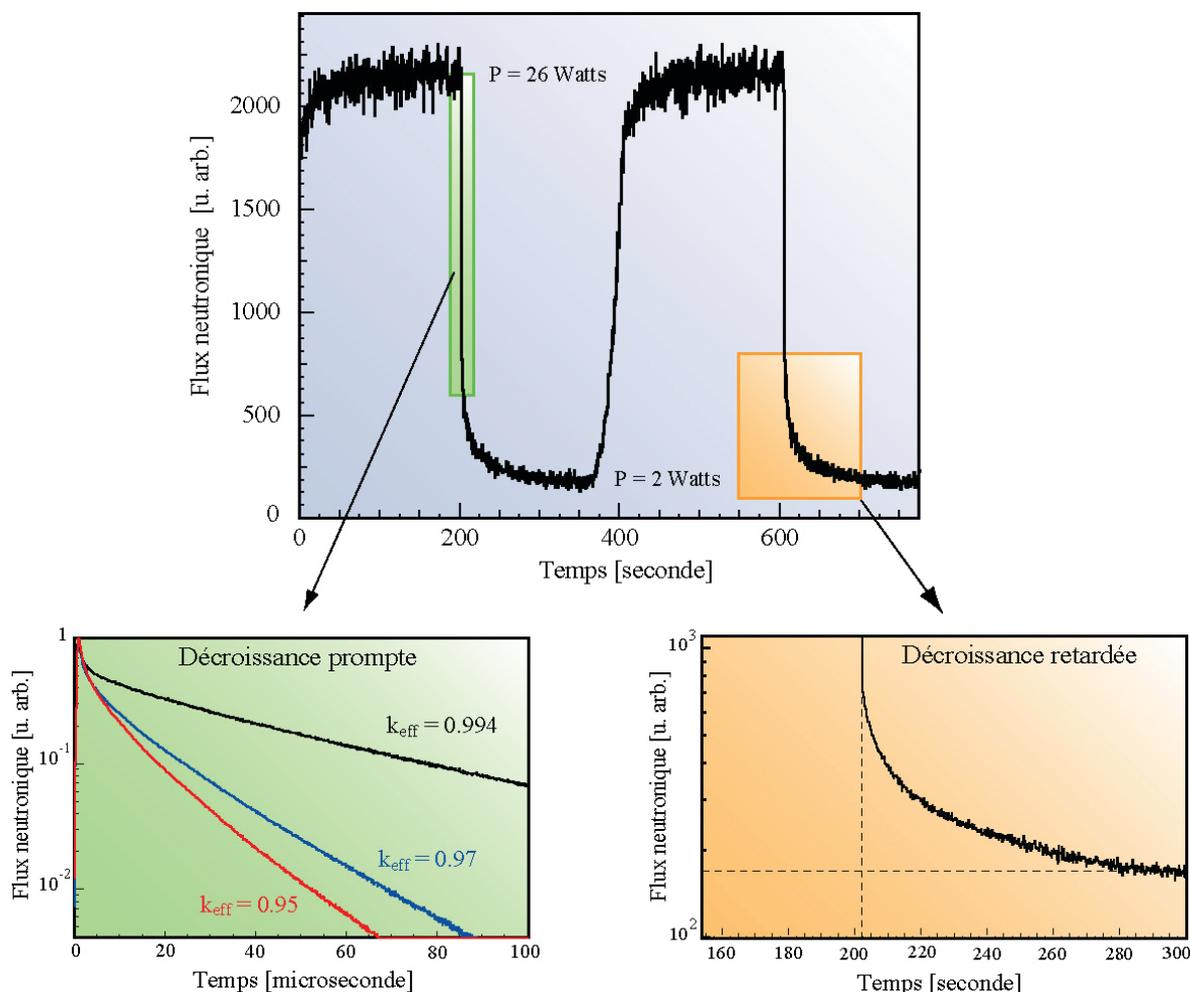
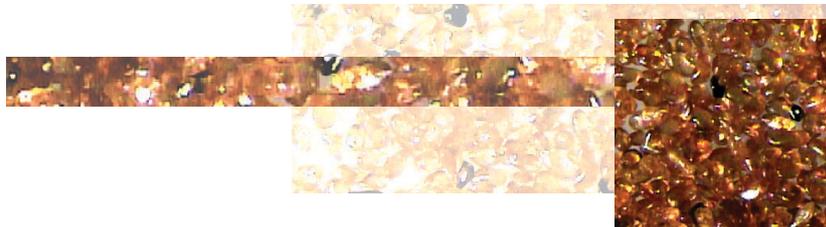


Figure 1.3 : Variation du taux de comptage d'une chambre à fission (et donc de la puissance du réacteur) avec la variation temporelle de l'intensité de la source (ici, un facteur proche de 13). © CNRS

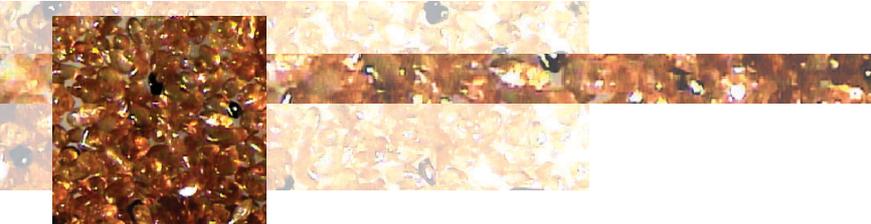
« prompt » du réacteur. Elle a également étendu la méthode « de variation de source » à l'étude des propriétés de celle-ci. Comme le montre la *figure 1.3*, la puissance du réacteur est pilotée par l'intensité (ici la fréquence) de la source externe. À l'échelle de temps des neutrons retardés, les deux niveaux de source peuvent être considérés comme continus et le rapport des réactivités est déduit de la fraction de neutrons retardés. Ce résultat, combiné aux précédents, donne la valeur absolue de la réactivité. Une troisième contribution a été apportée par des mesures de spectrométrie de neutrons en réacteur, qui ont validé des simulations neutroniques.

Les méthodes dynamiques explorées ne permettent pas encore de proposer une mesure « en ligne » de la réactivité, directement lisible pendant l'exploitation du réacteur, qui est réclamée par les autorités de sûreté, mais d'importants progrès ont déjà été obtenus.

## 1.2. Les cibles de transmutation

Dans l'optique d'une transmutation en mode hétérogène, il est nécessaire de connaître le comportement sous irradiation (à forte dose) des matrices susceptibles de constituer les cibles contenant les éléments à transmuter.

L'étude a porté sur deux matrices potentielles, le spinelle  $MgAl_2O_4$  et la zircon cubique stabilisée à l'yttrium, pour deux éléments, le césium et l'iode, en raison de la très longue durée de vie des produits de fission  $^{135}Cs$  (2,3 Ma) et  $^{129}I$  (16 Ma). Elle a montré que la migration d'atomes étrangers (hétéroatomes) et leur relâchement dépendent de leur concentration atomique dans ces matrices. En particulier, brusquement, au-dessus d'un seuil de 1 à 2% d'hétéroatomes par atome, l'une ou l'autre matrice relâche aussi bien Cs que I. Dans la zircon, ce relâchement ne modifie pas la structure de la matrice, alors que dans le spinelle, il se produit par exfoliation de la surface des cristaux.



Ainsi, le spinelle fortement dopé présente une résistance mécanique moindre que celle de la zircone. Pour les deux matériaux, le relâchement de produits de fission est encore accru par les défauts induits par irradiation (une situation qui serait celle du stockage et *a fortiori* de la transmutation).

Pour une application à la transmutation des actinides, ces études indiquent qu'à température ambiante la zircone stabilisée est relativement stable, à température ambiante, sous irradiation : le taux de désordre maximum n'y est jamais atteint, même aux plus hautes fluences. Par contre, le comportement du spinelle est moins favorable : à basse énergie d'irradiation, le taux de désordre créé par l'irradiation est maximum dès qu'un désordre de 10 dpa est atteint. Ces résultats montrent que la zircone et le spinelle ont la capacité de confiner les produits de fission jusqu'à des températures élevées (au-delà de 1 000 °C), à condition que leur concentration ne dépasse pas quelques % atomiques. Au cours de l'irradiation, la production de défauts accélère le relâchement des produits de fission. Ces données sont importantes pour le choix des matrices de transmutation, puisque les réactions de fission se produisant dans les réacteurs génèrent de grandes quantités d'éléments radioactifs.

### 1.3. Conclusion

Les études sur la transmutation, en liaison avec le CEA, ont porté sur la validation des composants essentiels d'un ADS, dont la complexité est due à l'association de plusieurs dispositifs délicats : un accélérateur de puissance élevée, une cible de spallation soumise à des contraintes mécaniques sévères et un réacteur sous-critique pouvant contenir des cibles de transmutation. Sur chacun de ces points, la contribution du CNRS a été importante, aussi bien au niveau de la réalisation technique que de l'analyse. Les résultats à venir de l'expérience Megapie seront essentiels pour l'évaluation technico-économique d'un démonstrateur de transmutation, évaluation qui pourra mener à sa construction.

## 2. Acquisition de données nucléaires

Les études portant d'une part sur la transmutation d'actinides mineurs en spectre neutronique rapide, et d'autre part sur les systèmes du futur, en

particulier la filière thorium peu explorée et pas exploitée, se sont heurtées à un déficit de données nucléaires de base.

La mesure de ces données, appelées sections efficaces, et qui donnent la probabilité qu'une réaction nucléaire ait lieu, est en effet clairement du ressort de la recherche académique, mais elle avait été pratiquement abandonnée par les chercheurs en physique nucléaire qui en ont compris les aspects fondamentaux. Or, la précision à laquelle nombre de sections efficaces étaient connues s'est révélée insuffisante pour les applications nécessaires à la transmutation des actinides mineurs. Il était donc indispensable que ces sections efficaces soient mesurées, rassemblées et évaluées, pour des réactions induites par neutrons et par protons sur les noyaux des éléments constituant les combustibles et la structure des réacteurs, aussi bien que sur les matériaux de la cible de spallation.

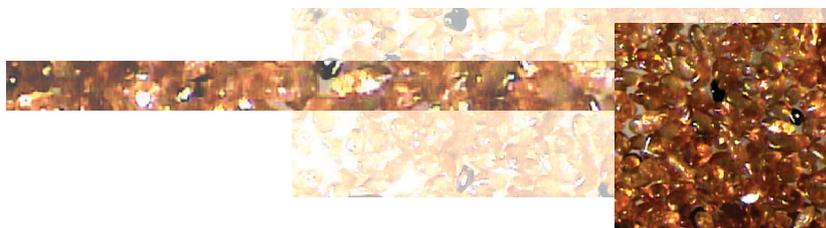
De nouvelles campagnes de mesures ont donc été lancées, avant que les accélérateurs de protons existant en Europe ne disparaissent. Elles ont poursuivi un double but : enrichir les bases de données et accroître les capacités de prédiction des codes de calcul utilisés pour la simulation des réacteurs. Un premier programme de mesures a porté sur les réactions de spallation de quelques noyaux d'intérêt (Fe, Pb, U) soumis à un faisceau intense de protons à toute énergie incidente entre 0 et 2 GeV, et un second s'est intéressé aux sections efficaces, mal connues, de fission et de capture induites par les neutrons sur des actinides.

### 2.1. La spallation

L'interaction entre un nucléon (neutron ou proton) de haute énergie et un noyau-cible est décrite par un processus, dit de *spallation*, à deux étapes. Au cours de la première, rapide, le proton incident transfère, par chocs successifs, son énergie à quelques nucléons du noyau choqué qui acquiert une énergie d'excitation élevée. Au cours de la seconde, plus lente, ce noyau se désexcite en « évaporant » plusieurs neutrons et éventuellement quelques particules chargées (isotopes de l'hydrogène et de l'hélium), laissant un ou plusieurs *résidus* de spallation. Les nucléons rapides éjectés dans la collision interagissent de façon identique avec les noyaux environnants.

Quatre séries d'expériences ont été réalisées en collaboration avec la DSM et la DAM du CEA.

La première s'est déroulée auprès de l'accélérateur français Saturne II. La probabilité d'émission de



neutrons, suivant leur énergie et leur angle d'émission, par des cibles de plomb (la cible de spallation du réacteur hybride), de fer (l'acier des matériaux de structure du réacteur) et d'uranium (le combustible du réacteur) a été mesurée à un nombre suffisant d'énergies incidentes des protons pour qu'il soit possible de prédire ces mêmes grandeurs dans toute situation pertinente.

Une collaboration CNRS - Université de Berlin a mesuré la production intégrale des neutrons par des cibles épaisses d'éléments lourds. Elle a montré que son taux est optimal à une énergie des protons incidents de l'ordre de 1 GeV : l'interaction d'un proton et d'un noyau de plomb produit alors environ 25 neutrons.

La troisième série d'expériences, réalisée au GSI-Darmstadt par une large collaboration internationale, a permis de déterminer la nature et la quantité des noyaux résiduels lourds laissés par le processus de spallation. Cette mesure était indispensable pour savoir dans quelle proportion le processus s'accompagne de l'émission de produits radiotoxiques, ou dont l'effet peut être désastreux sur les matériaux de structure de la cible de spallation ou du réacteur.

Une autre information importante est la production éventuelle de gaz dans les matériaux de structure du réacteur. Des mesures de production de isotopes d'hydrogène et d'hélium par des neutrons et des protons d'énergie comprise entre 20 et 200 MeV, ont été réalisées à Louvain la Neuve, Groningen et Uppsala. Ce domaine d'énergie, où se combinent plusieurs mécanismes élémentaires, est médiocrement traité dans les codes, bien qu'il ait une importance pratique particulière pour les matériaux.

Ce programme s'est terminé avec la mesure de l'émission simultanée, par un neutron incident, de plusieurs neutrons. Dans les réacteurs hybrides, ces réactions jouent le rôle de multiplicateur de neutrons ; leurs probabilités doivent donc être bien connues pour valider les codes de simulation dans ce domaine d'énergie. Un dispositif a été mis au point pour ces mesures qui constituent un tour de force expérimental.

L'ensemble de ces résultats a été inclus dans la base de données Exfor et utilisé à la validation des données introduites (avec des incertitudes considérablement réduites) dans les codes ainsi que des modèles sur lesquels ces codes sont bâtis. Ceux-ci prédisent maintenant les valeurs numériques de toutes les grandeurs d'intérêt avec une précision meilleure que 20 %.

## 2.2. La capture et la fission

Les codes de calcul neutronique des cœurs de réacteurs font appel à des valeurs de sections efficaces de capture et de fission provenant de bases de données expérimentales. Pour évaluer les capacités de transmutation de nouveaux réacteurs ou valider l'utilisation de nouveaux combustibles, de nouvelles mesures de sections efficaces devaient enrichir ces bases de données, notamment pour les systèmes à neutrons rapides.

Les équipes du CNRS ont contribué à trois types de mesures : des mesures directes, des mesures indirectes évitant la manipulation de cibles trop radiotoxiques et des mesures « intégrales » (portant sur tout le domaine d'énergie balayé par les neutrons).

Mesures	Objectifs	Installations utilisées
$^{231}\text{Th}(n,f)$ , $^{231}\text{Pa}(n,f)$ et $^{233,234,236}\text{U}(n,f)$	Cycle du thorium	n-TOF (Cern)
$^{237}\text{Np}(n,f)$ , $^{239,240}\text{Pu}(n,f)$ , $^{241,242,243}\text{Am}(n,f)$ et $^{244,245}\text{Cm}(n,f)$	Transmutation des actinides mineurs	n-TOF (Cern)
$^{242,243,244}\text{Cm}(n,f)$ par réaction de transfert et $^{243}\text{Am}(n,f)$	Transmutation des actinides mineurs	Tandem (Orsay) Van de Graaff (Bordeaux)
$^{207,208}\text{Pb}(n,2n)$ , $^{208}\text{Pb}(n,3n)$ , $^{206,207,208}\text{Pb}(n,n')$ , $^{232}\text{Th}(n,xn)$ et $^{233}\text{U}(n,2n)$	ADS et cycle du thorium	Geel (Louvain) n-TOF (Cern)
Rapport capture/fission pour $^{233}\text{U}$ dans la région des résonances ( $E < \text{keV}$ )	Cycle du thorium	Plateforme Peren (Grenoble)
Sections efficaces de diffusion élastique des neutrons ( $E < 0.5 \text{ MeV}$ ) pour $^{12}\text{C}$ , $^{19}\text{F}$ et $^7\text{Li}$	Réacteur à sels fondus (RSF)	Plateforme Peren (Grenoble)

L'installation n-ToF au Cern s'est révélée particulièrement bien adaptée aux mesures directes de probabilité de fission et de capture sur des noyaux de la filière thorium ou concernant les réacteurs hybrides (tableau I.2). Ces mesures seront complétées à Geel (où l'énergie des neutrons est comprise entre 0 et 3 MeV) et à Bordeaux (où l'énergie des neutrons peut être choisie entre 0 et 10 MeV) sur des cibles d'américium 241 et 243, l'actinide mineur le plus important du point de vue de la transmutation.

Une méthode indirecte de mesure des sections efficaces de noyaux beaucoup trop radiotoxiques pour être utilisés comme cibles a été mise au point et validée.

Tableau I.2 : Mesures pour la transmutation et les réacteurs innovants.

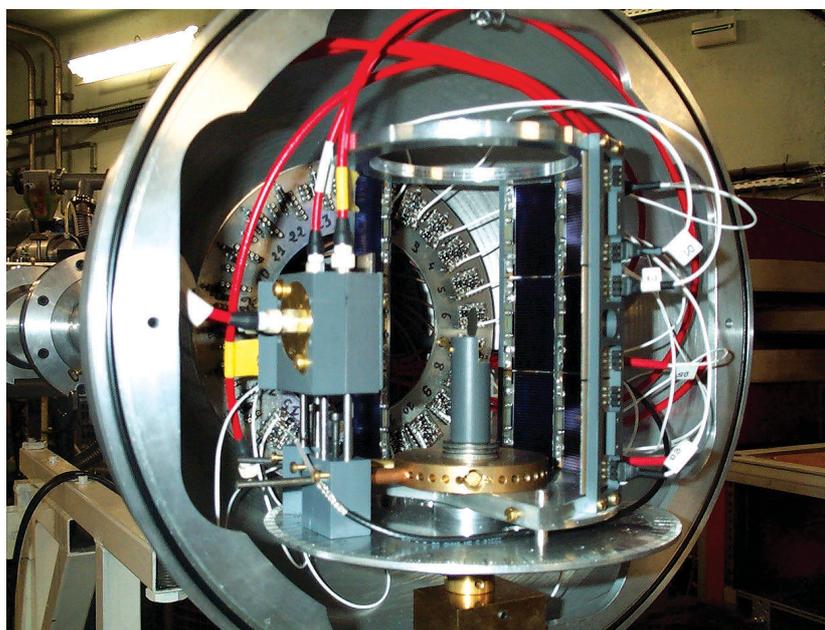
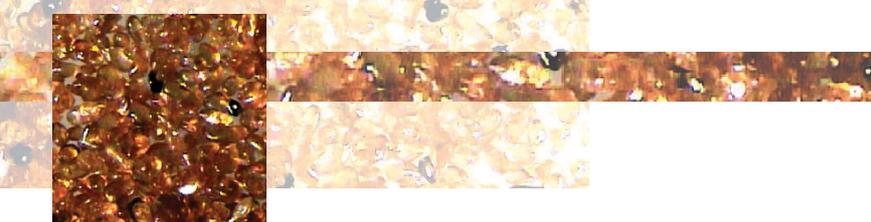


Figure 1.4 : Dispositif expérimental pour la mesure des sections efficaces d'actinides au tandem d'Orsay. © CNRS

D'abord utilisée sur le protactinium, qui joue un rôle clé dans le cycle du thorium, elle est actuellement appliquée (figure 1.4) à plusieurs isotopes très radioactifs de l'américium et du curium. Ces mesures, qui complètent les données déjà acquises sur ces noyaux par irradiation en réacteur, sont essentielles aux calculs des capacités de transmutation de cœurs fortement chargés en actinides mineurs.

Des spectromètres à ralentissement de neutrons, au Cern et à Grenoble (figure 1.5), ont été utilisés pour mesurer, en fonction de l'énergie incidente des neutrons, les sections efficaces de diffusion de modérateurs ainsi que celles de capture de certains produits de fission à vie longue. Ces mesures pourraient être d'une grande importance dans le cadre d'une transmutation éventuelle des produits de fission à vie longue.

### 2.3. Conclusion

L'acquisition de données nucléaires de base est un domaine où le CNRS a pu utiliser toutes les compétences de ses expérimentateurs. Des résultats impressionnants ont été obtenus à Saturne (production de neutrons de 0 à 2 GeV), au GSI-Darmstadt (production de produits de spallation) et au Cern (capture et fission sur des actinides). Des données nouvelles, portant sur des actinides mineurs et sur la production d'hydrogène et d'hélium, ont aussi été obtenues sur des accélérateurs plus modestes.

## 3. Les systèmes et scénarios

La production nucléaire française d'électricité repose sur le combustible uranium 235 (0.7 % de l'uranium naturel) d'une filière qui produit beaucoup plus de

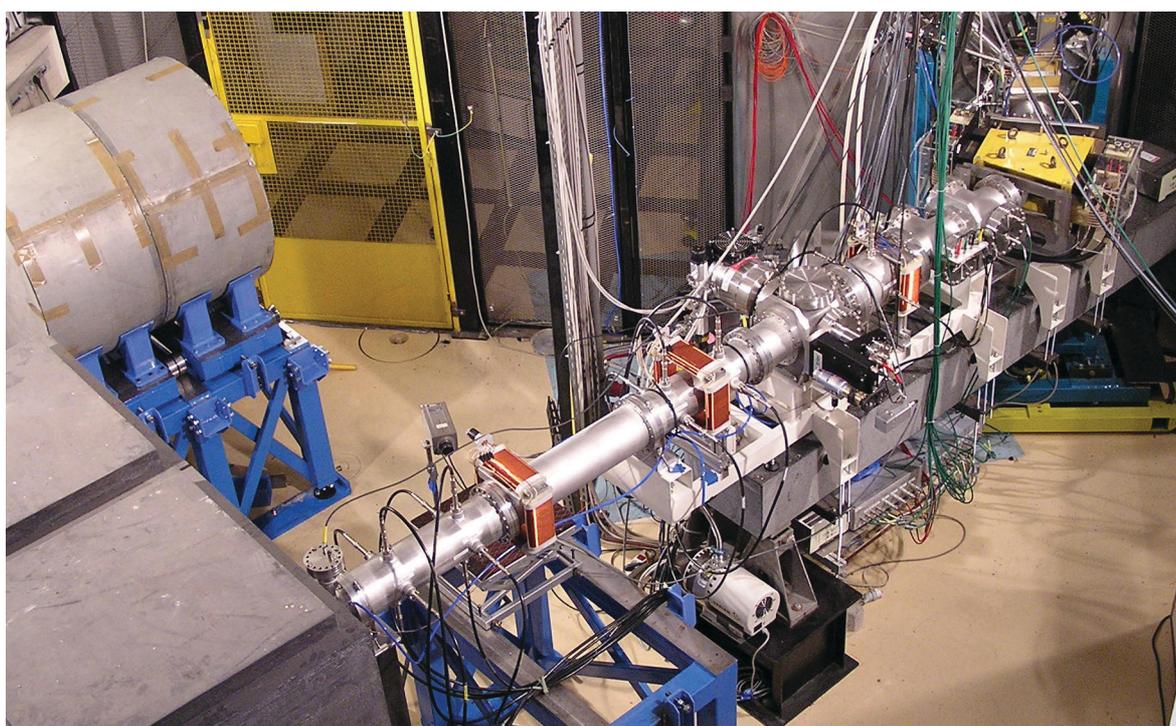
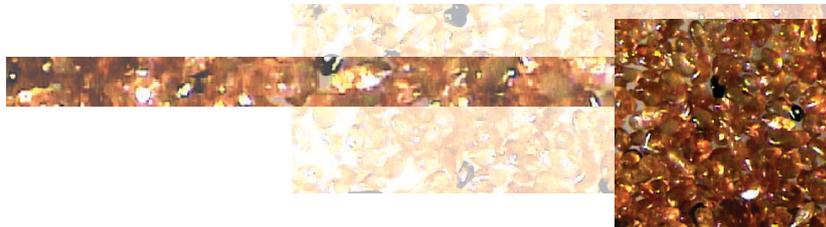


Figure 1.5 : Plate-forme de mesure de sections efficaces pour les systèmes du futur. © CNRS



corps radiotoxiques qu'elle n'est aujourd'hui capable d'en transmuter. La nécessité de gérer ces déchets et la rareté de la ressource sont deux enjeux du développement de l'énergie nucléaire.

Or, il est possible d'utiliser comme sources de combustible les deux noyaux fertiles  $^{232}\text{Th}$  et  $^{238}\text{U}$ , dont l'abondance sur terre permettrait de couvrir les besoins en énergie sur le long terme, à condition de mettre en œuvre des réacteurs intrinsèquement sûrs et surgénérateurs, c'est-à-dire produisant au moins autant de matière fissile qu'ils en consomment et un minimum de déchets à vie longue. La filière Th-U3 (Th- $^{233}\text{U}$ ), rapide ou thermique, figure parmi les filières surgénératrices envisagées par le forum international Génération IV pour répondre à ces critères ; elle peut être associée à un combustible liquide, sous forme de sels fondus (cf. 3.2.).

On voit donc que différentes filières nucléaires sont envisagées pour le futur, aussi bien pour la production d'énergie que pour l'incinération de déchets. Les critères permettant de les comparer sont notamment la quantité de déchets produits, l'inventaire des matières nucléaires introduites et produites tout au long du cycle et les flux de matière dans les différentes composantes du cycle du combustible. L'étude d'un scénario global demande une étude préalable de la neutronique des réacteurs en jeu et concerne principalement les aspects de sûreté (coefficients de température, de vide, transitoires, ...) et d'évolution dans le temps de la composition chimique et isotopique du combustible.

Outre ses études expérimentales sur les systèmes hybrides pour la transmutation (§ 1.), le CNRS a mené des études théoriques sur l'ensemble des filières innovantes pour la production d'électricité, notamment celles à sels fondus, en s'appuyant principalement sur le code stochastique MCNP de transport de neutrons. Ce code a été inclus dans des programmes informatiques, de plus en plus complets, d'évolution de la composition du combustible et de la réactivité du cœur.

### 3.1. Les systèmes hybrides pour la transmutation

Une première comparaison, portant sur les systèmes hybrides appliqués aux filières *rapides* U-Pu et Th-U3, a clairement montré l'intérêt de cette dernière en termes de production d'actinides mineurs (dont la radiotoxicité après 10 000 ans est plus faible d'un facteur 50).

Les caractéristiques d'un réacteur de démonstration piloté par un accélérateur ont donc été approfondies.

Dans le cadre du projet européen PDS-XADS, le concept de réacteur hybride à caloporteur gaz, avancé par Framatome-ANP, a été étudié : bilan neutronique, forme et dimensions du cœur, représentativité du démonstrateur pour un incinérateur, etc. Une étude sur l'optimisation du couplage entre le cœur refroidi au gaz et sa source de spallation a mis en évidence l'intérêt de diminuer la taille de la cible. Divers aspects des possibilités de transmutation des actinides mineurs ont été étudiés, en particulier la variation sur un cycle de la réactivité d'un cœur dont le combustible est chargé en actinides mineurs. On a pu vérifier que le réacteur est gérable, qu'on sait maintenir sa réactivité constante et surtout que la transmutation des actinides mineurs peut y être réalisée.

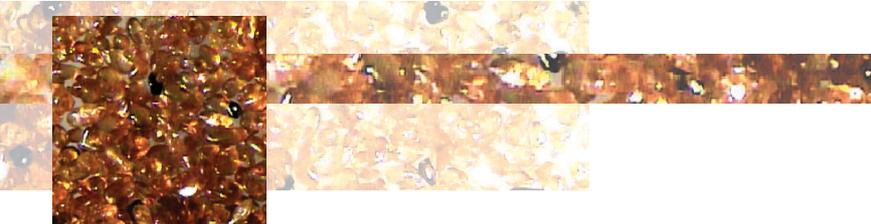
### 3.2. Les filières à sels fondus

La filière Th-U3 est étudiée dans de nombreux pays (France, Inde, USA, etc). Brûlant l'uranium 233, elle produit de 10 à 100 fois moins d'actinides mineurs que la filière rapide U-Pu ; les sections efficaces des neutrons thermiques sont d'ailleurs telles qu'elle demande de 3 à 10 fois moins de combustible au démarrage du réacteur, ce qui confère une grande flexibilité à son déploiement.

Dans un réacteur à sels fondus (RSF) de cette filière, des mélanges de fluorures (lithium, sodium, potassium, ...) circulent dans un cœur de graphite qui thermalise les neutrons, puis dans des échangeurs de chaleur. Ces fluorures, choisis parce qu'ils sont stables chimiquement et peu hygroscopiques, sont de très bons caloporteurs, insensibles aux rayonnements et tolèrent des températures supérieures à 1 000 °C. Ils offrent donc une grande souplesse d'utilisation.

Le fonctionnement, avec tous les combustibles fissiles ( $^{235}\text{U}$ , Pu,  $^{233}\text{U}$ ) associés à l'élément fertile  $^{238}\text{U}$ , d'un prototype de 8 MWth d'un tel réacteur a été obtenu pendant 5 ans à Oak Ridge (Molten salt reactor experiment ou MSRE), démontrant la faisabilité de la filière. En 1972, les Etats-Unis ont écarté, pour leur futur surgénérateur, un projet industriel de 1 GWel (Molten salt breeder reactor ou MSBR) comportant, en ligne avec le réacteur, une unité de retraitement chimique capable d'extraire en 10 jours le protactinium et les produits de fission produits au sein des 165 tonnes de sels fondus. Cette filière n'en continue pas moins d'être étudiée et a été retenue par Generation IV.

Étant donnée la bonne solubilité des actinides dans les sels fondus, des réacteurs de ce type pourraient fonctionner avec tous les combustibles. Comme ils permettent de s'affranchir des problèmes difficiles liés à la



fabrication des combustibles solides envisagés pour les réacteurs dédiés à la transmutation, ils sont aussi considérés pour l'incinération des actinides mineurs. Ils fournissent également un moyen de recycler leurs propres produits de fission (PF) à vie moyenne ou longue, simplifiant ainsi grandement le problème du stockage des déchets.

### 3.2.1. La physique du cœur

Une simulation complète, couplant un code de neutronique et un code de thermohydraulique, a éclairé la neutronique du prototype de l'expérience MSRE. Les valeurs expérimentales du dépôt d'énergie dans le réacteur et du profil de température associé ont été retrouvées. La fraction de neutrons retardés perdus pour le pilotage du réacteur, à cause de la circulation du sel, a été évaluée à 1/3. Les transitoires correspondant à la mise en route et à l'arrêt des pompes de circulation ont été reproduits. L'excellente stabilité du réacteur a pu être attribuée à la forte probabilité de fuite de neutrons hors du cœur.

Puis les études sur le projet MSBR ont montré que son concept n'est pas intrinsèquement sûr : le coefficient global de contre-réaction thermique peut devenir positif dans certaines conditions. De plus, la faisabilité du retraitement chimique prévu en ligne n'est pas acquise.

Des conditions moins sévères et plus sûres de fonctionnement ont donc été recherchées, dans lesquelles le cœur serait seulement isogénérateur (autant de combustible produit que consommé) et le coefficient de contre-réaction thermique toujours négatif ; le retraitement en ligne se limiterait alors à extraire du sel les PF gazeux et les seuls métaux nobles, le reste du retraitement étant réalisé dans une unité disjointe du réacteur. D'ores et déjà, quelques configurations ont été approfondies. En particulier, dans certaines conditions, il devient possible de se passer du retraitement chimique, qui ne conditionnerait donc plus l'avenir de la filière. Un grand champ d'études s'ouvre donc autour des réacteurs à sels fondus.

### 3.2.2. Le contrôle et le retraitement du sel

La faisabilité scientifique d'un réacteur à sels fondus ne peut être démontrée que par une synergie étroite entre physique nucléaire, thermohydraulique, chimie des sels fondus et science des matériaux. D'où l'importance d'un programme concerté de recherche (PCR) entre différents départements du CNRS.

En fonctionnement, le sel du réacteur se charge progressivement de produits de fission (PF) et en actinides mineurs. La probabilité de capture de neutrons thermiques par certains de ces éléments est telle qu'il faut les extraire au plus vite du sel. Le traitement minimum de celui-ci comporte 3 étapes essentielles : l'extraction continue des PF gazeux et métalliques, l'extraction sélective de l'uranium à remettre en cœur pour maintenir la valeur de la réactivité et l'extraction des PF solubles par un traitement chimique du sel.

Les calculs ont montré que l'extraction, en 6 mois, des PF solubles permet d'atteindre l'isogénération du réacteur, que l'extraction des actinides a peu d'influence sur la réactivité et qu'il est intéressant de minimiser la teneur du sel fondu en  $\text{ThF}_4$ .

Les gaz rares (xénon et krypton) peuvent être rapidement retirés par un bullage à l'hélium, qui élimine aussi quelques métaux. Cette extraction doit être réalisée en ligne, en contrôlant la teneur du sel en combustible et ses propriétés d'oxydo-réduction, certains éléments du sel pouvant changer de phase selon ces propriétés. C'est pourquoi la thermodynamique, la physico-chimie et le contrôle des sels sont aussi étudiés. Le reste du traitement a pour objectif d'extraire les lanthanides et de laisser dans le sel fondu les actinides mineurs ; il relève de la pyrochimie des fluorures en solution. Les étapes envisagées pour le retraitement hors ligne sont dans l'ordre : la fluoration du sel (retirer l'uranium, le neptunium et le tellure), une première réduction (retirer les autres actinides) et une électroréduction (retirer les différents lanthanides). Les opérations inverses permettront éventuellement de réintroduire dans le sel les éléments dont la présence est nécessaire ou souhaitée, par exemple pour leur transmutation.

Compte tenu de la toxicité chimique du béryllium, le sel fondu  $\text{LiF-BeF}_2$  utilisé dans le MSRE n'a pas été retenu dans les nouveaux concepts de RSF. On recherche donc la composition d'un nouveau sel fondu, convenant du point de vue neutronique et qui réponde à plusieurs critères chimiques (faible température de fusion, faible fluoroacidité, grand domaine d'électroactivité) et physiques (faible capture neutronique).

Sous irradiation neutronique, le graphite gonfle et se fragilise. Il doit donc être remplacé périodiquement. Par ailleurs, des réactions chimiques se produisent entre le graphite et l'uranium en présence de petites quantités d'oxydes. La possibilité de recouvrir le graphite



d'une couche protectrice, voire de le remplacer par un autre composé, tel que le carbure de zirconium ou de bore, est envisagée.

L'élément de structure principal, qui doit être compatible avec les sels fondus du point de vue de la corrosion et de la tenue mécanique, est un alliage à base nickel contenant du chrome. Des alliages Ni-W-Cr, à teneur variable en Cr, sont synthétisés dans le cadre du PCR et leur corrosion est étudiée en milieu fluorure fondu à haute température.

### 3.2.3. Les systèmes et scénarios de déploiement

Toute filière régénératrice Th-U3 demande une première charge de matière fissile qui peut être l'uranium 233, l'uranium 235 ou le plutonium. Les calculs ont montré que l'utilisation des deux derniers accroissait notablement la quantité d'actinides mineurs dans le cœur et faisait perdre un des intérêts du thorium. La possibilité de produire, dans les autres filières, l'uranium 233 nécessaire au démarrage des réacteurs fait l'objet de deux thèses en collaboration avec EDF. Ce travail s'appuie sur le code de simulation Mure (MCNP utility for reactor evolution) qui permet de traiter des géométries de cœur très variées. Les premiers résultats montrent qu'il serait possible, en irradiant des aiguilles d'oxyde de thorium, d'obtenir 130 kg d'U3 par an dans un REP et 300 kg dans un RNR à métal liquide de même puissance. La possibilité d'employer directement l'unité de retraitement chimique proche du réacteur pour introduire les combustibles (fissile et fertile dans la bonne proportion) est un atout supplémentaire de cette filière.

### 3.3. Conclusion

Une très forte collaboration entre physiciens et chimistes a pu être établie sur le thème des réacteurs à sels fondus, dont certains aspects (sûreté intrinsèque, souplesse de déploiement, faible inventaire en combustible, faible production de déchets radiotoxiques) sont particulièrement attrayants. Par ailleurs, les connaissances théoriques et expérimentales acquises seront également utiles dans les domaines de la pyrochimie et de la thermohydraulique.

Ces travaux du CNRS sur les réacteurs à sels fondus ont été réalisés, et continueront à l'être, dans le cadre de projets européens et du forum mondial Génération IV. Des utilisations beaucoup plus larges des sels fondus sont apparues, et sont étudiées dans ces réseaux, soit comme caloporteurs dans des boucles de transfert de

chaleur ou au lieu des métaux liquides dans les RNR, soit comme vecteurs de combustibles de réacteurs à sels fondus critiques ou sous-critiques, pouvant incinérer des déchets à vie longue présents actuellement dans le combustible usé des REP.

## 4. Séparation et physico-chimie en solution homogène

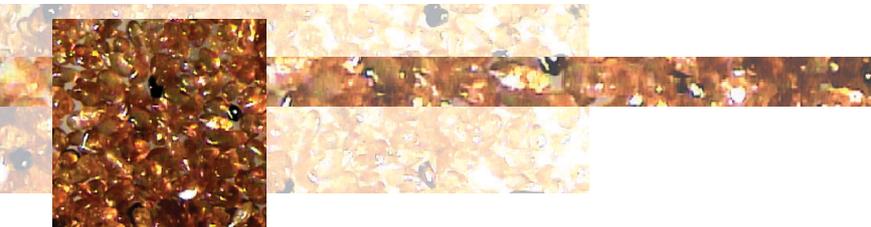
L'objectif principal des recherches a été d'approfondir la connaissance des aspects structuraux, cinétiques et thermodynamiques, et notamment des paramètres physico-chimiques (degré d'oxydation, structure des complexes et *environnement* en solution), des ions des actinides, lanthanides et autres radionucléides à vie longue (RNVL) lorsque ces derniers sont en solution dans l'eau, dans des solvants organiques ou dans des sels fondus. Les paramètres physico-chimiques gouvernent en effet la forme sous laquelle se trouvent les radionucléides en solution et permettent non seulement de comprendre, mais également de prédire leur comportement dans différents milieux. De telles connaissances sont fondamentales lorsqu'il s'agit par exemple :

- d'effectuer une séparation sélective en phase liquide entre actinides et lanthanides, l'efficacité de la séparation dépendant fortement de la charge électrique et de la nature des ligands portés par leurs ions,
- ou de comprendre la migration/rétention de ces éléments dans un milieu donné, leur capacité à s'associer aux molécules d'eau, à se lier aux ions hydroxydes du milieu et éventuellement à précipiter dépendant directement de la charge de leurs ions (ainsi, le technétium est-il beaucoup moins mobile au degré de valence IV qu'au degré de valence VII).

Les recherches effectuées au CNRS en collaboration avec des laboratoires du CEA se sont divisées en :

- travaux expérimentaux, eux-mêmes partagés entre synthèse et extraction d'une part, mesures et déterminations physico-chimiques d'autre part,
- travaux théoriques, eux-mêmes répartis entre chimie quantique et modélisation moléculaire associée à la mécanique statistique.

Ont été étudiées : la structure des solutés, la nature des liaisons chimiques formées dans les complexes entre les ions métalliques et leurs ligands, la thermodynamique



et la cinétique de formation/dissociation des complexes en solution diluée ou concentrée, et la modélisation des complexes, permettant de relier la réactivité des radionucléides à leur structure électronique.

Les données expérimentales recueillies (grandeurs et paramètres associés aux différents processus physiques) sont destinées à des bases de données en cours d'élaboration, y compris sur les sels fondus. Certaines de ces bases permettront, par exemple à l'aide d'un système expert, de prédire les propriétés de tout complexant ou extractant appartenant aux familles de molécules répertoriées et ainsi, de limiter de façon rationnelle la liste des extractants à synthétiser pour les processus de séparation.

#### 4.1. Les solutions de l'extraction hydrométallurgique

Les milieux hydro-organiques étant à la base de l'extraction liquide-liquide, il convient de préciser la spéciation des ions d'intérêt, tant dans la phase aqueuse que dans la phase organique.

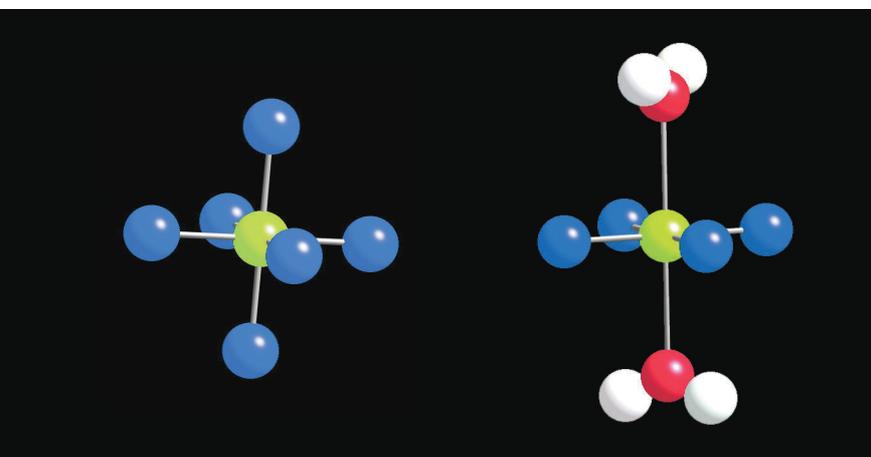


Figure 1.6 : Représentation de deux environnements de l'ion Tc(IV) en solution aqueuse : à gauche, l'ion  $[TcCl_6]^{2-}$  et à droite, le complexe neutre  $[TcCl_4(H_2O)_2]$

La maîtrise du processus exige une connaissance précise des cinétiques d'extraction (en raison des temps de séjour réduits dans les nouveaux extracteurs) et de complexation, ainsi que des coefficients de transport et des paramètres hydrodynamiques dans les cellules de séparation. Pendant des années, l'objectif a été de rechercher et synthétiser de nouveaux extractants spécifiques et d'en déterminer les constantes thermodynamiques. Cependant, d'autres paramètres, comme les solubilités ou les coûts des produits doivent aussi être pris en compte, ce qui a limité les possibilités d'application pratique.

Les propriétés en solution aqueuse des ions trivalents des actinides et lanthanides ayant déjà été très étudiées, les recherches ont essentiellement porté sur celles des ions tétra-, penta- et hexavalents des actinides, ainsi que sur celles des ions d'éléments remarquables comme le technétium (un produit de fission à vie longue). L'objectif de ces études fondamentales était de prédire les comportements de ces radionucléides en fonction de la concentration (polymérisation, précipitation, ...), afin d'imaginer et de dimensionner les procédés de séparation de l'industrie nucléaire.

La connaissance des propriétés des ions et la nature des espèces en solution a beaucoup progressé : le degré d'oxydation des ions métalliques étudiés, la structure des complexes qu'ils forment en solution et les réactions d'oxydoréduction et acido-basiques auxquelles ils participent ont été déterminés aux différentes concentrations.

Ainsi, la chimie du **technétium** en solution aqueuse, rendue très compliquée par les nombreux degrés d'oxydation possibles de cet élément, est-elle maintenant élucidée : les constantes de complexation dans différents milieux ont été déterminées et les structures correspondantes établies (nombre de ligands entourant l'ion métallique, polymérisation des espèces) (figure 1.6). Le **protactinium**, lié à la filière uranium-thorium et mal connu jusqu'à présent à cause de sa forte tendance à l'hydrolyse et de sa sorption sur toute surface solide, a fait l'objet de travaux approfondis, aussi bien à l'échelle pondérable (concentrations en Pa de l'ordre de  $10^{-4}$  M, domaine permettant l'utilisation de techniques d'analyse structurale), qu'à l'échelle impondérable (concentrations en Pa de l'ordre de  $10^{-10}$  M, qui est le domaine des concentrations environnementales). Les constantes d'hydrolyse de cet ion sont maintenant connues et son environnement structural en solution aqueuse est en cours de détermination par spectroscopie d'absorption X.

#### 4.2. Les sels et métaux fondus (haute température)

Comme en solution aqueuse, les problèmes de spéciation dans les sels et métaux fondus sont cruciaux. L'empirisme est réduit en modélisant ces milieux par dynamique moléculaire *ab initio*.

Les espèces solvatées des actinides, lanthanides et autres éléments radioactifs dans des milieux « sels fondus » à haute température, contenant des ions  $X^n$  (où X est un atome d'oxygène ou d'un halogène) ont été très activement étudiées. Il s'agit d'une part d'apprécier la faisabilité de nouveaux combustibles sous



forme de sels ou métaux fondus, et d'autre part d'explorer de nouveaux procédés de retraitement/séparation, plus compacts, générant moins d'effluents que le procédé hydrométallurgique industriel. L'évaluation de ces nouveaux procédés, en particulier de leur sélectivité, implique des études générales sur l'électrodéposition de métaux et/ou d'alliages sur une cathode (solide ou liquide), sur la précipitation fractionnée d'oxydes et sur l'extraction réductrice liquide-liquide. Il s'agit de consolider les concepts existants et d'explorer des options innovantes.

Les travaux dans ce domaine ont porté principalement sur :

- l'établissement des propriétés physiques des sels et des métaux et des relations entre le potentiel électrique appliqué et la concentration des ions halogénures du milieu, aux températures envisagées (500 -800 °C) pour les futurs procédés pyrométallurgiques de séparation,
- les cinétiques d'oxydoréduction et les schémas réactionnels,
- la thermodynamique des échanges entre les bains fondus salin et métallique,
- les mécanismes de déposition des actinides par réduction électrolytique en milieu igné.

Bien qu'identique à celui réalisé dans les milieux aqueux, le travail en milieux sels et métaux fondus est rendu beaucoup plus difficile par les propriétés particulières de ces milieux. Ainsi, les techniques expérimentales utilisées pour les études structurales expérimentales, lesquelles font appel à diverses spectroscopies (rayonnement X synchrotron, résonance magnétique nucléaire (RMN), etc), ont dû être adaptées aux hautes températures et aux milieux (sels et métaux fondus) souvent corrosifs, volatils et hygroscopiques. Par exemple, la nature des diverses espèces d'aluminium ( $\text{Al}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{AlF}_4^-$ ,  $\text{AlF}_6^{3-}$ ) présentes dans des bains fluorés, comme les fluoro-aluminates fondus ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) ou des systèmes binaires  $\text{LiF-AlF}_3$ , a pu être déterminée.

D'autres études électrochimiques et cinétiques, réalisées en collaboration avec le CEA, ont porté sur la séparation électrolytique sélective de l'américium (un actinide mineur des déchets) en milieu chlorure fondu. Elles ont abouti à séparer le néodyme (une terre rare simulant un ensemble des produits de fission) de l'américium, par une précipitation fractionnée du néodyme, suivie d'une extraction électrolytique de l'américium.

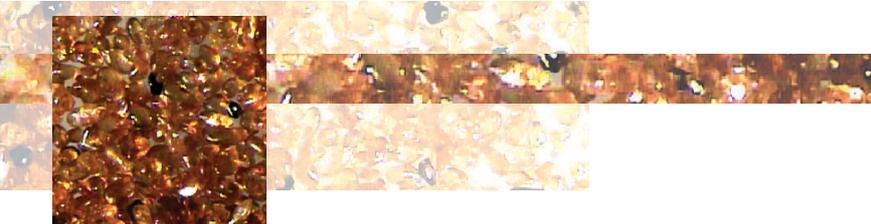
La physico-chimie des actinides et lanthanides dans les fluorures fondus a été particulièrement étudiée, en

collaboration avec des physiciens et en relation étroite avec les études de faisabilité d'un réacteur thermique à sels fondus (RSF) (§ 3.2) fondé sur le cycle thorium-uranium 233. Il était en effet nécessaire d'approfondir les connaissances sur des mélanges de composition ( $\text{LiF}$ ,  $\text{BeF}_2$ ,  $\text{ThF}_4$ ,  $\text{UF}_4$ ) très variée et de s'assurer de leur stabilité et de la faisabilité de l'extraction des produits de fission qui, sinon, empoisonneraient le réacteur. Ces études ont conduit à proposer un moyen de retraitement rapide : la précipitation sous forme d'oxydes des actinides, dont le thorium, puis leur récupération par re-dissolution hors réacteur. Cette précipitation s'obtient par introduction d'ions oxyde ( $\text{CaO}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ , etc.) sous forme solide dans le bain fondu. Les études électrochimiques en milieu fluorure ( $\text{LiF-NaF-KF}$ ) à 550 °C, réalisées avec le zirconium (un produit de fission relativement abondant dans les RSF), ont mis en évidence la possibilité de contrôler le potentiel dans les fluorures par les différentes espèces du zirconium aussi bien que la teneur en oxydes de ces sels fluorés, ce qui est important pour la précipitation des actinides contenus dans ce milieu. Les études structurales sur ces milieux, qui reposent pour l'essentiel sur des études RMN *in situ* à haute température des noyaux  $^{19}\text{F}$  et  $^7\text{Li}$ , ainsi que des études sur le thorium par d'autres techniques, ont permis de déterminer l'environnement des ions actinides.

Quels que soient les choix technologiques effectués dans l'avenir, les sels fondus fluorés peuvent fournir l'opportunité d'un retraitement préliminaire « intégré », sur le site même, des combustibles des réacteurs. Les arguments en faveur des sels fondus fluorés sont la large fenêtre de potentiel électrochimique accessible pour ces sels et la compacité des installations de retraitement qui leur seraient associées. Les technologies mises au point permettent de baliser le chemin qui pourrait mener vers un réacteur à sels fondus, en validant tout ou partie des technologies nécessaires, sans exiger de choix stratégique sur un tel réacteur.

#### 4.3. Les sels liquides à température ambiante

On a pu prédire que les sels liquides à température ambiante, ou liquides ioniques (RTIL, pour « Room Temperature Ionic Liquids »), pourraient conduire à de nouveaux procédés de séparation, s'appuyant sur les différents groupements fonctionnels portés par ces solvants et qui en feraient des extractants « verts », c'est-à-dire sans impact environnemental. Cette affirmation est à tempérer par diverses considérations :



- les RTIL sont des molécules essentiellement organiques, comprenant des hétéroatomes minéraux comme le phosphore, le soufre et le fluor, et rien ne garantit encore qu'il soit possible de les dégrader et les éliminer facilement en fin de cycle, alors que les solvants aqueux utilisés classiquement en hydrométallurgie, à base de carbone, hydrogène, oxygène et azote, sont eux-mêmes incinérables sans difficulté rédhibitoire ; quoi qu'il en soit, des procédés spécifiques sont recherchés pour les RTIL.

- leur tenue à l'irradiation et à la radiolyse est encore mal connue et reste à étudier.

Toutefois, ces milieux font apparaître des comportements électrochimiques nouveaux, du fait de l'absence d'eau (qui n'est pas garantie, car certains d'entre eux sont hygroscopiques) : ils sont électrochimiquement inertes, c'est-à-dire non réactifs dans la gamme des potentiels utilisée pour les éléments d'intérêt. Les ions actinides possèdent donc une chimie de coordination originale (pouvant éventuellement conduire à des méthodes de séparation efficaces). Des données fondamentales sur la solvatation de U(IV) et Th(IV) dans ces milieux ont été acquises par des méthodes spectroscopiques (optiques et rayonnement synchrotron) et électrochimiques. Plusieurs types de liquides ioniques, stables vis-à-vis de l'eau, ont été choisis pour ces études : tous sont constitués d'un cation organique et d'un anion minéral.

Des modélisations moléculaires effectuées récemment ont permis de visualiser l'extraction par les RTIL.

#### 4.4. Les milieux supercritiques

Depuis quelques années, de nombreux programmes de traitement des déchets par l'eau et le gaz carbonique supercritiques ont été développés.

Le CO<sub>2</sub> supercritique joue en effet le rôle de solvant organique « vert », dans des conditions d'emploi relativement douces (moins d'une centaine de degrés Celsius, quelques dizaines d'atmosphères). Son recyclage et sa radiolyse ne posent aucune difficulté. Il est peu agressif chimiquement et ne soulève guère de problèmes de corrosion. Toutefois, ses possibilités d'application au nucléaire sont limitées (c'est un solvant ionique très médiocre), même si des essais ont été faits avec des extractants spécifiques.

L'eau supercritique est également un excellent solvant, très efficace pour la dissolution de tous les résidus et déchets de l'industrie nucléaire, en particulier pour la dissolution oxydative en présence d'air ou d'oxygène.

Des recherches très actives sur ces milieux ont été menées. Les problèmes de corrosion par l'eau supercritique (haute température et haute pression) sont encore très loin d'être maîtrisés, mais plusieurs procédés expérimentaux commencent à donner des résultats satisfaisants. Enfin, des essais ont été effectués sur des mélanges eau-CO<sub>2</sub> supercritiques, moins agressifs que l'eau et meilleurs solvants que CO<sub>2</sub>.

La modélisation de l'extraction par l'eau supercritique a été développée, ce qui est tout à fait intéressant pour ces milieux mal connus expérimentalement, particulièrement au niveau microscopique.

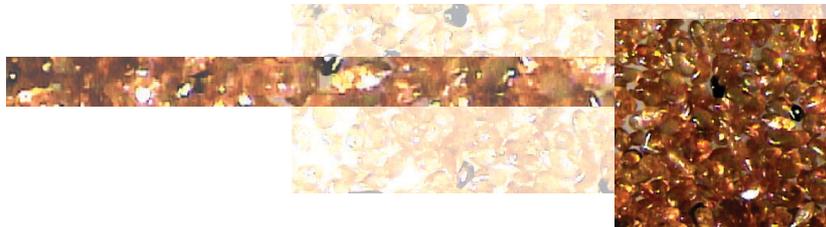
#### 4.5. La modélisation théorique

Les méthodes théoriques de simulation moléculaire ont permis de quantifier les fondements de l'extraction liquide-liquide pour la séparation, en support aux travaux expérimentaux. Plus récemment, la nécessité de coupler la modélisation moléculaire aux grands codes de génie chimique pour les procédés de retraitement a suscité de nouvelles collaborations, notamment entre GDR et avec des scientifiques ne travaillant pas sur l'aval du cycle.

##### 4.5.1. Chimie quantique

La chimie quantique fournit la structure électronique et les configurations spatiales des molécules isolées dans leur état fondamental. Elle donne également des informations très fiables sur l'évolution des structures de clusters (associations de quelques molécules) et de l'énergie de leurs états fondamentaux avec le nombre de molécules dans le cluster. En particulier, la compréhension de la liaison hydrogène et de son évolution avec la taille du cluster a beaucoup progressé.

Les méthodes de la chimie quantique ne présentent pas de difficultés particulières pour les éléments légers. Par contre, pour les éléments lourds, tels les lanthanides et surtout les actinides, des corrections relativistes doivent être appliquées. Les théoriciens du CNRS ont réalisé une avancée significative dans l'introduction de ces corrections dans les méthodes de « fonctionnelle de la densité », tant pour les molécules isolées que pour les clusters et les solides, ce qui a permis à la chimie quantique de devenir un outil fiable des radiochimistes. Les données expérimentales relatives à la spéciation, telles que la spectroscopie et les techniques de rayonnement X (EXAFS), ont validé ces approches.



#### 4.5.2. Modélisation moléculaire

Sur l'axe 1, la modélisation moléculaire a concerné essentiellement l'extraction liquide-liquide et dans une moindre mesure la pyrochimie.

En extraction liquide-liquide, la structure moléculaire des extractants et des solvants se prête bien à des simulations de modélisation moléculaire classique, les calculs de chimie quantique fournissant les potentiels nécessaires lorsqu'ils sont encore inconnus. La plupart des simulations ont été effectuées avec le logiciel Amber de dynamique moléculaire, qui est particulièrement adapté à la description d'architectures moléculaires et supramoléculaires.

L'extraction liquide-liquide s'obtient en mettant en contact une solution aqueuse et une solution organique. Cette dernière est un solvant contenant un extractant, parfois du type « cage », qui vient emprisonner l'atome ou la molécule d'intérêt (formation d'un complexe) et la fait passer dans la solution organique.

Les premiers essais ont été précisément consacrés à simuler la complexation sélective des ions césium et sodium par des calixarènes. Ces calculs sont intervenus d'une manière prédictive, précédant les premières déterminations expérimentales, ce qui constitue un grand succès. Des calculs du même type ont ensuite été effectués sur des cryptands et des éthers couronne (des « molécules-cage ») et l'expérience a validé à nouveau les sélectivités prédites.

Un apport important de la simulation a alors consisté à reproduire des interfaces liquide-liquide réalistes. Par exemple, ont été simulées les interfaces entre l'eau et plusieurs couples solvant-extractant (tels les couples dodécane-TBP et dodécane-diamides), ainsi que celles entre l'eau et le gaz carbonique supercritique et plus récemment l'eau et les liquides ioniques à température ambiante, associés à divers extractants. Dans nombre de cas, la simulation a précédé l'expérience ; elle constitue alors la seule voie précise et fiable d'investigation physico-chimique.

En pyrochimie, l'étude des interactions atomiques engendrant des structures quasi moléculaires nécessite

des simulations très précises. De telles simulations ne sont disponibles pour les éléments lourds que depuis très peu de temps.

#### 4.6. Conclusion

Ces travaux ont permis de mettre en relation les grandeurs thermodynamiques, les grandeurs structurales et la modélisation qui décrivent le comportement des actinides en solution (aqueuse, organique ou sel fondu). Ces recherches ont fourni une description rigoureuse des mécanismes d'extraction et établi la fiabilité des grandeurs thermodynamiques calculées. Bien qu'elles soient à caractère fondamental, ces résultats leur confèrent une généralité qui légitime leur intérêt pour toutes les techniques de séparation.

### 5. Le conditionnement spécifique

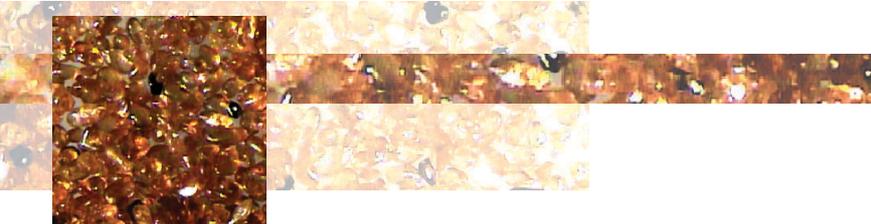
Les études ont concerné des actions spécifiques de recherche de matériaux pour le confinement des actinides mineurs (américium, curium et neptunium) et des produits de fission à vie longue (iode, césium et technétium), en raison de la difficulté à transmuter efficacement certains d'entre eux, comme le césium et l'iode (*tableau I.3*).

Des actions génériques transverses, applicables aux six radioéléments, ont également été menées pour évaluer les potentialités de ces matrices de confinement (utilisation d'outils de caractérisation, acquisition de données thermodynamiques sur solides et solutions, comportement sous irradiation externe, étude de la lixiviation et des gels d'interface, etc).

Ces recherches ont été coordonnées et menées par des laboratoires du CEA et du CNRS. Dès le début, des collaborations fortes ont été établies, qui ont essentiellement porté sur les matrices pour les actinides mineurs et pour l'iode, et sur les actions transverses à initier pour progresser dans les problématiques abordées. Elles ont conduit à des détachements de personnels CNRS dans les laboratoires du CEA à Marcoule, en milieu

Élément	I	Cs		Tc	Np	Am		Cm	
	<sup>129</sup> I	<sup>135</sup> Cs	<sup>137</sup> Cs	<sup>99</sup> Tc	<sup>237</sup> Np	<sup>241</sup> Am	<sup>243</sup> Am	<sup>244</sup> Cm	<sup>245</sup> Cm
Flux (Kg/an)	184	2 770		872	489	540		70	
Période (an)	1,57 10 <sup>7</sup>	2,3 10 <sup>6</sup>	30,3	2,1 10 <sup>5</sup>	2,14 10 <sup>6</sup>	432,7	7 370	18,1	8 500
Abondance (%)	80,7	14,1	42,2		100	63,2	36,63	91,29	6,25
Pth (W/g)		3,85 10 <sup>-7</sup>	0,417		2,08 10 <sup>-5</sup>	0,074		2,62	

Tableau I.3 : Flux (quantité produite par an) et caractéristiques des radionucléides à confiner, produits par un combustible de référence.



radioactif. Les équipes concernées ont tout naturellement intégré le réseau d'excellence Euratom Actinet (physico-chimie des actinides) du 6<sup>e</sup> PCRDT. Des collaborations ont aussi été mises en place pour traiter du conditionnement spécifique des autres produits de fission.

Afin de répondre au mieux aux demandes de la loi de 1991, les travaux ont été articulés en deux grandes étapes.

La première étape, dite de « faisabilité scientifique », a été franchie fin 2001. Elle consistait à élaborer et tester différentes matrices de confinement, afin d'opérer une première sélection. Il fallait démontrer, à l'échelle du laboratoire et en milieu non radioactif, l'insertion dans la matrice de 5 à 10 % en masse d'un « simulant » non radioactif du radionucléide à confiner. La durabilité chimique à long terme des matrices a été évaluée et leur stabilité sous auto-irradiation estimée en s'appuyant sur des examens d'analogues naturels, des expériences d'irradiations externes et des modélisations. Leurs conditions d'élaboration et de frittage, à transposer à l'échelle industrielle en milieu radioactif, ont également été prises en considération.

La seconde étape, dite de « faisabilité technique », engagée en 2002, a porté sur la sélection de matrices dégagée à l'issue de la première étape. Les sujets suivants ont été abordés :

- performances de confinement de ces matrices sous auto-irradiation, en utilisant des isotopes radioactifs à vie courte afin d'accélérer les éventuels processus de dégradation,
- sensibilité des propriétés des matrices à la pureté des radionucléides séparés à insérer et aux fluctuations du procédé d'élaboration,
- durabilité chimique des matrices à long terme,
- transposition des procédés d'élaboration à l'échelle industrielle.

### 5.1. Le conditionnement spécifique des actinides mineurs

Deux règles simples ont été énoncées par les chercheurs pour mener à bien ces recherches :

- prendre en compte les études conduites et les résultats obtenus au niveau européen et à l'étranger (essentiellement USA, Australie, Japon et Russie),
- n'avoir aucun *a priori* sur le type de matrice proposé, verre ou céramique, mais respecter les trois critères essentiels suivants :

1 - aptitude à incorporer des actinides mineurs trivalents et/ou tétravalents, mais aussi des poisons neutroniques ( $\text{Hf}^{4+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ) indispensables pour maîtriser le risque d'accident de criticité,

2 - durabilité chimique : vitesse de dissolution initiale en début d'altération égale ou inférieure à  $10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  (de deux ordres de grandeur plus faible que celle des matrices actuelles), en faisant un usage maximum des informations fournies par les analogues naturels que sont par exemple les apatites, monazites et zirconolites,

3 - capacité d'insertion supérieure ou égale à 10 % en masse d'actinides mineurs.

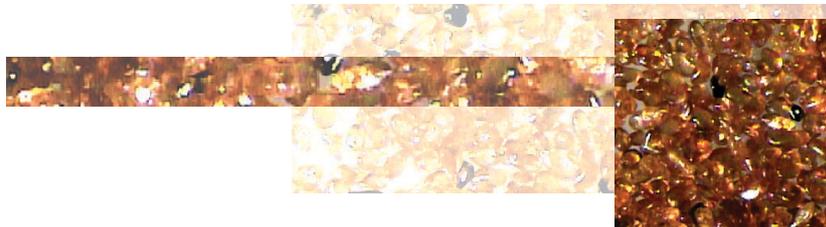
Le critère le plus limitant est la durabilité chimique, car s'il est facile à appréhender sur les matériaux inactifs, il nécessite pour le matériau réel la prise en compte des effets dus à la présence de l'actinide conditionné : dégâts d'irradiation, créations de défauts, amorphisation, génération d'hélium et effets radiolytiques.

Du fait de ces trois critères, certaines des matrices étudiées au début de ces travaux ont été abandonnées :

- les verres aluminosilicatés oxygénés ou azotés, dont la vitesse de dissolution initiale, bien qu'un peu inférieure à celles des verres industriels actuels, dépassait largement le seuil retenu,
- la vitrocéramique de zirconolite, dont les études ont montré que le simulant lanthanide se partage entre les deux phases, cristalline et vitreuse.

Par ailleurs, on disposait aussi d'une excellente céramique, le phosphate-diphosphate de thorium ( $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) ou PDT. Cependant, celle-ci ne dissolvait que des actinides tétravalents et quasiment pas les trivalents (moins de 0,5 %), les travaux ont été en partie réorientés (respect du premier critère) vers un composite monazite/PDT.

Au cours de l'étape de faisabilité scientifique, les actinides mineurs ont été systématiquement simulés par des lanthanides. En revanche, lors de la phase de faisabilité technique, il a été choisi de les représenter par le plutonium. Afin de limiter le temps nécessaire aux études des effets d'irradiation sur la durabilité chimique, le travail a essentiellement porté sur l'insertion de  $^{238}\text{Pu}$  (10 ou 20 % en masse, selon le cas), dont l'activité spécifique est plus élevée que celle de  $^{239}\text{Pu}$ . Cette étape a cependant été précédée par celle de



l'insertion de  $^{239}\text{Pu}$ , afin de tester, dans les conditions les plus accessibles, l'ensemble de la chaîne d'élaboration/frittage et de caractérisation primaire (diffraction de rayons X, microscopie à balayage, microsonde électronique), le travail avec  $^{239}\text{Pu}$  s'effectuant en boîte à gants alors que celui avec  $^{238}\text{Pu}$  nécessite une cellule blindée et des télémanipulateurs.

Ainsi, seules quatre céramiques ont permis d'atteindre les objectifs visés, c'est-à-dire satisfaire aux trois critères précédents. Ce sont :

- la britholite  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$ ,
- le phosphate-diphosphate de thorium (PDT)  $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ , sous la forme de son composite  $\text{LnPO}_4/\text{PDT}$  [Ln étant un lanthanide allant du lanthane (La) au gadolinium (Gd)],
- la solution solide monazite/brabantite  $\text{LaPO}_4/\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$ ,
- la zirconolite  $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ .

### 5.1.1. Synthèse et frittage

Les protocoles de synthèse de ces matrices sont similaires. Ils font appel à quatre étapes :

1. synthèse des précurseurs par voie sèche, voie humide ou procédés sol-gel ; ce protocole devant ensuite être mis en œuvre en milieu hautement radioactif, une attention toute particulière a été portée à l'élaboration de ces précurseurs (absence de phases secondaires, reproductibilité parfaite des voies de synthèse),
2. calcination des poudres à 1 400 °C pour la britholite, 1 250 °C pour la solution solide monazite/brabantite et la zirconolite et 950 °C pour le PDT, l'insertion éventuelle d'actinide se faisant au cours de cette étape, voire parfois de la première,
3. broyage puis pastillage de la poudre,
4. frittage naturel sous air à 1 475 °C pour la britholite, 1 250 °C pour le composite monazite/PDT, 1 450 °C pour la solution solide monazite/brabantite et 1 300-1 450°C pour la zirconolite.

#### 5.1.1.1. Résultats en inactif

##### La britholite

L'introduction d'actinides (An) tri ou tétravalents dans une structure apatitique comme celle de la britholite nécessite une substitution couplée de  $\text{An}^{(3+,4+)}-\text{Ca}^{2+}/(\text{SiO}_4)^{4-}-(\text{PO}_4)^{3-}$ , afin de respecter l'électroneutralité de la structure, ce qui ajoute une difficulté. Les données sur les analogues naturels ont permis

de sélectionner une britholite de référence, dont la formule est donnée plus haut. Pour satisfaire aux critères d'insertion, le domaine d'existence d'une britholite incorporant un actinide a été examiné. Les résultats ont montré que le thorium et l'uranium pouvaient être incorporés respectivement à hauteur de 20 et 8 % en masse, ce qui est cohérent avec les observations sur les britholites naturelles, qui contiennent systématiquement beaucoup plus de  $\text{ThO}_2$  que de  $\text{UO}_2$ . Des poisons neutroniques, sous forme d'ions comme  $\text{Hf}^{4+}$  et  $\text{Gd}^{3+}$ , sont également incorporables.

Après insertion, broyage et compaction, le frittage effectué sous air permet d'obtenir des frittés ayant une densité de l'ordre de 97 % de la densité théorique, ce qui garantit au solide à la fois une porosité minimum et une résistance maximum à la lixiviation. La dimension moyenne des grains est de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ . Un excès de  $\text{CaF}_2$  permet d'abaisser la température de frittage et de porter la densité du fritté à 99,5 % de la densité théorique.

##### La solution solide monazite/brabantite

La monazite, de formule générale  $\text{LnPO}_4$  où Ln est un lanthanide allant du lanthane (La) au gadolinium (Gd), et la brabantite, de formule  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$ , sont des phases minérales de même structure.

Il existe une solution solide continue monazite/brabantite qui permet l'insertion des actinides tri et tétravalents. Pour la synthétiser, la voie retenue, qui utilise l'hydrogénophosphate d'ammonium, est la seule qui conduit à des produits finaux exempts de phases secondaires. Elle permet d'obtenir des céramiques monophasées de composition complexe :  $\text{La}_{0,16}\text{Nd}_{0,02}\text{Gd}_{0,02}\text{Ca}_{0,4}\text{Th}_{0,32}\text{U}_{0,08}\text{PO}_4$ . L'insertion de poisons neutroniques ( $\text{Hf}^{4+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$ ) a également été validée.

L'insertion de  $\text{CeO}_2$ , simulant  $\text{PuO}_2$ , a montré que Ce est inséré uniquement sous forme trivalente dans la solution solide. Afin de préparer l'insertion de 10 % en masse de Pu, une solution solide de composition visée  $\text{La}_{0,732}\text{Ce}_{0,089}\text{Ca}_{0,089}\text{Th}_{0,089}\text{PO}_4$ , a été élaborée, la présence du thorium assurant que le plutonium tétravalent pourra y être inséré. Sa composition mesurée est si proche de la composition théorique que le procédé de synthèse peut être considéré comme validé. Après frittage, la taille des grains de la céramique (dont la densité atteint 95 % de la densité théorique) varie entre 3 et 10  $\mu\text{m}$ .



### *Le phosphate-diphosphate de thorium (PDT) et le composite monazite/PDT*

Lors de travaux antérieurs, relatifs à la chimie des phosphates d'actinides tétravalents, des composés de formule  $AnP_2O_7$  (où An est Th, U, Np ou Pu),  $An_2O(PO_4)_2$  (où An est Th, U ou  $^{237}Np$ ),  $U(UO_2)(PO_4)_2$  et  $Th_4(PO_4)_4P_2O_7$  (PDT) avaient été synthétisés et caractérisés. Parmi ces phases, et compte tenu de leurs propriétés physico-chimiques, le PDT est apparu comme la phase la plus intéressante (facilité d'insertion d'un actinide tétravalent, frittage, durabilité chimique) et l'étude de sa céramisation et des substitutions d'un actinide tétravalent au thorium a été approfondie. Par substitution au thorium, les solutions solides  $Th_{4-x}An_x(PO_4)_4P_2O_7$ , où An est U,  $^{237}Np$  ou  $^{239}Pu$ , ont été obtenues.

Comme la structure PDT n'est pas capable d'incorporer des quantités importantes d'actinides trivalents, l'étude des matériaux composites monazite/PDT a été privilégiée. Pour ceux-ci, deux voies d'élaboration ont été suivies, qui ont donné des résultats différents en termes de séparation des cations trivalents et tétravalents. La « voie sèche » (mélange de  $LaPO_4$  et de phosphate-hydrogénophosphate de thorium et d'uranium hydraté) conduit à une ségrégation totale des actinides tri ou tétravalents, tandis qu'en « voie humide » (précipitation des cations) une légère insertion de cations trivalents dans la phase PDT et de cations tétravalents dans la phase  $LaPO_4$  est observée. Après pastillage de la poudre, le frittage effectué à 1 250 °C conduit à des frittés de densité comprise entre 94 et 99 % de la densité théorique et à des tailles de grains comprises entre 10 et 20  $\mu m$ .

#### *La zirconolite*

Par le jeu de substitutions sur les sites Ca, Zr et Ti, la zirconolite  $CaZrTi_2O_7$  peut accepter l'insertion d'actinides tri ou tétravalents. La voie d'élaboration fait appel à la co-précipitation des alcoxydes d'Al, Ti et Zr et des nitrates de Ca et de lanthanides. Le séchage et la calcination conduisent à une phase quasiment pure et stable. Le frittage est effectué à l'air. Après pressage, les pastilles ont des densités de l'ordre de 97 % de la densité théorique. La faculté d'insertion de poisons neutroniques (Cd et Gd sur le site Ca et Hf sur le site Zr) a également été validée.

#### *5.1.1.2. Résultats en actif*

Pour des raisons de disponibilité des installations (figure I.7) d'Atalante (CEA Marcoule), seules deux

matrices ont pu faire l'objet d'études sur l'insertion du plutonium ( $^{239}Pu$  et  $^{238}Pu$ ) : la zirconolite et la solution solide monazite/brabantite.

Pour les deux autres, le réseau d'excellence européen Actinet met à la disposition de sa communauté, sur appels à propositions, les moyens chauds disponibles au CEA, à l'Institut des transuraniens et au Forschungszentrum de Karlsruhe en Allemagne, ainsi qu'au SCK-CEN de Mol en Belgique. Une première demande d'insertion de  $^{238}Pu$  dans le PDT et le composite monazite/PDT a été expertisée favorablement.



Fig. I.7 : Le laboratoire L6 à Atalante. © CEA

#### *La solution solide monazite/brabantite*

La solution solide insérant du  $^{239}Pu$  a été élaborée à partir du protocole optimisé en milieu non nucléaire. Après frittage, la densité de cette céramique atteint 96 % de la densité théorique. Son analyse par microscopie électronique à balayage a établi une composition extrêmement voisine de la composition attendue, mais elle a mis en évidence la présence de 0,5% de précipités localisés en surface, correspondant à une phase de phosphate de plutonium.

#### *La zirconolite*

La zirconolite, dopée en  $^{239}Pu$  puis en  $^{238}Pu$ , a été synthétisée selon le protocole défini ci-dessus, en utilisant des lanthanides comme simulants. Après frittage, la densité de la céramique est environ 95 % de la densité théorique. L'analyse spectroscopique confirme la présence de Pu au degré d'oxydation 4, validant ainsi le procédé d'insertion.

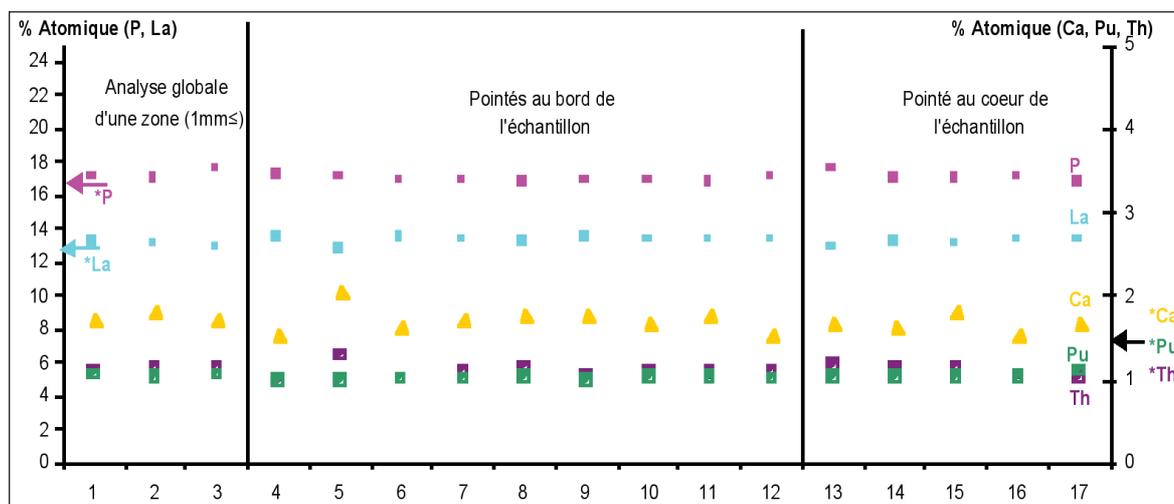
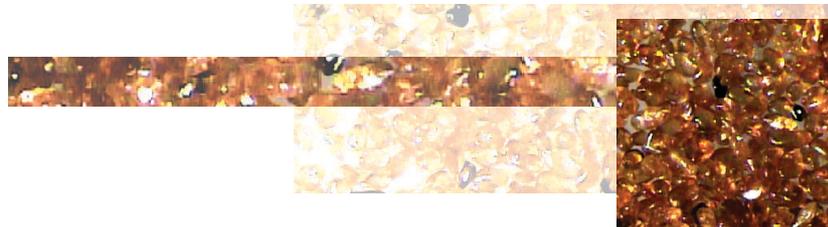


Fig. I.8 : Analyse au microscope électronique à balayage d'une céramique de composition  $La_{0,785}^{239}Pu_{0,061}Ca_{0,101}Th_{0,065}PO_4$   
© CNRS

### 5.1.2. Comportement à long terme

Le comportement à long terme d'une matrice de confinement étant le paramètre qui détermine l'inventaire des radionucléides libérés, son étude est capitale. Trois domaines importants ont été explorés : le comportement des matrices sous eau, sous irradiation et lorsque les deux situations se présentent simultanément.

#### 5.1.2.1. Comportement des matrices sous eau

La stabilité chimique des matrices sous eau a été d'abord étudiée avec des simulants pris parmi les lanthanides, puis en actif avec des actinides. Une action ayant pour but de rationaliser et uniformiser ce type d'étude a conduit à l'élaboration d'une méthode et d'un langage communs, qui ont donné une cohérence d'ensemble aux résultats obtenus et permis de meilleures comparaisons.

Deux vitesses d'altération ont été distinguées :

- la vitesse initiale d'altération  $V_0$ , mesurée dans les premiers instants de la mise en contact du matériau et de la solution, cette dernière étant fortement et rapidement renouvelée ; elle est la valeur maximale de la vitesse d'altération du matériau ; les effets de la température et du pH ont été examinés, ainsi que la présence d'anions ( $CO_3^{2-}$ , Cl) et les effets de phases néoformées à l'interface matrice/eau,

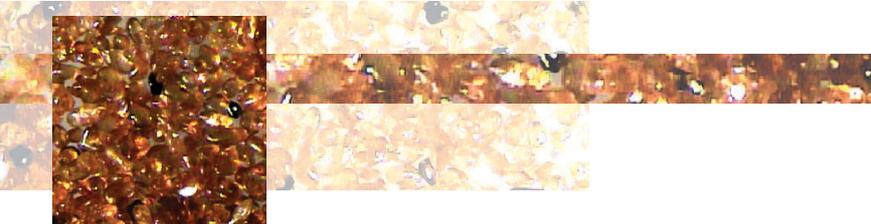
- la vitesse d'altération en condition de saturation  $V^*$ , mesurée sur un système fermé, dont la solution de lixiviation n'est pas renouvelée ; elle permet de s'approcher au plus près des conditions qui pourraient être celles d'un stockage.

### Britholite

Dans les conditions prévues du stockage (en particulier 90 °C et un pH de la solution supérieur à 5), les vitesses d'altération, mesurées à partir du relâchement du calcium (choisi comme traceur de l'altération), sont inférieures à  $10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ . En condition de saturation, on observe un ralentissement marqué de l'altération du matériau au cours du temps : après quelques dizaines de jours, la vitesse d'altération devient trop faible pour être mesurable et un composé très peu soluble (le rhabdophane) se forme à la surface. En très bon accord avec les données publiées sur des fluoroapatites naturelles, ces résultats confirment, pour la première fois, la similitude de comportement, vis-à-vis de la lixiviation, d'une matrice synthétique et de son analogue naturel.

### Composite monazite/PDT et PDT

Les influences respectives du pH, de la température, de la teneur en actinides, de la morphologie de l'échantillon et de la présence d'ions (tels que les phosphates, sulfates et chlorures) sur la vitesse d'altération ont été étudiées. La valeur de celle-ci est comprise entre  $10^{-5}$  et  $10^{-8} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ , même dans des milieux chimiquement très agressifs. L'extrapolation aux conditions du stockage conduit à une valeur de  $V_0$  comprise entre 5 et  $8 \cdot 10^{-6} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ . En conditions de saturation, on observe le même ralentissement de l'altération au cours du temps que pour la britholite ou la monazite, ralentissement dû à la présence de phases néoformées (phosphate-hydrogénophosphate de thorium hydraté avec les matrices contenant des actinides tétravalents, phase de type rhabdophane avec les matrices contenant des



actinides trivalents) à l'interface céramique/solution. En outre, les données obtenues avec des matériaux composites monazite/PDT montrent que la résistance du PDT à l'altération n'est pas dégradée lorsqu'il est associé à une monazite.

#### *Monazite/brabantite*

L'essentiel des données de lixiviation sur la monazite provient d'une étude réalisée sur des minéraux naturels. Les cristaux, âgés d'environ 500 millions d'années, ont subi des doses d'irradiation correspondant à environ  $7 \cdot 10^{19}$  désintégrations alpha/g. Les vitesses de dissolution ont été mesurées pour différentes températures et différents pH. La vitesse de dissolution est minimale à pH = 7, inférieure à  $5 \cdot 10^{-7}$  g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> à 70 °C, ce qui atteste de la très bonne durabilité chimique du matériau.

#### *Zirconolite*

Les vitesses initiales d'altération, déterminées à partir des concentrations en calcium (traceur de l'altération), sont très faibles, inférieures à  $10^{-2}$  g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> à 100 °C. Elles varient peu avec la température et le pH. Par ailleurs, après quelques heures, les vitesses diminuent ( $< 10^{-6}$  g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>) jusqu'à ne plus être mesurables, quelle que soit la température entre 50 et 200 °C. Ce comportement s'explique aussi par la formation d'une couche d'altération, constituée de zirconolite décalcifiée et hydratée, c'est-à-dire d'une pellicule d'hydroxydes métalliques peu solubles, qui protège le matériau sain et limite son altération.

#### *5.1.2.2. Comportement des matrices sous irradiation*

Pour évaluer les dégâts dus à l'irradiation des matrices (destruction de la structure cristalline, amorphisation, etc.), plusieurs voies ont été explorées : comparaison aux analogues naturels (britholite, monazite/brabantite, zirconolite), étude du comportement des céramiques inactives sous irradiation externe par faisceaux d'ions, ou du comportement du matériau réel, c'est-à-dire de matrices contenant des actinides (effets des dégâts d'irradiation obtenus par des actinides à courte durée de vie).

Dans ce dernier cas, les noyaux d'actinides donnent naissance, par désintégration alpha, à des noyaux fils et à des ions hélium qui créent des dommages dans la matrice à l'échelle atomique : quelques centaines de déplacements atomiques sont observés sur le trajet de l'ion hélium et plus d'un millier sur celui du noyau fils. Ces déplacements atomiques dégradent la structure

cristalline du matériau dans lequel ils créent des domaines amorphes. L'hélium généré peut également participer à l'endommagement du colis lui-même.

## **5.2. Les actions transverses**

### *5.2.1. Caractérisations structurales*

Le but essentiel de cette action était d'amener les chercheurs à appliquer les méthodes spectroscopiques les plus modernes (rayonnement X, RMN multinucléaire, RPE, micro-Raman) aux matériaux radioactifs.

Trois méthodes ont été particulièrement approfondies :

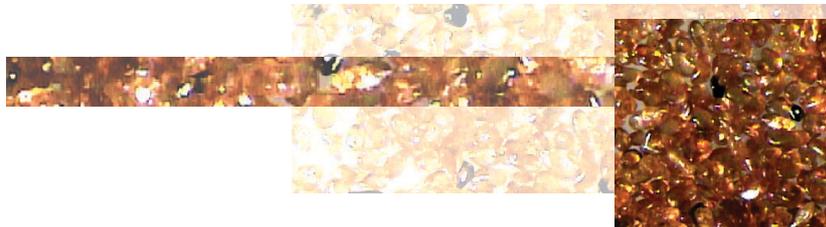
- Les applications du rayonnement synchrotron, en relation avec la construction de la ligne chaude Mars, qui sera implantée sur l'installation Soleil. La possibilité d'étudier des matériaux porteurs d'une activité élevée donnera des informations sur la tenue sous irradiation, la lixiviation d'échantillons dopés... en fonction de cette activité.

- La résonance magnétique nucléaire (RMN) qui donne des informations quantitatives (coordination, populations) sur les noyaux à spin non nul et est particulièrement bien adaptée à l'étude des milieux désordonnés diamagnétiques (verres, amorphes et gels) ou mal cristallisés.

Ces deux méthodes sont parfaitement complémentaires, mais la dernière est plus sélective vis-à-vis des éléments légers, alors que les techniques de rayonnement X conviennent mieux à l'examen des noyaux lourds. En particulier, la RMN est bien adaptée à l'étude des anions (O<sup>2-</sup>, F, Cl, etc.). Elle est en pleine évolution, grâce à des progrès technologiques constants (sensibilité et résolution augmentant avec le champ magnétique appliqué, sondes de plus en plus performantes), à des développements conceptuels (donnant accès à l'information structurale au-delà de la première sphère de coordination, RMN multidimensionnelle, etc) et aux avancées en traitement du signal.

- La troisième méthode est l'annihilation de positons, qui caractérise la structure électronique des matériaux à l'échelle atomique. Le positon, analogue de l'électron mais chargé positivement, est sensible aux variations locales du potentiel électrostatique dans un matériau ; la détection de son annihilation apporte une information originale sur le rôle des défauts lacunaires dans le matériau.

La technique développée pour l'étude du combustible UO<sub>2</sub> (cf. Axe 2, § 2.3) est transposable à l'étude des défauts d'irradiation dans les matrices performantes pour le stockage. La possibilité de transposer



ces expériences à des matrices de stockage des actinides mineurs et au combustible MOX ouvre une nouvelle perspective : celle de suivre in situ l'évolution des défauts d'auto-irradiation sur des échantillons faiblement dopés.

### 5.2.2. Lixiviation et gels

Deux objectifs ont motivé cette action : caractériser, aussi rigoureusement que possible, la durabilité d'une matrice et comprendre les mécanismes et la cinétique de son altération, grâce à la connaissance des produits secondaires formés (gels amorphes, stoechiométrie des phases mal cristallisées, ...).

Les études de durabilité chimique effectuées par les différents laboratoires ont été rationalisées : spécification des outils et des conditions d'essai (rapport surface/volume, température, pH, traceur utilisé pour mesurer l'altération, etc). Elles ont également permis de valider des résultats traçables et comparables.

Le développement de méthodes expérimentales et de concepts permettant de mieux appréhender les mécanismes mis en jeu lors de l'altération des verres et des matrices céramiques a été abordé. Afin de mieux interpréter les forts ralentissements de la vitesse d'altération, observés en conditions de saturation sur un grand nombre de matrices, deux domaines ont été plus particulièrement étudiés :

- les mécanismes de formation et d'évolution des gels,
- la précipitation/croissance des phases néoformées en fonction de la température, du pH, du rapport surface/volume, d'anions particuliers ...

### 5.2.3 Irradiations externes

Les moyens mis en jeu pour l'étude des 4 matrices confirmées ont été uniformisés. Deux types d'études ont été mis en œuvre : dopage aux ions hélium et irradiations externes des échantillons dopés, qui ont permis d'accéder aux coefficients de diffusion de l'hélium dans les différents matériaux.

**Zirconolite** : l'implantation d'ions hélium a fourni le coefficient de diffusion de l'hélium dans le domaine de température compris entre 300 et 830 °C ;  $D_0 = 5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ , ce qui correspond à une énergie d'activation de 1,05 eV.

**Britholite et PDT** : des irradiations externes ont été effectuées sur les matrices britholite (He) et PDT (He, ions lourds et rayonnement  $\gamma$ ) ; le coefficient de diffusion de l'hélium, mesuré dans la britholite, vaut  $10^{-18} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  à 100 °C.

### 5.2.4. Radiolyse aux interfaces

En situation de stockage, un aspect essentiel de la durabilité des matrices est évidemment leur comportement en présence d'eau *et* sous l'irradiation des radionucléides qu'elles renferment. La présence de radicaux libres dans l'eau peut avoir des conséquences importantes sur la tenue de l'interface solide-eau à long terme. On retrouvera les aspects fondamentaux de ce type d'étude dans la troisième partie (Axe 2, § 2.2).

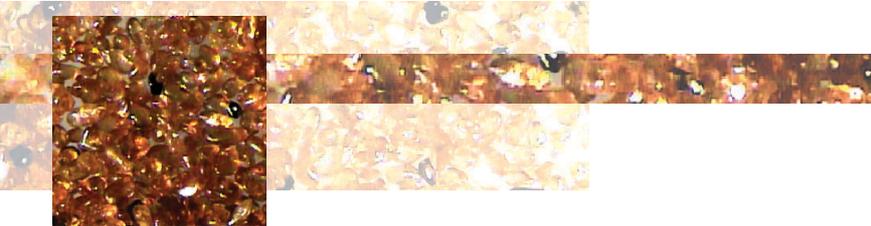
La radiolyse aux interfaces a été étudiée sur quelques matrices confirmées, la britholite posant des problèmes d'irradiation dans la configuration retenue. Les méthodes utilisées ont été uniformisées. Des travaux effectués, il ressort que le comportement sous irradiation, par des faisceaux d'ions  $\text{He}^{2+}$ , des matrices PDTU (composant de la matrice confirmée composite Monazite / PDT) et zirconolite diffère de celui qu'elles ont hors irradiation : on observe une accélération du relâchement, avec une dépendance par rapport à la fluence de l'irradiation qui paraît plus marquée pour le PDTU que pour la zirconolite. Dans le cas de la solution solide monazite/brabantite, des cibles plus denses permettront de retrouver des conditions d'irradiation identiques à celles subies par les autres matrices.

Ces études de radiolyse aux interfaces se poursuivent. Elles ont fourni l'occasion de développer des moyens originaux de caractérisation des interfaces solide/eau sous irradiation par un faisceau d' $\text{He}^{2+}$  (une méthode plus rapide et moins coûteuse que d'introduire des émetteurs alpha à vie courte dans l'échantillon en situation de lixiviation). Les relâchements observés montrent d'ores et déjà qu'il est indispensable de tenir compte du phénomène de radiolyse alpha. Le programme est maintenant d'identifier les espèces radicalaires formées (il n'existe pas de données fondamentales sur ce point), de déterminer les rendements radiolytiques et de caractériser les défauts créés à l'interface sous irradiation d'hélium, via la technique de caractérisation des défauts par annihilation de positons.

Ces résultats sont essentiels pour déterminer les flux d'irradiation interne, dus aux radionucléides à insérer dans ces matrices, au-dessous desquels ces effets pourront être négligeables.

## 5.3. Conclusion

Dans l'esprit de la loi de 1991 et des souhaits de la Commission nationale d'évaluation, le cahier des charges établi sur les matrices pour le conditionnement spécifique des actinides mineurs et de certains produits



de fission à vie longue était relativement contraignant, notamment sur les paramètres concernant le stockage des actinides tri et tétravalents et la vitesse initiale d'altération, qui devaient être plus petites, de deux ordres de grandeur, que celles des matrices actuelles. Ces objectifs ambitieux pouvaient justifier le concept de conditionnement spécifique, solution alternative à la voie de séparation/transmutation.

Ces études ont été étroitement coordonnées et menées par des laboratoires et une large communauté

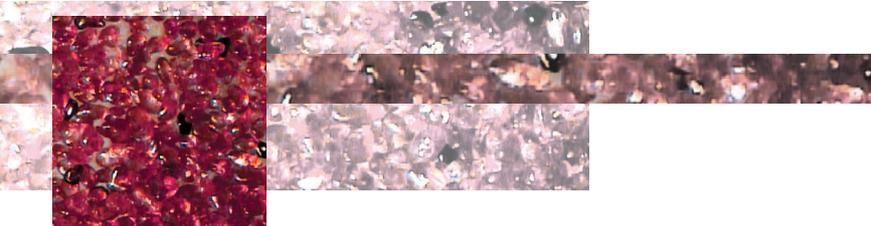
CNRS et CEA. La priorité attribuée aujourd'hui à la transmutation des actinides mineurs impose à cette communauté de limiter les études à la compréhension des propriétés de durabilité des matrices et au conditionnement spécifique à l'iode et au césium, produits de fission, très difficilement transmutables.





# Les recherches sur l'axe 2

<b>1. Les études liées au stockage géologique profond</b>	<b>37</b>
1.1 - Étude de l'état initial : propriétés de confinement et mécanismes de transfert	38
1.1.1 - Composition, origine et évolution de l'eau porale de l'argilite	
1.1.2 - Organisation des écoulements : mouvements lents au sein des formations calcaires et rôle d'écran de la couche d'argilite	
1.1.3 - Colmatage des calcaires encadrant l'argilite	
1.2 - Étude des perturbations dues au creusement d'ouvrages souterrains	39
1.2.1 - Mesure de la perméabilité de roches très imperméables	
1.2.2 - Propriétés mécaniques des roches d'après microéchantillons	
1.2.3 - L'observatoire interdisciplinaire de l'EDZ à Bure	
1.2.4 - Imagerie 3D de la fracturation induite de l'EDZ	
1.3 - Conclusion et perspectives post-2006	42
1.3.1 - Les données sur l'évolution de l'EDZ : analyse des observations à Tournemire et au Mont Terri	
1.3.2 - Étude de « l'amortissement » de fractures naturelles dans une formation argileuse	
1.3.3 - Étude en laboratoire d'échantillons de carottes prélevées en paroi endommagée	
1.3.4 - Utilisation d'un démonstrateur intégré sur le site de Meuse / Haute-Marne	
<b>2. Phénomènes physico-chimiques aux interfaces</b>	<b>44</b>
2.1 - Physico-chimie des transferts liquide-solide	44
2.1.1 - Les propriétés des surfaces solides	
2.1.2 - Les liaisons formées à l'interface liquide-solide	
2.1.3 - Les effets de la température	
2.1.4 - Conclusion	
2.2 - La radiolyse	47
2.3 - L'entreposage du combustible nucléaire utilisé	48
<b>3. Modélisation numérique de la migration des radionucléides</b>	<b>50</b>
3.1 - Couplages multidomains	51
3.1.1 - Simulation du comportement hydromécanique des milieux poreux fracturés	
3.1.2 - Simulation en champ lointain du site de stockage	
3.1.3 - Méthodes particulières	
3.1.4 - Exercice Couplex de qualification de code de simulation de transport/migration en milieu saturé	
3.1.5 - Évaluation d'erreur et adaptation du maillage pour uniformiser l'erreur	
3.2 - Couplages multiphénomènes	54
3.2.1 - Couplage d'un modèle de transport/hydrologie à un modèle de géochimie	
3.2.2 - Qualification de code géo-hydromécanique	
3.3 - Modélisation mathématique, changements d'échelle	56
3.3.1 - Changement d'échelle des sources de relâchement pour les calculs « champ lointain »	
3.3.2 - Modèles de transport/écoulement multicomposants à travers des milieux poreux fracturés	
3.3.3 - Calcul des paramètres hydrologiques effectifs dans diverses situations d'hétérogénéité	
3.4 - Estimation/prédiction	58
3.4.1 - Identification des paramètres	
3.4.2 - Analyse de sensibilité	
3.5 - Conclusion et perspectives à long terme	59



Pilotées par l'Andra, ces recherches qui contribuent à instruire le dossier de faisabilité d'un site de stockage des déchets MHAVAL en formation géologique profonde, ont impliqué, au CNRS, des disciplines très variées : sciences de la terre, chimie et mathématiques appliquées. Une part importante de la recherche en chimie concerne l'acquisition de connaissances sur la sorption des radionucléides sur les matériaux naturels et ouvrages du stockage, et aussi les conditions de leur migration. Le retour à la biosphère est retardé par l'ensemble des barrières, dont il revient en particulier aux chimistes et aux géologues d'évaluer l'efficacité, et aux spécialistes de simulation numérique d'apprécier les performances.

En collaboration avec l'Andra, le CNRS a fourni, à partir de 1994, des données d'évaluation des trois sites étudiés pour l'implantation d'un laboratoire souterrain. Cette évaluation reposait sur une caractérisation du milieu géologique, sur l'exploitation des forages et prélèvements et sur des propositions de modèles géologiques. Rapidement la géochimie s'est trouvée fortement impliquée dans ces recherches, notamment à travers l'analyse, la datation et l'étude de circulations éventuelles de fluides, dont la connaissance est indispensable pour évaluer le comportement d'un stockage. Le CNRS disposait déjà d'instruments performants (spectromètres de masse, microsondes, etc). Il en a développé d'autres, qui représentent de véritables percées scientifiques : datation des eaux par les isotopes du krypton, tomographie électrique, endoscopie sismique, etc. Il a rassemblé des chercheurs de géomécanique, de géophysique et de géochimie pour disposer des compétences indispensables à la compréhension des systèmes géologiques et de leur réactivité lorsqu'ils sont soumis à des perturbations. En prévision des travaux à mener sur le secteur de Meuse/Haute-Marne, les équipes de géosciences du CNRS ont testé leurs méthodes et leurs appareils dans le cadre de collaborations européennes, en particulier au Mont Terri (Suisse). Ils transfèrent maintenant ces acquis et préparent les premières expériences dans le laboratoire souterrain de Meuse/Haute Marne. Avec celles-ci, ils vont contribuer aux programmes mis en œuvre, interpréter les résultats importants qui seront acquis et répondre aux questions que les données obtenues dans le laboratoire souterrain de Bure ne manqueront pas de soulever.

Après 1998 et malgré l'abandon de la recherche d'un site en milieu granitique, des recherches génériques ont

été poursuivies sur ce milieu, essentiellement sur la caractérisation et la datation des épisodes de circulation des fluides qui ont pu affecter les granites hercyniens en France.

Les questions de la fixation, du relâchement et de la migration des radionucléides vers la biosphère s'adressent en premier lieu à la chimie. Des questions très difficiles, si l'on songe aux échelles d'espace et de temps mises en jeu, qui demandent de passer de l'échelle microscopique (comment un atome d'un radionucléide s'attache-t-il à une surface solide ou peut-il s'en écarter, quelle entité chimique constitue-t-il avec cette surface ?), à l'échelle macroscopique correspondant aux parcours des radionucléides sur des millénaires. Ces études concernent les colis de déchets vitrifiés, mais également les combustibles usés, dont le stockage souterrain ne doit pas être exclu des études (on a décrit, dans la première partie (Axe 1, § 5), les travaux sur le conditionnement spécifique des espèces radiochimiques isolées).

Les distances et surtout les durées à prendre en compte sont telles, à l'échelle des atomes radioactifs dont on souhaite éviter le retour dans la biosphère, qu'aucune expérience ne peut répondre seule aux questions posées. Heureusement, l'époque de l'énergie nucléaire est aussi celle des ordinateurs. C'est pourquoi le CNRS et l'Andra ont fait appel aux chercheurs des mathématiques appliquées : leurs simulations numériques sont seules susceptibles de fournir des prédictions à très long terme, si l'on fait preuve d'une extrême rigueur dans le choix des données numériques acquises par les chimistes et les géologues et des modèles les plus pertinents. En outre, les ordres de grandeur à franchir requièrent de parcourir le temps ou l'espace avec un pas si fin que les durées de calcul pourraient mettre en échec la puissance des ordinateurs si les mathématiciens ne savaient proposer les moyens de sortir de cette nouvelle difficulté... La fiabilité des modèles (physiques ou chimiques) utilisés ne serait rien sans l'efficacité des méthodes numériques auxquelles il est fait appel.

C'est donc un très large spectre de compétences que le CNRS a mobilisé sur le programme de recherches menées dans le cadre de l'axe 2. L'aide reçue de l'Andra, sous forme de financement de thèses ou de bourses post-doctorales a été bien davantage qu'un encouragement : elle a permis de consacrer à certains travaux,



rigoureusement choisis, le temps et la profondeur qu'ils méritaient ; elle a transformé les problèmes posés sur le site, au cours de sa reconnaissance, des forages puis du fonçage des puits, en véritables questions scientifiques. Elle a porté sur tous les thèmes de l'axe 2 : géosciences, chimie, simulations numériques. C'est un double investissement qui a été réalisé, par des échanges approfondis avec la communauté académique, et par la formation de jeunes chercheurs en contact avec un grand projet technologique.

## 1. Les études liées au stockage géologique profond

Les recherches pilotées par l'Andra ont pour objectif de démontrer la faisabilité et d'évaluer la sûreté d'un stockage de déchets MHAVAL en formation géologique profonde. Dans le cadre de partenariats, elles ont associé à l'Andra les communautés académiques du CNRS, des Universités et des Grandes Ecoles, regroupées dans le GDR FORPRO autour d'actions de recherche fondamentale.

1. développer des méthodes expérimentales innovantes et applicables en laboratoire souterrain.

Ainsi sont mises au point, par exemple, l'imagerie 3D des discontinuités en paroi de galerie sur quelques mètres d'épaisseur, ou de nouvelles méthodes de datation des eaux souterraines à l'aide des isotopes 81 et 85 du krypton. L'intérêt de telles méthodes ne se limite pas aux études développées pour le stockage des déchets radioactifs, elles sont aussi utiles à d'autres domaines de recherche très variés (prévision des éruptions volcaniques, évaluation des risques de rupture d'un barrage, datation de corps extra-terrestres, évaluation et protection des ressources en eau, etc).

2. accompagner chaque étape des travaux de l'Andra par une phase d'expérimentation.

Ainsi, lors du creusement des galeries du laboratoire souterrain de Meuse / Haute-Marne (figure II.1), des recherches ciblées seront développées sur l'initialisation, le développement, l'extension et l'imagerie de la zone endommagée (Excavation damaged zone, ou EDZ) ceinturant tout ouvrage (puits, galerie, forages) creusé au sein d'une formation géologique profonde naturellement

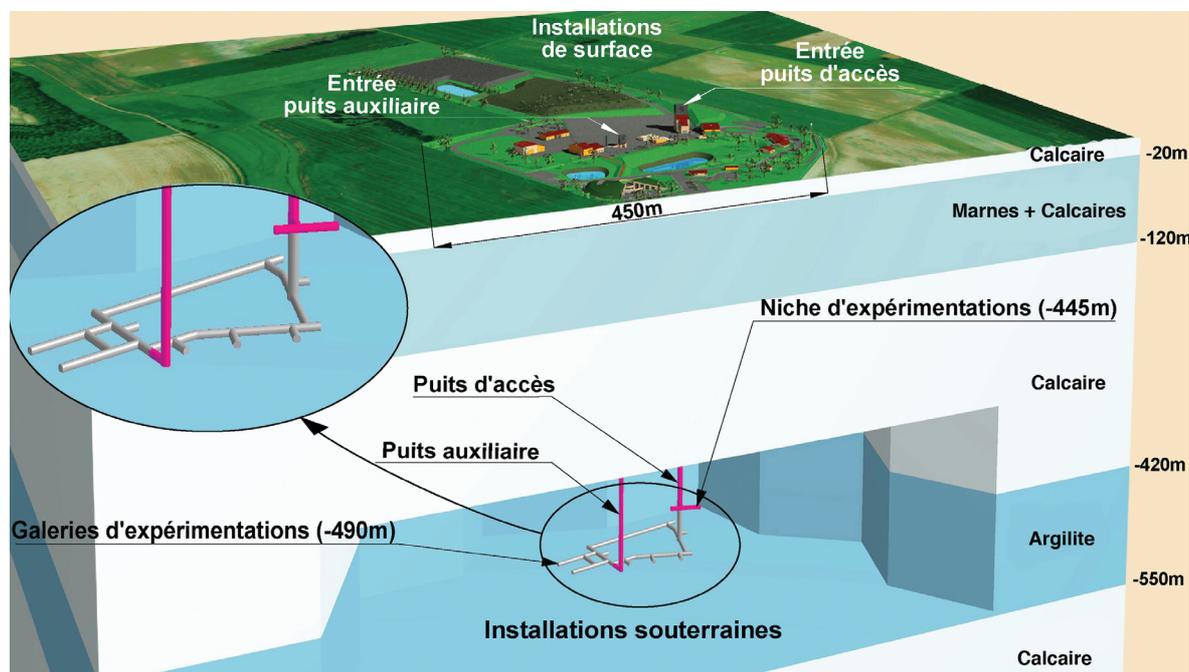


Figure II.1 : Implantation du laboratoire souterrain de recherche de Meuse / Haute-Marne et détail des galeries de recherche à -490 m au sein de la couche d'argilite (voir figure II.3). © Andra

Depuis la décision gouvernementale, prise en décembre 1998, d'implanter un laboratoire souterrain en domaine argileux, sur le site de Meuse / Haute-Marne à Bure, les travaux de ces équipes visent à évaluer les propriétés des formations géologiques en suivant deux approches complémentaires :

non fracturée (c'est le cas de la formation argileuse du Callovo-Oxfordien du site, au sein de laquelle aucune fracture susceptible de modifier les propriétés hydrauliques de la roche n'a été observée dans les forages de reconnaissance). En effet, l'excavation d'un ouvrage souterrain provoque, en paroi et à partir d'une certaine



profondeur, le développement de fissures et de fractures dont une partie est connectée et dont la densité diminue quand on s'éloigne de la paroi. En cas de non cicatrisation, cette EDZ, plus perméable que la roche non perturbée, est susceptible d'offrir aux eaux souterraines (vecteur potentiel du retour des radionucléides vers la surface et la biosphère) une voie préférentielle de cheminement, parallèle aux axes des galeries et des puits. Sa caractérisation et la modélisation de son évolution à long terme représentent des objectifs prioritaires pour les équipes du CNRS, des Universités et des Grandes Ecoles. L'étude interdisciplinaire d'un objet unique, la zone endommagée, a donc été mise au cœur du programme scientifique des équipes du CNRS, programme dont une partie est soutenue par le projet intégré européen Near Field Processes (NFPRO) du 6e PCRD. Les expérimentations réalisées dans ce cadre, depuis 2004, au laboratoire souterrain du Mont Terri (Jura suisse) (§ 1.2.4) sont actuellement en cours d'implantation dans celui de Meuse / Haute-Marne (§ 1.2.3).

## 1.1. Étude de l'état initial : propriétés de confinement et mécanismes de transfert

### 1.1.1. Composition, origine et évolution de l'eau porale de l'argilite

Dans les roches, y compris dans les formations les plus imperméables, de l'eau est présente dans les pores et les micropores à la limite des grains minéraux. Ainsi, l'argilite de Bure (l'argilite est une roche sédimentaire très imperméable, à grain très fin, formée au fond des océans ou des lacs, et riche en minéraux argileux associés à plus ou moins de quartz et de calcite) contient-elle de 6 à 8 % massiques d'eau. Cette eau, dite *porale* ou *interstitielle*, ne circule pas, mais peut faciliter le transfert d'éléments chimiques (entre autres, de radionucléides) hors de la couche argileuse hôte, par des mécanismes lents comme la diffusion. Dans le cas d'un site de stockage en milieu argileux profond, après la mise en place des colis de déchets et le remblayage et le scellement des galeries et des puits, l'eau porale de l'argilite va resaturer lentement les ouvrages du stockage (sur des durées de quelques dizaines d'années à la centaine de milliers d'années suivant l'ouvrage considéré) et pourra donc atteindre les colis et de les corroder (§ 1.3.3).

Pour estimer la tenue à long terme des colis de déchets et les modalités du transfert en solution des

éléments, il est donc essentiel de connaître la composition chimique, l'origine et l'évolution de l'eau porale de l'argilite, de même que les mécanismes de transfert des éléments en solution dans cette eau. La très faible teneur en eau et l'organisation au niveau poral de l'argilite rendent son extraction très difficile. Il faut en particulier veiller à ce que les techniques employées ne modifient pas sa composition chimique et isotopique.

Les équipes du CNRS ont relevé ce défi en mettant au point des protocoles d'extraction et des méthodes fiables d'analyses isotopiques (pour l'oxygène, l'hydrogène, le strontium, les gaz rares et le chlore) de l'eau porale de l'argilite de Bure. Ces analyses, dont une partie reste en cours, ont contribué :

- à définir l'origine et la composition de cette eau : il s'agit d'eau d'origine *météorique* (de l'eau de pluie infiltrée dans le sous-sol) ayant remplacé au cours des temps géologiques l'eau marine contemporaine du dépôt de l'argilite,

- et à préciser le mécanisme très lent (s'établissant en 10 millions d'années (Ma)) de transfert du chlore (représentatif des anions) par diffusion depuis l'argilite vers les calcaires sus-jacents.

### 1.1.2. Organisation des écoulements : mouvements lents au sein des formations calcaires et rôle d'écran de la couche d'argilite

Des analyses systématiques de géochimie élémentaire et isotopique (identification d'éléments majeurs et en trace, compositions isotopiques de O, H, S, Cl, Sr, He et gaz rares, et mise au point de la méthode sur le krypton) ont permis de caractériser et de dater les eaux actuellement présentes en très faible quantité dans les deux formations calcaires qui encadrent la couche d'argilite du site de Meuse / Haute-Marne (*figure II.2*). Ces eaux ont été échantillonnées par l'Andra (nombreux forages dans le secteur et sur le site du laboratoire et fonçage du puits principal d'accès) dans les rares niveaux poreux préservés dans ces calcaires en dépit de leur colmatage (§ 1.1.3).

Les données géochimiques démontrent l'absence de connexion entre les eaux des deux formations calcaires et donc le rôle d'écran imperméable joué par la couche d'argilite dans l'environnement du site. Elles suggèrent cependant des connexions possibles entre niveaux poreux à l'intérieur des calcaires oxfordiens sus-jacents à la couche d'argilite.

De plus, les analyses en  $^{36}\text{Cl}$  de certains échantillons ont fourni pour ces eaux des âges de l'ordre de 1 Ma,

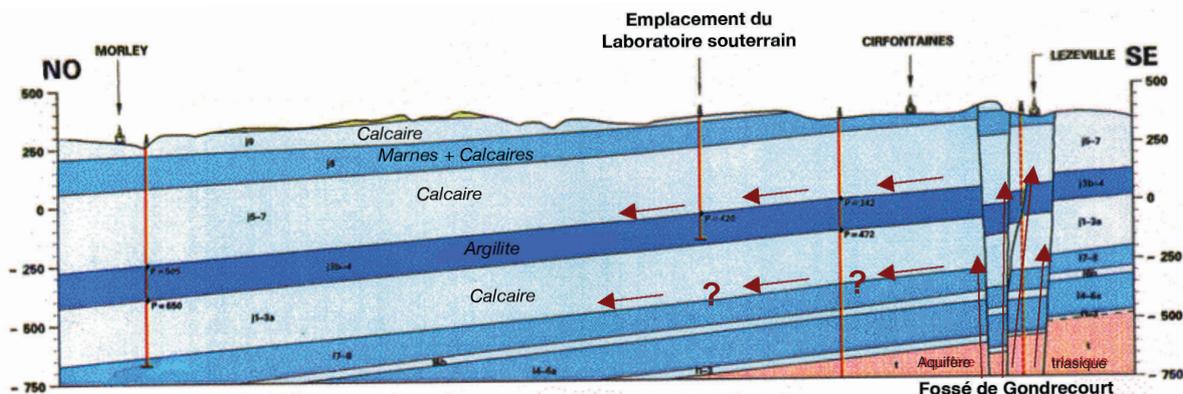
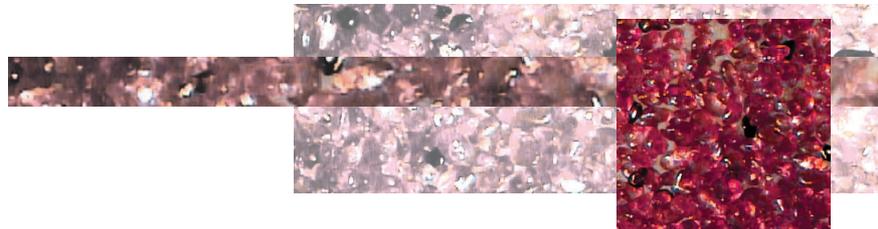


Figure II.2 : Schéma (sur une coupe géologique NO-SE) des circulations des paléofluides d'origine triasique à l'origine du colmatage, il y a 30 Ma, des calcaires encadrant la couche d'argilite. Des forages pétroliers et de l'Andra sont figurés en rouge. (doc. GdR Forpro)

ordre de grandeur confirmé par des datations utilisant la méthode  $^3\text{He}/^4\text{He}$ . De tels âges ne sont pas mesurables par la méthode de datation utilisant le  $^{14}\text{C}$ , dont les limites analytiques ne permettent de caractériser que les eaux « jeunes » (moins de 40 000 ans). Ces âges anciens suggèrent des vitesses d'écoulement très lentes, de l'ordre du cm/an, et donc de très longs temps de résidence dans les formations calcaires encadrant la couche d'argilite. L'interprétation des données chronométriques  $^{36}\text{Cl}$  et  $^3\text{He}/^4\text{He}$  reste toutefois à affiner, en prenant en compte les variations des teneurs en U et Th à l'origine de la production *in situ* de  $^{36}\text{Cl}$  et  $^4\text{He}$  dans les calcaires renfermant les niveaux poreux où les eaux ont été prélevées. Toutefois, ces vitesses très faibles suggèrent déjà que la propagation par convection d'un éventuel panache de radionucléides dans les formations encaissant le Callovo-Oxfordien argileux s'effectuerait sur des durées très longues.

### 1.1.3. Colmatage des calcaires encadrant l'argilite

Dans le bassin de Paris, les formations calcaires sus et sous-jacentes aux argilites callovo-oxfordiennes constituent généralement des aquifères. Pourtant, les travaux de minéralogie et de géochimie isotopique ont démontré que dans l'environnement du site de Meuse / Haute-Marne, les calcaires avaient été colmatés par des précipitations de calcite lors de paléocirculations d'eaux d'origine météorique, salées et à basse température ( $\approx 40^\circ\text{C}$ ). Ces paléofluides proviendraient de l'aquifère triasique sous-jacent : ils auraient circulé le long des failles du fossé de Gondrecourt formé il y a environ 40 Ma, avant de percoler latéralement dans les deux formations calcaires encadrant la couche d'argilite (figure II.2). Cette interprétation vient d'être confortée par la méthode de datation  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ , qui a fourni une valeur préliminaire de  $(30 \pm 10)$  Ma pour âge de ces

calcites et donc pour celui des paléocirculations de fluides à l'origine de leur cristallisation.

Ce colmatage très développé des calcaires sus et sous-jacents à la couche d'argilite constitue une autre particularité du site de Meuse / Haute-Marne, comparé au reste du Bassin de Paris, et un facteur favorable à l'implantation d'un site de stockage. De la porosité initiale de ces calcaires, d'épaisseurs supérieures à 100 m, ne subsistent que quelques minces niveaux poreux, de quelques dizaines de centimètres d'épaisseur, où, comme on l'a vu dans le paragraphe précédent, des eaux anciennes, sans recharge récente, circulent à des vitesses extrêmement faibles.

## 1.2. Étude des perturbations dues au creusement d'ouvrages souterrains

### 1.2.1. Mesure de la perméabilité de roches très imperméables

Les mesures de très faibles perméabilités sont délicates et complexes à mettre en œuvre : elles requièrent une bonne compréhension des processus physiques impliqués et un contrôle sévère de tous les facteurs externes. Compte tenu de l'intérêt primordial de déterminations fiables de la perméabilité d'échantillons argileux hautement imperméables, constituant la barrière géologique d'un site potentiel de stockage de déchets radioactifs, la réalisation d'un benchmark sur ce sujet, engageant une dizaine d'équipes de géomécanique, était indispensable. Les essais ont porté sur deux types d'échantillons de référence, un béton microporeux (bon exemple de roche imperméable) et l'argilite du site de Meuse / Haute-Marne. Quatre laboratoires ont obtenu des valeurs extrêmement faibles de perméabilité à l'eau de l'argilite ( $2\text{-}10 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2$ ), avec une excellente reproductibilité pour des conditions expérimentales identiques.



### 1.2.2. Propriétés mécaniques des roches d'après microéchantillons

Afin de disposer, au cours du creusement des ouvrages d'un laboratoire souterrain, d'un outil particulièrement adapté à la détermination des propriétés mécaniques des roches, un prototype de micropénétrromètre a été conçu au CNRS, fonctionnant par pénétration d'un poinçon plat de section circulaire dans des éprouvettes de roches de petite taille (10x10x10 cm<sup>3</sup>). L'avantage de cette méthode originale réside dans sa rapidité et dans les volumes réduits d'échantillon qu'elle requiert, qui peuvent ainsi être prélevés sur des carottes de roches. Après des tests satisfaisants, deux micropénétrromètres ont été réalisés : l'un est utilisé en routine par l'Andra sur le site de Meuse / Haute-Marne pour caractériser les propriétés mécaniques des terrains traversés lors du fonçage des puits, des carottages et de l'excavation des galeries, et l'autre installé dans un laboratoire de recherche pour la poursuite des tests sur échantillons.

Figure 11.3 : Plan du laboratoire souterrain de Meuse / Haute-Marne, creusé dans la couche d'argilite à - 490 m de profondeur. Le rectangle rouge localise la zone d'expérimentations Forpro dans le laboratoire et la flèche donne l'emplacement de l'action « Géomécafor » débutant en juillet 2005. PA : puit principal d'accès, PX : puit auxiliaire. (doc. Andra modifié)

### 1.2.3. L'observatoire interdisciplinaire de l'EDZ à Bure

Les équipes du CNRS disposeront, à l'été 2005, d'un observatoire interdisciplinaire situé dans l'une des galeries du niveau principal du laboratoire souterrain de recherche de Meuse / Haute-Marne, à - 490 m de profondeur (figure 11.3). Menées par la quasi-totalité des équipes impliquées dans ces recherches, deux séries d'expérimentations y débiteront durant le second semestre 2005.

Trois chambres à hygrométrie contrôlée seront installées dans deux forages de 10 m de long ; les déformations cassantes et plastiques et le bruit acoustique associé à la fracturation seront enregistrés en permanence pendant au moins 2 ans. Il s'agira :

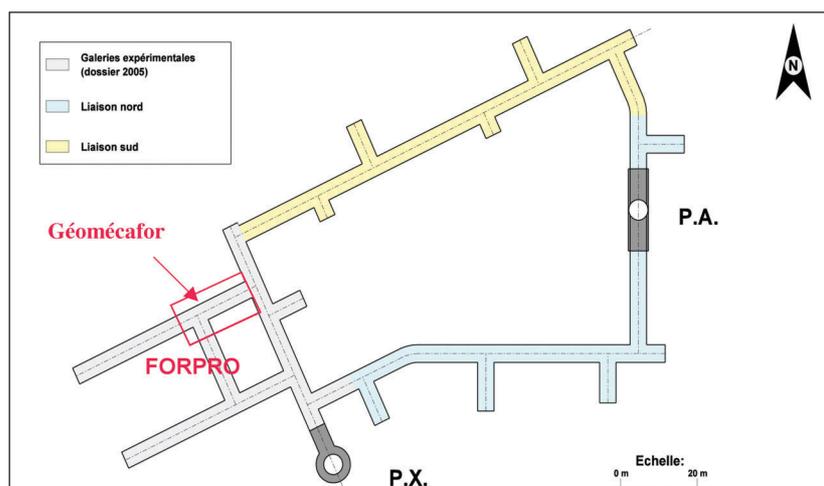
- de déterminer si la modélisation, calée à partir d'essais sur des échantillons carottés, rend correctement compte des phénomènes observés en paroi et de mettre en évidence l'éventuelle influence de la stratification sédimentaire sur le comportement à long terme de l'argilite,
- de vérifier que l'évolution de la paroi d'une galerie est bien contrôlée par une déformation plastique lorsque la saturation est maintenue et par une déformation cassante par traction ou fissuration en cas de désaturation,
- d'étudier les incidences entre les deux régimes de déformation lors du passage d'un état désaturé de galerie ouverte à un état resaturé de galerie bouchée par les matériaux rapportés.

Les forages d'écoute acoustique seront réalisés dès le début de l'été 2005 et les forages contenant les chambres à hygrométrie contrôlée à l'automne 2005. L'écoute acoustique visera à bien caractériser l'état initial de l'EDZ avant réalisation des forages de sollicitation hygrométrique. Les mesures de déformation se termineront fin 2006 - début 2007.

L'autre série d'expérimentations aura pour objectifs de quantifier et de modéliser l'impact de l'ouverture d'une galerie sur les propriétés de confinement de l'argilite.

Il s'agira de suivre l'initialisation, le développement et l'extension de l'EDZ en paroi de galerie, en couplant les observations et les analyses sédimentologiques, minéralogiques, pétrophysiques, structurales, biogéochimiques, microbiologiques et géochimiques.

L'ouverture d'une galerie dans une formation argileuse induit en effet des perturbations physiques (EDZ) mais également chimiques, qui pourraient modifier les capacités de confinement de la barrière géologique (ici, la couche d'argilite). Du point de vue chimique, des transferts de matière associés au développement de fronts d'oxydation s'observent, par exemple au Mont Terri. Des traceurs géochimiques ont donc été sélectionnés, comme l'état de la matière organique fossile présente dans l'argilite ou encore la composition en gaz rares de l'argilite, pour suivre, au niveau de l'EDZ, la pénétration de l'air qui oxyde le milieu initialement



L'action « GeoMecaFor » a pour objet de suivre, en fonction des conditions de saturation en eau, les déformations différées de la paroi d'une galerie excavée dans l'argilite.

réduit de l'argilite. Cet air oxydant et plus ou moins humide suivant la saison provient de la ventilation des galeries du laboratoire souterrain.

#### 1.2.4. Imagerie 3D de la fracturation induite de l'EDZ

L'étude du volume rocheux entourant les galeries du laboratoire souterrain est un élément important du programme scientifique mené en partenariat par le CNRS et l'Andra. Dans le but d'apprécier la faisabilité du stockage en formation géologique argileuse, il apparaît important de caractériser cette zone, afin de compléter les données d'entrée aux modèles de comportement. Les géophysiciens disposent d'une panoplie de techniques pour ausculter les formations géologiques, de l'échelle régionale à celle du mètre, et y détecter la fracturation naturelle ou celle qui se développe en paroi de galerie suite à l'excavation (figure II.4). Bien que de nombreux outils d'imagerie géophysique soient disponibles, notamment ceux qui ont été mis au point par l'industrie pétrolière, des innovations sont nécessaires pour obtenir une image 3D du champ proche, c'est-à-dire du volume rocheux situé au voisinage immédiat des parois des galeries ou des puits. Aussi les méthodes de tomographie électrique et d'endoscopie sismique ont-elles fait l'objet de recherches actives depuis plusieurs années dans le cadre du GdR FORPRO.

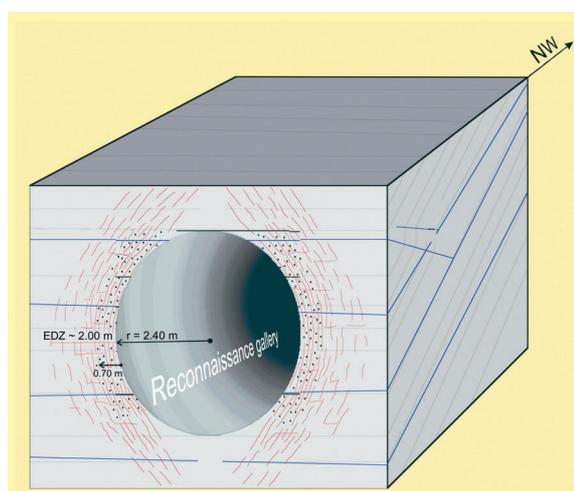


Figure II.4 : Schéma de l'EDZ après excavation d'une galerie du laboratoire souterrain de recherche du Mont Terri (d'après P. Bossart et M. Thury, Geotechnisches Institut AG, Suisse)

La tomographie électrique consiste à réaliser une cartographie de la résistivité électrique du volume rocheux étudié, qui permet de repérer et de suivre

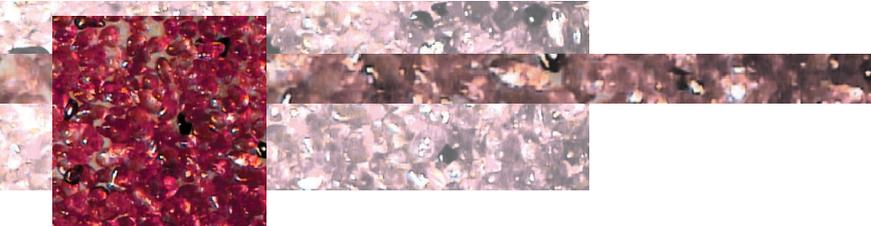
l'évolution de zones fissurées contenant de l'eau. Les propriétés électriques locales du milieu sont déterminées en mesurant la réponse de la roche à différentes fréquences du courant sonde. Tout changement détecté dans la réponse doit ensuite être interprété en termes géologiques par des modèles mathématiques. Les équipes travaillant sur la géophysique en champ proche ont testé la capacité de ces appareils de tomographie électrique à suivre l'évolution des parois rocheuses des galeries à grande profondeur.



L'endoscopie sismique multidirectionnelle utilise des ultrasons pour produire une image échographique à haute résolution du volume de roche situé au voisinage de forages recoupant l'EDZ. L'analyse des images produites par des dizaines de capteurs pointant dans toutes les directions permet de détecter les zones fracturées et d'en préciser l'orientation. L'endoscopie peut aussi être combinée à d'autres méthodes sismiques pour faire de la tomographie sur plusieurs forages ou enregistrer les microséismes produits par la fracturation de la roche lors de la formation de l'EDZ.

Figure II.5 : Installation en galerie au Mont Terri, par une équipe du GdR Forpro, des anneaux d'électrodes pour les mesures de géophysique en champ proche dans la paroi argileuse recouverte de béton projeté. (Doc. Géosciences Rennes, UMR 6118 CNRS)

Ces deux méthodes innovantes ont été testées *in situ* dans le laboratoire souterrain du Mont Terri et dans le cadre du programme européen NFPRO, avant d'être croisées avec des méthodes confirmées de géophysique en champ proche : depuis juillet 2004, l'évolution au cours du temps de l'EDZ a été suivie par imagerie 3D dans le laboratoire souterrain du Mont Terri (figure II.5). Ces deux méthodes, ainsi que d'autres techniques géophysiques permettant d'ausculter le champ proche, seront très prochainement mises en œuvre dans l'observatoire interdisciplinaire du laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne.



Repérées en 2004 au Mont Terri par tomographie électrique, les zones où l'EDZ est présente en paroi de galerie viennent d'être forées : une analyse structurale de la fracturation sur des carottes orientées fournira des données pour modéliser l'évolution de l'EDZ.

### 1.3. Conclusion et perspectives post-2006

Les 25 équipes de recherche du CNRS, des Universités et des Grandes Écoles ayant réalisé ces travaux ont montré qu'une recherche fondamentale, pluridisciplinaire, effectuée en partenariat avec l'Andra, a pu apporter des réponses pertinentes à la question cruciale du stockage des déchets radioactifs, lequel constitue un enjeu environnemental majeur pour la société. Le partenariat CNRS-Andra a en outre permis à ces équipes d'être associées à la production de rapports dans le cadre de la loi de 1991 et de participer à la réflexion sur la prospective de recherche à court et long terme.

Depuis 1998, les différentes étapes du programme de recherche de l'Andra sur le site de Bure ont été accompagnées par des actions de recherche ciblées sur les axes principaux suivants :

- analyses isotopiques couplées des fluides interstitiels de l'argilite (origine et transferts),
- traçage et datation des transferts aqueux passés et actuels dans les calcaires encadrant la couche d'argilite, imposant des contraintes aux modèles hydrogéologiques,
- caractérisation et développement de méthodes d'investigation et d'imagerie 3D de la zone endommagée en paroi de galerie et de puits,
- étude sur des analogues naturels de la dégradation des ciments et de la propagation de fluides hypercalcaires en domaine argileux.

Ces actions de recherche ont conduit à :

- mener des tests comparatifs pour vérifier la validité et la reproductibilité de données particulièrement délicates à acquérir,
- développer des méthodes expérimentales innovantes, tant en chimie isotopique qu'en géophysique en champ proche, et transposables sur le long terme à des domaines de recherche très variés,
- intégrer des programmes européens comme le Projet intégré NFPRO du 6<sup>e</sup> PCRD.

Ces travaux de recherche, dont la qualité est attestée par de nombreuses publications dans des revues d'audience

internationale, ont ainsi contribué à valider les capacités de confinement de la couche d'argilite. Elles ont aussi permis de caractériser les formations calcaires sus et sous-jacentes du site de Meuse/Haute-Marne et de confirmer son rôle de barrière géologique.

Dans le cadre des expérimentations à développer sur le site du laboratoire souterrain au-delà de 2006, il est proposé que les actions soient ciblées sur un objet unique, l'EDZ, suivant des approches à caractère interdisciplinaire menées conjointement sur des analogues naturels en laboratoire et en vraie grandeur en laboratoire souterrain.

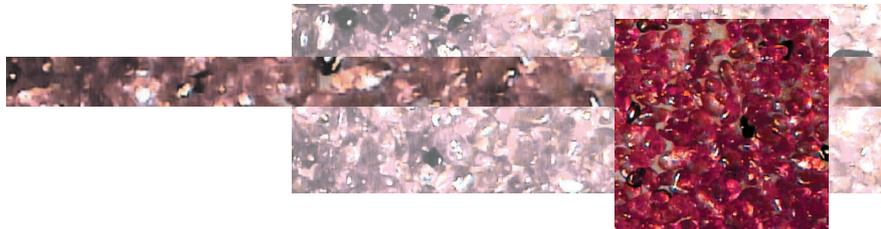
#### 1.3.1. Les données sur l'évolution de l'EDZ : analyse des observations à Tournemire et au Mont Terri

Deux autres sites souterrains (Tournemire et Mont Terri), présentant des propriétés physico-chimiques proches de celles de Bure, permettent d'observer l'évolution d'une EDZ et de la fracturation naturelle dans des milieux argileux.

Dans le site de l'IRSN, situé à Tournemire (Aveyron), deux galeries recoupent à angle droit la zone endommagée créée dans des argilites par le creusement d'un tunnel ferroviaire, il y a plus de cent ans. À l'échelle macroscopique, aucune cicatrisation ne s'observe : les fractures et les fissures sont ouvertes, y compris celles de longueur métrique ou pluri-métrique. La zone endommagée ne présente aucune circulation de fluide, ni aucun colmatage par de la calcite. Inversement, hors de l'EDZ, les parois et le radier (partie basale de la galerie) des deux galeries présentent :

- des fractures naturelles colmatées par de la calcite ; ces fractures sont liées à la formation de la chaîne des Pyrénées,
- des circulations actuelles de fluides associées à certaines de ces fractures.

Dans le laboratoire souterrain du Mont Terri, en paroi des galeries et des niches excavées respectivement en 1996, 1998 et 2004, la zone endommagée s'observe dans des argiles sans phénomène de cicatrisation, ni circulation récente de fluides. Une fracture naturelle majeure, bien reconnaissable en paroi de galerie, présente un aspect cataclasté, comme broyé et réduit en menus fragments par une forte pression due aux multiples plans de fracturation et de glissement formés lors de la surrection des Alpes. Certaines de ces discontinuités sont colmatées par de la calcite. Aucune venue naturelle de fluides ne s'observe actuellement au sein de ces argiles.



En conclusion, dans les deux sites de Tournemire et du Mont Terri, l'EDZ en paroi de galerie constitue un domaine désaturé en eau sans évidence de processus d'autocicatrisation. En revanche, de nombreuses fractures et microfractures naturelles situées en zone saturée sont cicatrisées principalement par des minéraux de colmatage précipités à partir de paléocirculations de fluides dans ces fractures. Schématiquement, une autocicatrisation peut se produire par gonflement des minéraux argileux en présence d'eau, colmatage par précipitation de minéraux, principalement de la calcite, et/ou fluage de la matrice argileuse mais la hiérarchisation de ces processus d'autocicatrisation est encore mal connue sur le long terme.

Ces observations semblent indiquer qu'en l'absence d'eau saturant les pores et les discontinuités structurales (induites et naturelles) et sédimentaires plus ou moins interconnectées, les processus d'autocicatrisation de l'EDZ dans des formations argileuses ne peuvent être initiés. Il est donc probable que de tels processus ne pourront être observés au cours des travaux du GdR FORPRO programmés dans le laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne sur la période 2005-2007. Les phénomènes couplés intervenant dans l'autocicatrisation des argilites pourraient alors être abordés au-delà de 2007 et sur le long terme, en combinant les trois approches interdisciplinaires présentées ci-dessous.

### 1.3.2. Étude de « l'amortissement » de fractures naturelles dans une formation argileuse

De nombreuses études géologiques font état de « l'amortissement », dans une formation argileuse épaisse, des fractures naturelles affectant une formation compétente sus ou sous-jacente (grès, calcaire, dolomie, etc.). Pour étudier de tels phénomènes, les observations et prélèvements de terrain doivent être faits en galeries minières profondes. Toutefois, l'arrêt des activités minières en France réduisant considérablement les possibilités d'études, des galeries minières adéquates devront être recherchées à l'étranger.

### 1.3.3. Étude en laboratoire d'échantillons de carottes prélevées dans la zone endommagée (site de Meuse/Haute-Marne)

Ces travaux expérimentaux visent à reconstituer en laboratoire la remise sous pression de l'EDZ et les arrivées successives de fluides dans l'EDZ après la fermeture

d'une galerie. Du point de vue hydrogéochimique, le problème est compliqué du fait de l'intervention potentielle de fluides ayant des compositions différentes de l'eau porale des argilites, comme les fluides hypercalcaires générés au cours de la dégradation des bétons localisés à l'interface avec les argilites.

Il s'agira donc d'évaluer les probabilités d'arrivée dans le temps de ces différents fluides et leur capacité respective à favoriser ou non l'autocicatrisation. Pour permettre une réelle approche interdisciplinaire de cette autocicatrisation des argilites sur le long terme, des protocoles expérimentaux précis devront être définis, en fonction de la nature des fluides, des caractéristiques de leur écoulement, du degré d'endommagement de la roche-hôte et de sa minéralogie initiale. D'autre part, des techniques d'auscultation non destructive devront être mises en œuvre afin de suivre avec précision l'évolution au cours du temps du processus d'autocicatrisation.

### 1.3.4. Utilisation d'un démonstrateur intégré sur le site de Meuse / Haute-Marne

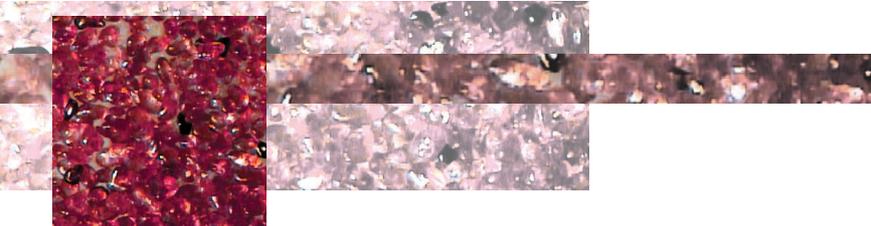
Les travaux porteraient sur 6 à 8 ans au minimum, afin de tester *in situ* les capacités d'autocicatrisation des argilites de Bure dans la paroi resaturée d'un démonstrateur intégré d'environ 20 m de long, simulant au mieux une galerie de stockage bouchée par une barrière ouvragée (béton+bentonite); des saignées dans la barrière géologique, remplies d'argile gonflante, et disposées perpendiculairement à l'axe de la galerie pour stopper un éventuel flux aqueux, pourraient également être installées le long du démonstrateur.

- Approche couplée mécanique, géochimique, minéralogique et pétrophysique

Effectués à des intervalles de temps réguliers (6 mois), des forages carottés permettraient de suivre l'évolution temporelle des argilites de l'EDZ. Afin de minimiser le développement d'une EDZ autour des forages, ceux-ci seraient rebouchés immédiatement après le prélèvement des carottes. Une partie de celles-ci seraient placées en cellules de confinement afin de pouvoir réaliser le suivi précis de l'évolution de la perméabilité.

- Approche géophysique en champ proche (imagerie 3D)

Cette approche impliquerait la mise en place de moyens d'auscultation opérationnels sur de longues périodes afin de suivre l'évolution lente de l'EDZ.



Cette approche pourrait se faire :

- soit en réalisant périodiquement des mesures ponctuelles : l'accès à la zone d'étude serait limité à des forages et ne permettrait pas une auscultation complète, mais il serait alors possible d'attendre des progrès techniques.

- soit en installant des réseaux permanents de capteurs avant rebouchage de la galerie et en les lisant en continu : mis en place une fois pour toutes, le réseau ne pourrait être ni déplacé, ni amélioré.

## 2. Phénomènes physicochimiques aux interfaces

### 2.1. Physico-chimie des transferts liquide-solide

Il faut distinguer la connaissance des milieux envisagés dans les concepts de stockage souterrain, particulièrement celle des interfaces entre matériaux, de la connaissance des interactions des radionucléides, en particulier leur rétention sur ces interfaces.

La connaissance des milieux a été particulièrement approfondie dans le domaine de la structure et de la dynamique de l'eau et des contre-ions. En effet, les modèles concernent des minéraux naturels ou synthétiques chargés, dont les propriétés physicochimiques sont déterminées par la distribution spatiale et les interactions des charges électriques. Dans le cas des argiles, la présence de défauts de charge dans leur

réseau entraîne l'existence d'une charge globale négative sur les feuillets de cette argile. Ces charges négatives sont compensées par la présence de contre-ions, cations plus ou moins mobiles, ou même attachés à des sites.

La rétention ou la sorption de cations multivalents des radionucléides provient en premier lieu de leur interaction (électrique) avec ces charges et sites du réseau. Puisque la plupart des matériaux et argiles naturels sont chargés négativement, ils constituent des pièges plus ou moins spécifiques de ces cations. Pour les anions et en particulier pour les iodures, la situation est plus complexe. Pour faciliter l'intercomparaison des méthodes analytiques, certaines études de sorption ont considéré, non pas les argiles ou les bétons, mais certains oxydes modèles.

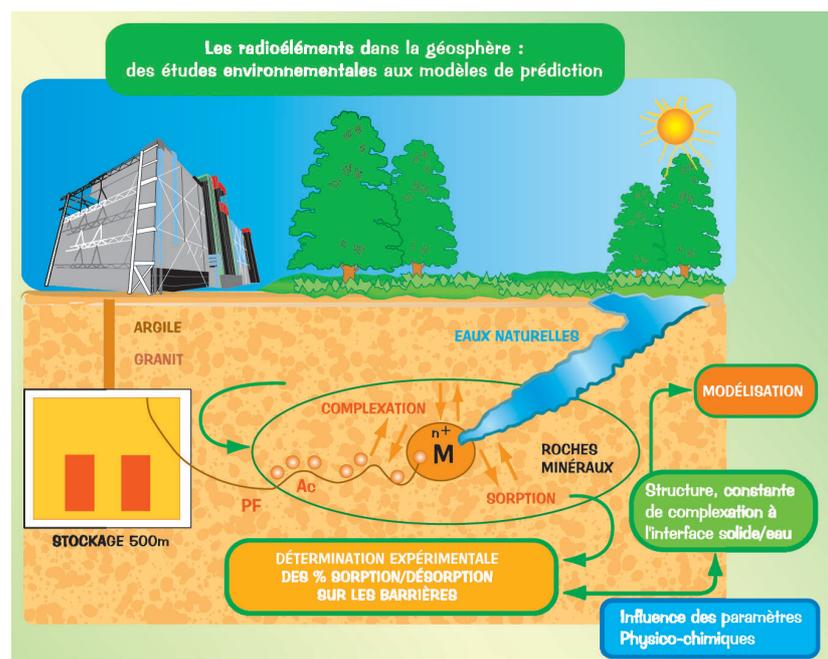
Les travaux ont porté sur des études de sorption et de spéciation d'actinides présents dans le colis de déchets (notamment des actinides mineurs), de produits de fission à vie longue (comme  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{135}\text{Cs}$ ,  $^{129}\text{I}$ ) et de produits d'activation des matériaux de structure ( $^{59}\text{Ni}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ , etc). La sorption de ces radionucléides à la surface des minéraux des sols, ainsi que leur précipitation, constituent en effet les mécanismes les plus importants retardant leur migration à travers la géosphère, depuis un site de stockage géologique jusqu'à la biosphère (figure II.6).

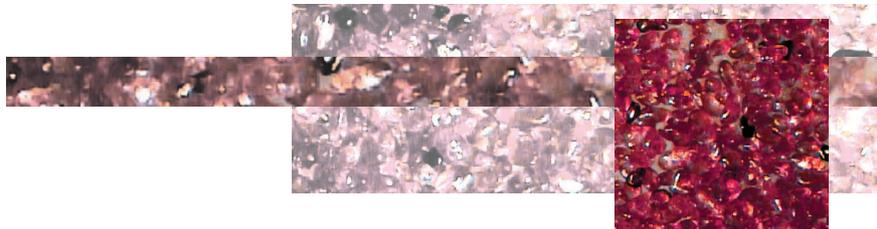
Le rôle de ces travaux a été de fournir des données physico-chimiques pertinentes, permettant de construire des modèles numériques adéquats. Leur originalité réside dans la nécessité de passer du microscopique au macroscopique, tant en ce qui concerne l'espace, du nanomètre au kilomètre, que le temps, de la picoseconde aux temps géologiques (une situation commune à de nombreux travaux sur l'axe 2).

Une des difficultés de cette recherche provient du fait que les matériaux de stockage, comme les argiles, peuvent exister aussi bien sous forme compacte (très peu d'eau associée) que sous forme très hydratée (en suspension aqueuse). Il faut donc confronter les résultats obtenus sur les argiles en solution à ceux relatifs aux argiles compactes, bien que toutes les grandeurs ne soient pas susceptibles d'être déterminées dans les deux situations et que, du point de vue fondamental, rien ne garantisse que la physico-chimie utilisée pour les solutions s'applique en milieu confiné.

Un des progrès attendus des modélisations consiste à donner un sens précis aux grandeurs de sorption.

Figure II.6 : Schématisation de l'ensemble des processus en jeu lors de la migration des radionucléides dans les sols. © CNRS





En effet, les modèles de sorption s'attachaient jusqu'ici à décrire les résultats d'expériences d'équilibre solide-solution, qui ignorent le détail des sites où s'effectue la sorption. Le but commun des expériences de spéciation de type Exafs, des simulations moléculaires et des études de chimie quantique a donc été de déterminer l'origine microscopique de la sorption et la mise en évidence des mouvements et phénomènes inobservables macroscopiquement (figure II.7).

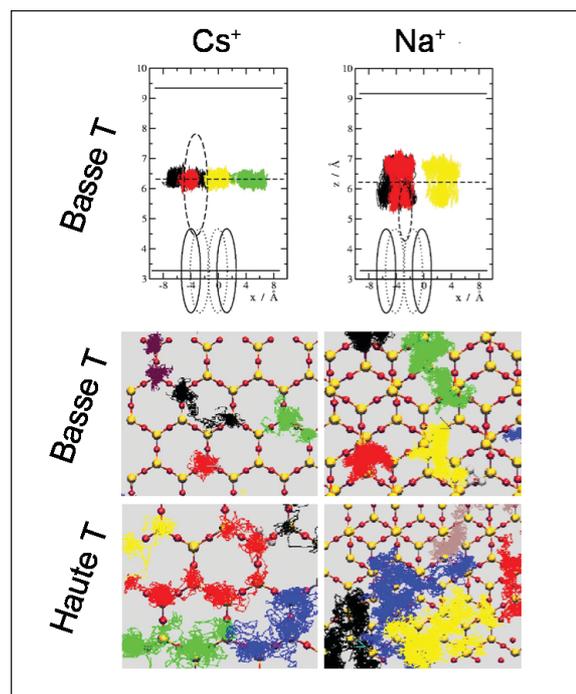


Figure II.7 : Trajectoires d'ions solvatés  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cs}^+$  dans une argile monohydratée. **En haut** : l'argile est observée parallèlement aux plans de ses feuillettes (situés aux cotes 3,3 et 9,4 Å). Le volume occupé par les ions est représenté par une ellipse (les échelles sur les deux axes sont différentes). Aucun des ions solvatés n'entre dans les cavités hexagonales des feuillettes. **En bas** : l'argile est observée perpendiculairement aux plans de ses feuillettes. Aux effets de température près (dispersion plus grande des trajectoires des ions à température plus élevée), le césium, peu solvaté, se déplace essentiellement de site en site le long des atomes du réseau des parois de l'argile ; tandis que l'ion sodium, solvaté par un nombre plus grand de molécules d'eau, se déplace d'une manière moins caractéristique, par des sauts de site en site.

Pour comprendre les phénomènes fondamentaux en jeu et hiérarchiser les différents processus qui déterminent la vitesse de migration des radionucléides, il est indispensable d'apprécier l'importance relative des paramètres décrivant l'environnement et de tenir compte de leur très grande variabilité. La charge

électrique portée par les radionucléides, et leur degré d'oxydation qui dépend de leur charge et du potentiel redox imposé par le milieu, sont des paramètres qu'il faut pouvoir définir et suivre au cours du temps. Parmi les radionucléides, les actinides mineurs, chargés positivement, sont facilement retenus par les minéraux constitutifs des sols (chargés négativement dans les conditions du milieu) et tendent à former des hydroxydes qui précipitent ; au contraire, la plupart des produits de fission sont sous forme d'ions négatifs et donc repoussés par ces mêmes minéraux. Mais la situation est loin d'être toujours aussi simple ; ainsi, l'action de ligands (carbonates, silicates, sulfates, etc) éventuellement présents dans le milieu naturel doit être examinée, car la complexation des actinides par les ligands peut empêcher, dans certains cas, leur précipitation et les rendre mobiles. Le champ proche autour du site de stockage est également le lieu de différents gradients spatiaux et temporels (concentration, front redox, etc) dont la présence et l'évolution au cours du temps rendent ces études particulièrement délicates.

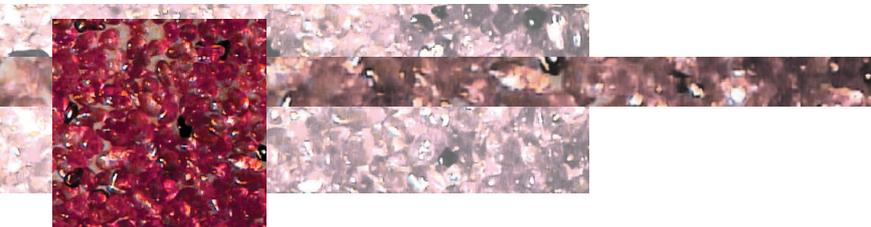
Les objectifs étaient donc :

- de comprendre les mécanismes de traversée, ou au contraire de fixation des actinides et des radionucléides à vie longue aux interfaces solide-liquide,
- de déterminer un ensemble de données thermodynamiques et physico-chimiques caractéristiques des processus de spéciation et de sorption,
- de confronter ces résultats aux données sur les systèmes naturels.

De nombreuses expériences ont porté sur des argiles ouvragées de type bentonite ou montmorillonite, qui présentent une minéralogie simple et un agencement régulier de leur porosité, ou sur des oxydes, des phosphates et des silicates. Non seulement la méthodologie est maintenant acquise, mais des données ont été acquises sur la bentonite MX80 (fournie par l'ANDRA) : les taux de rétention des radionucléides y ont été obtenus en fonction de leur concentration et du pH dans le milieu. La dernière étape est indispensable pour valider les prédictions faites à partir de ces études. Elle permettra une modélisation des phénomènes, en particulier de leur évolution temporelle, et une quantification de la migration des radioéléments à différentes échelles de temps et d'espace.

### 2.1.1. Les propriétés des surfaces solides

La détermination des interactions radionucléide-solide nécessite de prendre en compte l'hétérogénéité



énergétique de la surface du solide (conséquence de l'agencement de ses atomes et de ses défauts) et la distribution superficielle des sites susceptibles d'accueillir les radionucléides (figure II.8). Ces deux caractéristiques des substrats solides conditionnent non seulement la quantité de radionucléides attachés à leur surface, mais également la réversibilité des interactions qui les y retiennent, deux propriétés qui ont une importance capitale dans l'évaluation de la migration.

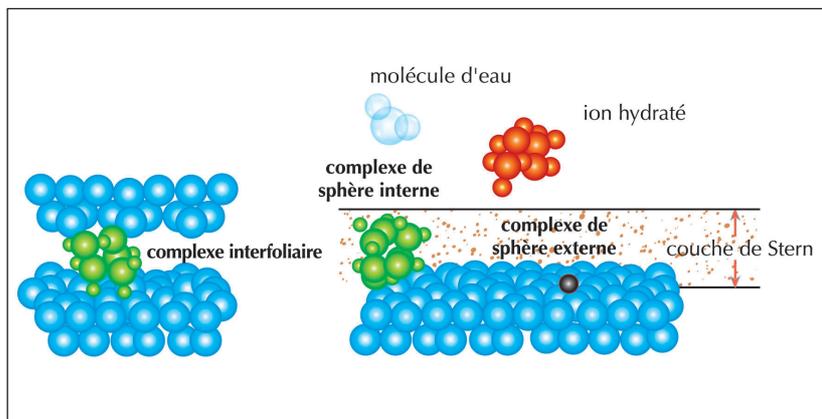


Figure II.8 : Représentation schématique de l'interaction d'un ion avec un solide minéral. © CNRS

Un programme spécifique a eu pour but d'étudier les propriétés électriques de la surface qui découlent de ses propriétés acido-basiques : la goethite (un hydroxyde de fer) a été choisie comme « solide modèle » et la sorption des ions sélénium (représentatifs des ions négatifs) et uranyle sur ce substrat a été comparée. Une méthode par titrage potentiométrique de la surface des solides a été mise au point, puis a fourni une description précise des charges électriques en surface : concentration des ions  $H^+$  et  $OH^-$  présents et valeurs des constantes d'acidité correspondantes. Cette description a été confirmée par des mesures de mobilité des particules de goethite sous champ électrique (variation de la distribution des charges à la surface du solide avec le pH de la solution en contact). Elle l'a aussi été par des approches plus locales des interfaces solide-liquide, déduites des observations structurales, et qui ont permis d'identifier l'influence sur les propriétés de sorption de la réactivité spécifique des différentes faces cristallines. Enfin, la comparaison de « solides modèles », étudiés à la fois sous forme de poudre et de monocristaux, a permis de quantifier l'influence des contributions individuelles de chaque face cristalline sur la réactivité globale du solide. Ce type d'approche est intéressant, puisqu'il a permis par exemple de prédire les propriétés acido-basiques de la poudre de  $TiO_2$ , une fois

calculées celles des trois plans cristallographiques principaux de ce solide. Ce résultat est fondamental pour deux raisons :

- une telle modélisation des propriétés surfaciques est particulièrement robuste, dans la mesure où elle est réalisée avec un jeu minimum de paramètres ajustables,
- les propriétés des matériaux peuvent être prédites à partir de la seule connaissance structurale des minéraux susceptibles de retenir les radionucléides.

### 2.1.2. Les liaisons formées à l'interface liquide-solide

La connaissance de l'environnement chimique des radionucléides à la surface des solides et surtout de la nature des liaisons formées (par exemple, liaison forte entre le radionucléide et la surface, ou au contraire, liaison fragilisée par la présence de molécules d'eau entre l'ion sorbé et le solide) est importante et a été précisée. Une caractérisation structurale complète a été obtenue à l'aide de plusieurs techniques spectroscopiques complémentaires.

Les résultats montrent clairement que, dans une large gamme de pH et de force ionique, les actinides forment des complexes de surface dans lesquels il n'y a pas de place pour une molécule d'eau entre l'ion sorbé et le substrat. L'atome d'actinide est lié à plusieurs atomes de la surface du solide (liaisons polydentates), comme sur la figure II.9. De plus, ces liaisons, plus courtes que celles habituellement mesurées en solution, présentent probablement un caractère covalent important (liaison forte).

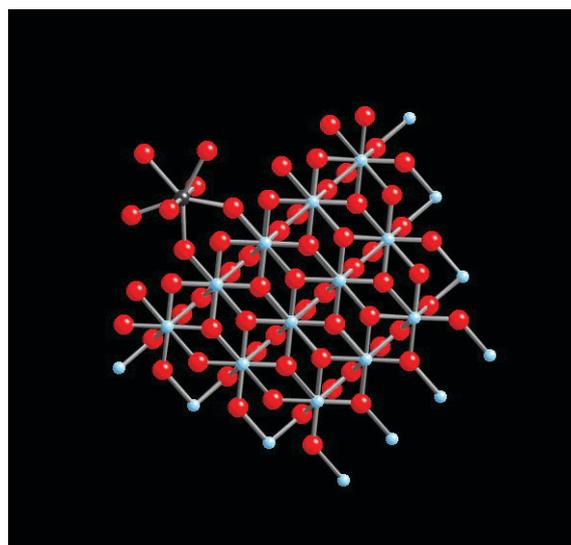


Figure II.9 : Ion uranyle hexavalent adsorbé sur la surface d'un cristal de  $TiO_2$  par l'intermédiaire de deux liaisons courtes (2,35 Å). © CNRS



Parallèlement à ces aspects structuraux, des calculs de chimie quantique, développés sur les systèmes actinides sorbés - surface, permettent d'accéder aux énergies de sorption et au type de liaison chimique qui s'établit entre les électrons de valence des actinides et les atomes superficiels du substrat. L'ion uranyle, sorbé sur un oxyde simple (le rutile  $\text{TiO}_2$ ), a fait l'objet d'un premier calcul. L'interaction entre la surface de l'oxyde et les molécules d'eau a d'abord été examinée, pour connaître la densité de charge électrique superficielle susceptible d'interagir avec la charge de l'ion uranyle. Les calculs ont ensuite montré qu'en établissant des liaisons avec les atomes d'oxygène de l'oxyde de titane, cet ion uranyle forme des complexes surfaciques dont trois structures différentes sont énergétiquement possibles, suivant le plan cristallographique considéré. Dans ces complexes, un fort recouvrement entre les orbitales de valence des atomes d'oxygène de l'oxyde et celles de l'atome d'uranium est en outre favorisé, ce qui signe la nature fortement covalente et donc la grande stabilité de cette liaison. Ces études théoriques sont en cours : elles doivent encore être confrontées à d'autres systèmes modèles avant d'être appliquées à des solides plus complexes. Ceci devrait aboutir, non seulement à une compréhension plus fine des mécanismes de rétention, mais également à une prédiction de la rétention des minéraux d'intérêt vis-à-vis de tel ou tel radionucléide.

### 2.1.3. Les effets de la température

Si les données obtenues à température ambiante par différentes techniques expérimentales (spectroscopies, titrages potentiométriques, ...) sont cohérentes entre elles, leur validité à des températures plus élevées restait à démontrer. En effet, les phénomènes thermiques induits par la radioactivité des déchets dans le colis impliquent d'extrapoler les données existantes au-delà d'une centaine de degrés, ce qui exige, entre autres, la connaissance des chaleurs de sorption. Les effets de la température sur les processus de sorption des actinides sur des surfaces minérales ont donc été examinés, sur une gamme des températures allant de la température ambiante à 120 °C. Il a fallu prendre en compte simultanément tous les phénomènes pouvant être affectés par l'élévation de température : dissolution, re-précipitation, variation des constantes d'acidité de surface et de sorption et évolution de la spéciation en solution.

Dans un premier temps, l'uranium et l'europium ont été étudiés sur des substrats modèles (tels  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et

$\text{SiO}_2$ ), qui sont assez simples d'un point de vue structural pour limiter le nombre d'équilibres de surface à prendre en compte, synthétiques pour éviter la présence d'impuretés et enfin très peu solubles pour s'affranchir d'éventuelles transformations structurales. Puis des matériaux de structure et de composition plus complexes (de type argileux comme la smectite) ont également été étudiés avec des ions comme le césium, le nickel ou l'europium.

Les résultats montrent que les propriétés de sorption des ions métalliques et la charge de surface du substrat solide varient rapidement avec la température (le taux de sorption croît avec la température), mais que la nature du complexe de surface reste la même, de 25 à 120 °C.

Des chaleurs de sorption des ions métalliques sur ces surfaces minérales ont également été déterminées par différentes méthodes, en particulier par microcalorimétrie.

Les résultats de ces études, encore en cours, permettront une meilleure connaissance du champ proche et conduiront à un dimensionnement adapté et optimal du site de stockage, eu égard à la charge thermique associée aux colis et au coût de l'ensemble.

### 2.1.4. Conclusion

L'ensemble des résultats recueillis a permis de décrire les équilibres en jeu dans les processus de rétention des ions par les minéraux. Ces équilibres chimiques ont pu être simulés à l'aide des modèles utilisés classiquement pour ces phénomènes, et les constantes thermodynamiques associées aux équilibres chimiques entre les radionucléides et l'argile ont pu être calculées. Par conséquent, il est maintenant possible d'évaluer le taux de rétention des ions d'actinides mineurs et de certains produits de fission à vie longue sur tout un ensemble de solides, dont la plupart ont un intérêt pour le stockage géologique.

Toutefois, il reste à poursuivre et consolider les études entreprises sur les argiles compactées et à examiner en particulier la transposition des mécanismes et des grandeurs issus des études aux milieux dispersés. En effet, les milieux confinés présentent des caractéristiques physico-chimiques souvent spécifiques, comme par exemple le comportement de l'eau ou les effets de la radiolyse.

## 2.2. La radiolyse

Le CNRS est engagé dans un certain nombre d'études portant sur la dissociation, induite par rayonnement, de



l'eau lorsqu'elle est en contact de parois métalliques, ou surtout de milieux naturels (argiles) vers lesquels les efforts les plus importants sont faits. Une règle générale des effets de cette radiolyse est l'accélération de la corrosion des matériaux au contact de l'eau.

Ces études ont été essentiellement centrées sur les actes élémentaires de cette dissociation. Le premier d'entre eux est l'introduction d'un électron dans le milieu aqueux et donc la génération ( $10^{-15}$  seconde) d'électrons solvatés sur les diverses espèces capteurs présentes en solution. L'élévation de température modifie fortement la réactivité des espèces issues de la radiolyse de l'eau ; elle agit en particulier sur la formation de  $H_2$  et  $H_2O_2$  qu'il est souhaitable d'éviter dans le cas d'un stockage des déchets radioactifs, et donc nécessaire de contrôler. La spécificité des actes élémentaires de la radiolyse en milieu confiné et la modification de la trajectoire des précurseurs par les parois sont deux questions essentielles.

Les études sont généralement menées à l'aide d'une cellule d'irradiation haute température couplée à un accélérateur d'électrons, ce qui permet d'accéder à des échelles de temps de l'ordre de la nanoseconde, et récemment de la picoseconde. Les thèmes abordés ont été les suivants :

- évolution du rendement radiolytique de formation de l'électron hydraté, en présence de capteurs de l'électron sec (dication cadmium, dianion sélénate, ...) précurseurs. Par exemple, la réaction de l'anion sélénate  $SeO_4^{2-}$  avec l'électron hydraté et/ou son précurseur est connue pour distinguer, à forte concentration en  $SeO_4^{2-}$ , l'électron hydraté de son précurseur. Les constantes de vitesse ne sont connues qu'à température ambiante. Le but est donc de faire varier la température, de l'ambiante à 400 °C, et pour des concentrations croissantes de capteurs.

- élucidation des mécanismes des actes chimiques élémentaires aux temps courts. Il s'agit d'étudier différents types de réactions chimiques (réactions redox, radicalaires, ...) par un couplage de méthodes de radiolyse et de photolyse. Actuellement, la seule photolyse est limitée à l'étude de transferts de protons ou d'électrons, ou encore d'isomérisations internes de molécules.

- étude d'un équilibre particulier liant les radicaux électron hydraté et hydrogène atomique ( $OH + H \cdot \leftrightarrow e_{aq}^- + H_2O$ ). Alors qu'à température ambiante cet équilibre (cinétiquement limité) est fortement déplacé vers la gauche, il est déplacé vers la droite à haute température et contribue pour 20 % de la formation totale en électron hydraté.

- chimie dans les liquides confinés (matériaux poreux, jusqu'aux argiles et bétons).

- étude des processus de solvation et d'évolution d'espèces transitoires en solution (par exemple dans un liquide ionique, RTIL, etc)

- étude de la formation de nouveaux nanomatériaux et matériaux hybrides obtenus par réduction radiolytique.

Du point de vue théorique, les méthodes de simulation quantique *ab initio* sont complémentaires des méthodes expérimentales ultrarapides. Les précurseurs initiaux ne sont en général pas décrits et les simulations commencent au stade de l'électron injecté, dont on étudie la solvation et le devenir physique et chimique. Il s'agit donc essentiellement de simulations quantiques ou semi quantiques de l'électron solvaté.

### 2.3. L'entreposage du combustible nucléaire usé

Dans l'attente d'une solution définitive, l'entreposage de longue durée du combustible nucléaire usé pose le problème de sa stabilité structurale et chimique sur des durées séculaires. Le combustible usé est un système complexe, extrêmement hétérogène, constitué d'un fritté de grains de dioxyde d'uranium qui contient un grand nombre d'impuretés (produits de fission, actinides mineurs) générées au cours des réactions de fission de l'uranium.

Les scénarios envisagés privilégient, pour la longue durée, l'entreposage des assemblages de combustible usé dans un étui scellé sous atmosphère inerte. Dans ce type de scénario, on considère la situation accidentelle dans laquelle la rupture d'étanchéité de l'étui et de la gaine de l'assemblage peut conduire à une mise en contact du combustible et de l'oxygène de l'air. La suroxydation de la matrice a pour conséquence la transformation de  $UO_2$  en oxydes « inférieurs »  $U_4O_9$  et  $U_3O_7$ , voire « supérieur »  $U_3O_8$  si la teneur en oxygène et la température sont suffisantes. La transformation structurale déterminante est la formation de  $U_3O_8$ , une étape qui s'accompagne d'un accroissement relatif de volume pouvant atteindre 36 %. La connaissance des mécanismes et cinétiques de cette réaction est importante dans la mesure où celle-ci peut provoquer une déchirure de la gaine de protection du combustible, la pulvérisation de la pastille et le relâchement des éléments radiotoxiques piégés. Ces études sont principalement réalisées au sein du programme d'étude du comportement à long terme

du combustible utilisé en entreposage et en stockage (PRECCI). À ce programme, piloté par le CEA, sont associés EDF, le CNRS, Areva et Andra.

Dans le cadre d'études menées en commun avec le CEA et EDF, les efforts de recherche et de développement ont porté principalement sur les aspects suivants :

- étude des mécanismes réactionnels et de la cinétique de la transformation de  $\text{UO}_2$  en oxydes inférieurs  $\text{U}_3\text{O}_7/\text{U}_4\text{O}_9$  et supérieur  $\text{U}_3\text{O}_8$ , dans des conditions thermodynamiques représentatives d'une rupture d'étanchéité de l'emballage des assemblages (températures comprises entre 100 et 400 °C, pression partielle d'oxygène, etc),

- étude du rôle des différents paramètres (taux de combustion, présence d'impuretés, état de division du matériau) qui peuvent différencier les mécanismes d'oxydation du combustible utilisé de ceux du dioxyde d'uranium non irradié,

- étude fondamentale des mécanismes de la *transformation structurale fluorine-lamellaire* ( $\text{U}_3\text{O}_7 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$ ) et de son rôle sur le comportement à long terme du combustible utilisé,

- étude de la production d'hélium pendant l'entreposage de longue durée du combustible utilisé, production susceptible de pulvériser la matrice et d'en limiter la capacité de confinement.

Ces recherches ont donné les résultats qui suivent.

Le rayonnement synchrotron a fourni une confirmation expérimentale de la séquence d'oxydation de  $\text{UO}_2$  à  $\text{U}_3\text{O}_8$  ( $\text{UO}_2 \rightarrow \text{U}_4\text{O}_9/\text{U}_3\text{O}_7 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$ ) qui est la même pour les monocristaux, les pastilles frittées et les poudres de  $\text{UO}_2$ . L'oxydation des monocristaux (de taille comparable à celle de la pastille frittée) et celle des poudres sont toutes deux gouvernées par la *diffusion* de l'oxygène à travers leur surface (figure II.10). En revanche, la loi d'oxydation qui régit le comportement des *pastilles frittées* est complexe, mêlant contributions intra- et intergranulaire, et conduit à des épaisseurs oxydées qui croissent linéairement avec la durée d'oxydation. L'état de division du matériau joue certainement un rôle essentiel dans cette cinétique d'oxydation, mais il n'en demeure pas moins qu'au bout d'un long temps d'oxydation, le comportement des pastilles frittées irradiées met en péril l'intégrité de la pastille. En outre, la germination de l'oxyde  $\text{U}_3\text{O}_8$  peut être mise en évidence dès 180 °C, une température relativement basse pour le stockage ou l'entreposage.

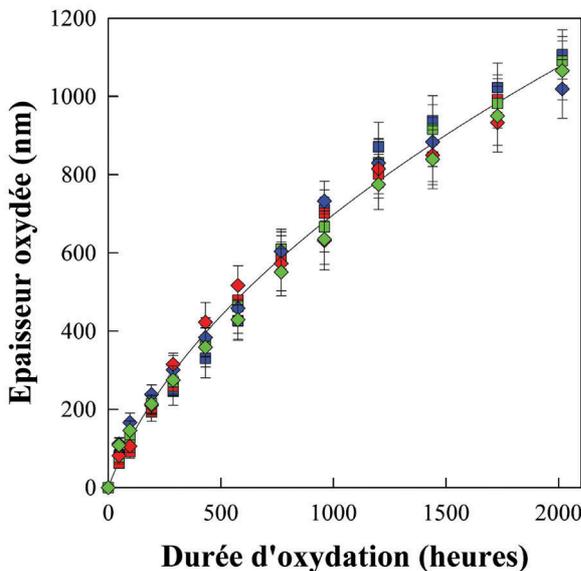
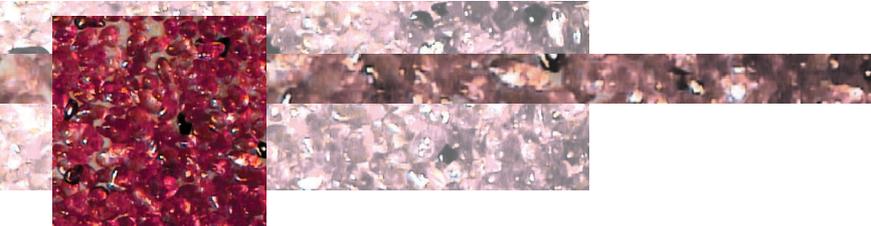


Figure II.10 : Cinétique de l'oxydation de monocristaux de  $\text{UO}_2$  de différentes orientations cristallographiques à  $T = 180$  °C.

Les carrés correspondent aux cristaux vierges de toute irradiation ; les losanges représentent des cristaux préalablement irradiés avec des ions Xe de grande énergie. © CNRS

La fission modifie la composition chimique du combustible (diminution de la teneur en uranium et incorporation de produits de fission) et endommage sa microstructure. Des implantations ioniques par ions lourds ont été utilisées pour simuler l'irradiation à fort taux de combustion du combustible et évaluer l'influence de ces modifications sur la formation de nouvelles phases et sur la stabilisation des oxydes inférieurs. La valence et la taille du cation substitué à l'uranium jouent un rôle fondamental, notamment via leur influence sur l'énergie réticulaire du solide : par exemple, la diminution du rayon ionique du cation en substitution induit une stabilisation du cristal. L'implantation favorise une transformation structurale de type monocristal - polycristal (polygonalisation) et l'endommagement balistique qui l'accompagne conduit à la formation d'un réseau de dislocations, mais jamais à l'amorphisation du matériau, même à fluence élevée. En revanche, l'implantation ne modifie que peu le comportement du monocristal vis-à-vis de l'oxydation. Ce résultat confirme que l'oxydation de  $\text{UO}_2$  en oxydes intermédiaires est encore contrôlée par la diffusion de l'oxygène à travers la couche suroxydée. Par contre, l'oxydation de  $\text{U}_3\text{O}_7$  à  $\text{U}_3\text{O}_8$  n'a plus un caractère diffusif, mais est vraisemblablement du type germination - croissance, dans lequel la nature du matériau n'influe que sur les cinétiques de transition.

Dans la transition fluorine-lamellaire, l'organisation du sous-réseau uranium est largement préservée, tandis que le sous-réseau oxygène subit d'importantes transformations, les distorsions qui en résultent constituent



le moteur de la transition structurale vers  $U_3O_8$ . Le sous-réseau oxygène des oxydes inférieurs stabilise un excès d'atomes d'oxygène en son sein, par la formation d'agrégats d'anions  $O^{2-}$  répartis de manière périodique. La difficulté majeure est de comprendre comment l'organisation locale de ces agrégats dans la structure fluorine du sous-réseau oxygène induit un déplacement cohérent des plans d'uranium lors de la transition et conduit à la structure de l'oxyde  $U_3O_8$ . La répartition et la nature des agrégats ont été caractérisées expérimentalement dans les différentes variétés d'oxydes intermédiaires entre  $U_4O_9$  et  $U_3O_7$ . Ce travail, terminé pour  $U_4O_9$ , est en cours pour  $U_3O_7$ . Le mécanisme de la transition structurale reste à décrire, du fait de la complexité de la structure des oxydes intermédiaires.

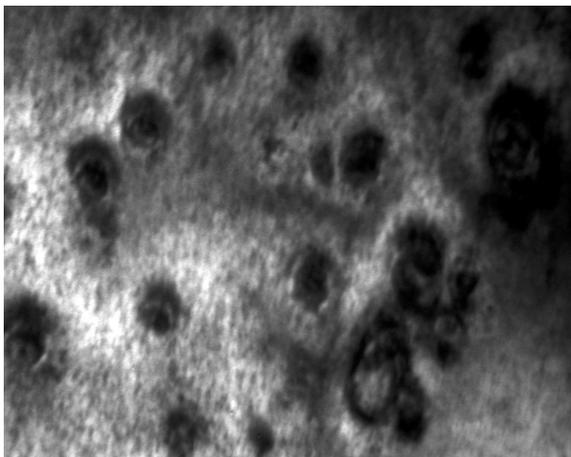


Figure II.11 : Micrographie de bulles d'hélium dans  $UO_2$  implanté et recuit à 700 °C. © CNRS

La désintégration alpha des actinides produits par capture neutronique, lors du passage du combustible en réacteur, entraîne la production de quantités importantes d'hélium (environ 0,7 atome d'hélium pour cent atomes d'uranium dans un UOX de taux de combustion 47,5 GWj/t). Du fait de son insolubilité dans la matrice, l'hélium s'agglomère sous forme de bulles, conduisant à l'altération de l'intégrité des pastilles. Les mécanismes responsables de la diffusion des bulles de gaz, de leur agrégation, puis de l'éventuel relâchement de l'hélium dans la matrice  $UO_2$  sont en cours d'étude. Des cloques de grande taille (entre 20 et 200 nm) se forment dès 600 °C dans les monocristaux (figure II.9). Des techniques de caractérisation par faisceaux d'ions ont localisé l'hélium en position octaédrique dans la maille cristalline de  $UO_2$  et suivi son relâchement en fonction de la température. Dans le cas d'une faible concentration (0,2 %

d'hélium implanté entre 600 et 1 100 °C dans des pastilles frittées, une compétition s'établit entre le relâchement de l'hélium (vraisemblablement sa fraction localisée aux joints de grains) et son piégeage dans les bulles d'hélium en croissance. Au-delà de 1 100 °C, les bulles d'hélium sont remises en solution dans la matrice  $UO_2$  et l'hélium est expulsé hors de l'échantillon. Lorsque la concentration d'hélium incorporée dans le matériau est plus grande (1 %), la précipitation des bulles, observée dès 500 °C, conduit à l'exfoliation du matériau.

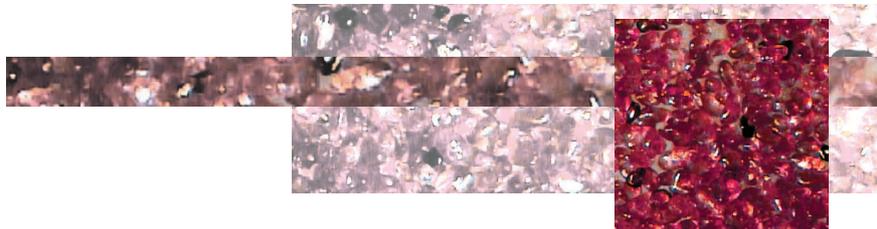
L'extrapolation du comportement à long terme du combustible utilisé nécessite la compréhension des mécanismes de dégradation de cette matrice particulière de confinement des déchets nucléaires. Afin de déterminer les paramètres clés de sa stabilité, ses principales caractéristiques physiques et chimiques ont été modélisées en simulant le combustible utilisé par des cristaux de  $UO_2$  (sous forme de monocristaux ou frittés) soumis à différents traitements (oxydation, irradiation, dopage). La compréhension du mécanisme de la transformation structurale du combustible utilisé est en effet nécessaire pour la différer le plus possible, voire l'annihiler totalement.

### 3. Modélisation numérique de la migration des radionucléides

Ces recherches ont été menées par des équipes de recherche du domaine de mathématiques appliquées du CNRS, des Universités et des Instituts de recherche. Leur objectif était de développer des outils et méthodes de modélisation et de calcul numérique, efficaces et robustes, contribuant à :

- l'estimation du comportement à long terme d'un stockage de déchets radioactifs en formation géologique,
- une amélioration de méthodes rigoureuses pour les calculs de performance et les analyses de sensibilité (impacts radiologiques sur la biosphère),
- l'établissement et la validation de modèles cohérents avec les concepts phénoménologiques concernés, puis la mise à disposition de la communauté des différents acteurs du stockage de ces outils et méthodes de simulation numérique.

Dans les analyses d'un stockage, la dimension des ouvrages, les échelles de temps considérées et la complexité des phénomènes à prendre en compte sont



## Les boucles de vérifications

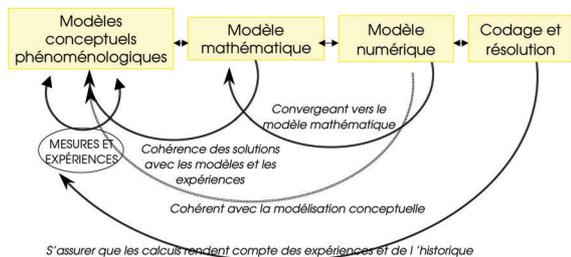


Fig. II.12 : Rétroactions entre les diverses étapes de la simulation, depuis la compréhension du phénomène à simuler jusqu'à la production de prédictions numériques : modèles conceptuels phénoménologiques ; modèle mathématique ; modèle numérique ; codage et résolution/vérification de cohérence des solutions mathématiques et des résultats de simulation avec les modèles conceptuels et les expériences ; vérification de la convergence des modèles numériques vers le modèle mathématique ; calage sur les mesures et les expériences. © CNRS

telles que des expériences en laboratoire ne peuvent prédire le comportement des radionucléides à confiner, ni celui des ouvrages et du milieu géologique concerné. La simulation numérique joue alors un rôle fondamental dans les analyses sur lesquelles s'appuie l'évaluation de faisabilité. C'est un outil d'autant plus indispensable que la représentation des phases d'exploitation et de fermeture du stockage nécessite une caractérisation fine de certaines étapes de l'évolution du site. Les équipes impliquées dans la phénoménologie complexe du transport/migration des radionucléides doivent donc absolument disposer de telles méthodes, qui se sont déjà avérées efficaces, performantes et robustes dans des domaines aussi variés que la météorologie, l'aérodynamique, l'ingénierie pétrolière ou la modélisation financière. Il est naturellement indispensable de connaître le niveau d'approximation et les limites de validité des modèles utilisés, afin que le biais introduit par chacun d'eux puisse être estimé (figure II.12).

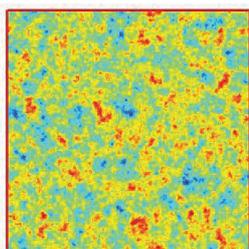


Fig. II.13 : Champ de perméabilité aléatoire de distribution log-normale donné sur une grille de 512x512. © IRISA / CNRS

De plus en plus détaillés, et se voulant de plus en plus précis, les modèles physiques sur lesquels s'appuient les

simulations numériques adoptent différentes échelles spatiales et temporelles, qui vont de l'alvéole (échelle métrique) pour les calculs « champ proche » au site entier de stockage (échelle plurikilométrique) pour les calculs « champ lointain », et de l'instantané aux centaines de milliers d'années. Il leur faut non seulement prendre en compte l'interaction de processus mécaniques, thermiques, hydrologiques et physico-chimiques variés, mais aussi les coupler sur des temps parfois particulièrement longs. À chaque échelle spatio-temporelle considérée doivent donc être associés un modèle et des paramètres « effectifs », qui peuvent n'être pertinents qu'à cette seule échelle ; en outre, d'éventuelles lacunes de connaissance, des incertitudes expérimentales et les simplifications réalisées au cours de la modélisation sont autant de faiblesses inévitables qui doivent pouvoir être surmontées par des méthodes modernes.

Se fondant sur ce constat, les équipes de recherche ont structuré leur travail sur les quatre thèmes scientifiques suivants :

- couplages multidomains,
- couplages multiphénomènes,
- modélisation mathématique, changements d'échelle,
- estimation/prédiction.

### 3.1. Couplages multidomains

D'une façon générale, il s'agissait ici de développer des méthodes de résolution de systèmes à très grand nombre d'équations, ainsi que des méthodes d'approximation et d'appréciation de la validité des calculs qui accroissent l'efficacité des simulations numériques du comportement d'un stockage et de son environnement.

Les valeurs numériques des paramètres physiques (perméabilité hydraulique, vitesse des écoulements, etc) qui caractérisent les milieux géologiques peuvent varier considérablement et rapidement dans l'espace (figure II.13). Ainsi, autour d'un site de stockage, la région étudiée peut comporter plusieurs couches géologiques, elles-mêmes divisées en sous-domaines dont les caractéristiques sont uniformes, mais qui peuvent varier de plusieurs ordres de grandeur d'un sous-domaine à l'autre. Des méthodes ont donc été étudiées qui permettent de calculer les variations de la valeur d'une ou plusieurs grandeurs physiques sur la totalité du domaine géologique étudié, lorsqu'on sait les obtenir de

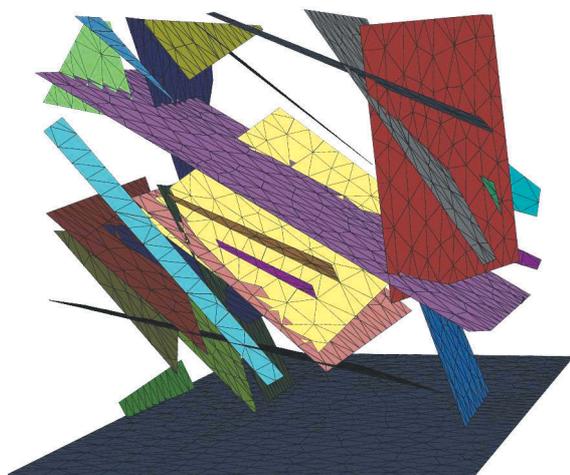


manière efficace (rapide et précise) sur chacun des sous-domaines. Cette démarche permet d'appliquer à la situation physique une discrétisation, dans le temps et l'espace optimisée pour chaque sous-domaine ; un tel maillage se prête ensuite aisément au calcul parallèle. Il offre également les moyens de repousser les limites introduites par les capacités des ordinateurs. Des exemples de quelques réalisations sont donnés ci-dessous.

### 3.1.1. Simulation du comportement hydromécanique des milieux poreux fracturés

Si le milieu physique considéré est fracturé, les contraintes mécaniques qu'il subit sont déterminantes pour l'évolution de son comportement hydraulique et donc pour la migration des radionucléides. Des contraintes fortes dans certaines directions pourront par exemple refermer des fractures et diminuer ainsi sa perméabilité. Les méthodes développées utilisant le couplage multidomaines ont permis d'évaluer la modification des capacités de transfert d'une zone endommagée (EDZ) lors du creusement des galeries du stockage.

Fig. II.14 : Résultats d'un calcul des ouvertures d'un ensemble de fractures résultant d'une compression verticale. © CNRS



### 3.1.2. Simulation en champ lointain du site de stockage

Le calcul de la pression et de l'écoulement autour du site de stockage a fourni un test en vraie grandeur des méthodes numériques utilisant le couplage multidomaines. La décomposition en sous-domaines a été appliquée à un modèle comprenant 6 couches géologiques, chacune d'elles étant divisée en 2 sous-domaines aux propriétés hydrogéologiques uniformes, mais variant de plusieurs ordres de grandeur de l'un à l'autre. Le champ de pression hydrostatique et l'écoulement ayant

été calculés sous-domaine par sous-domaine, un processus itératif a permis d'obtenir sur le site tout entier une description de la pression et de l'écoulement qui soit physiquement correcte, en particulier à la traversée des frontières entre sous-domaines.

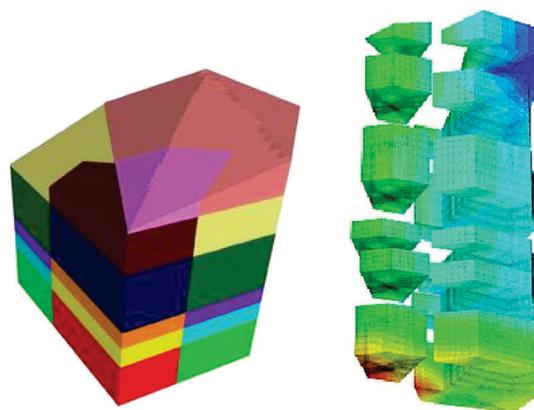


Fig. II.15 : Calcul du champ de pression autour d'un site « simplifié » de stockage, sur le site de Bure : à gauche, le domaine de calcul découpé en 12 sous-domaines, dans une vue dilatée verticalement, et à droite, le champ de pression dans une vue dilatée et éclatée des 12 sous-domaines ; le calcul a été réalisé en parallèle sur 12 processeurs. © Inria

### 3.1.3. Méthodes particulières

À côté de ces méthodes d'éléments finis et de volumes finis, qui calculent les valeurs de la quantité physique d'intérêt sur un maillage donné, d'autres méthodes existent, dites particulières, qui suivent des particules en mouvement et doivent à leur simplicité d'emploi d'être très utilisées en hydrogéologie. Elles donnent notamment des résultats précis, là où les vitesses d'écoulement sont importantes. Elles peuvent en outre être couplées à un code d'éléments finis résolvant le problème du transport sur un maillage.

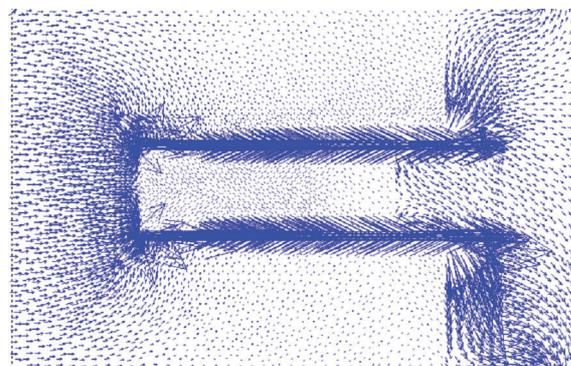


Fig. II.16 : Calcul du champ de vitesses d'écoulement dans la roche-hôte, autour d'une alvéole de stockage. © Université Bordeaux 1

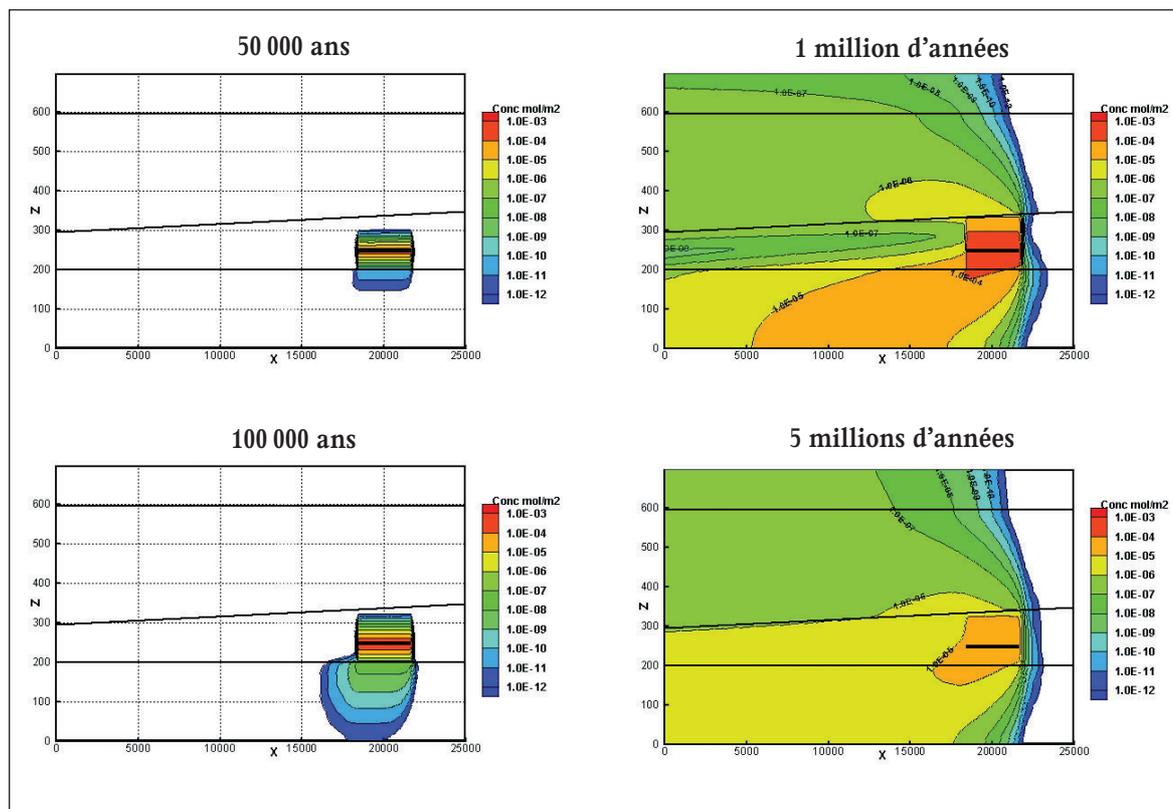
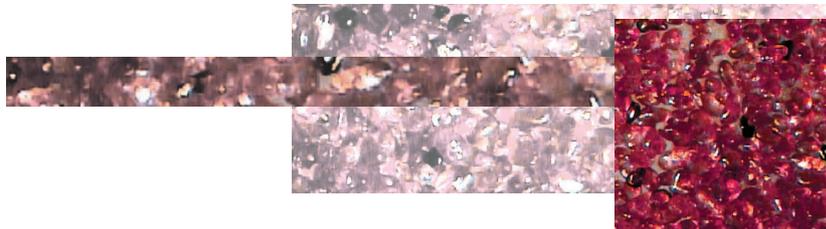


Fig. 6 : Calcul de l'évolution des concentrations d'un contaminant (césium 135) dans une coupe du sous-sol, la source étant représentée par le trait noir gras. Les radionucléides restent confinés au voisinage du site de stockage jusqu'à 1 million d'années, et même alors, les concentrations restent faibles, sauf au voisinage de la source ; les diverses barrières jouent bien leur rôle protecteur. Ces résultats ont été obtenus au cours de l'exercice Couplex. © CNRS

Ce couplage, réalisé au sein du code Estel d'EDF, a amélioré les performances de celui-ci, tant au niveau de la précision que de la rapidité.

### 3.1.4. Exercice Couplex de qualification de code de simulation de transport/migration en milieu saturé

Cet exercice est basé, dans un modèle de champ lointain, sur la simulation numérique du transport/migration de radionucléides, à partir d'un site constitué d'alvéoles de stockage. Il a permis de comparer la robustesse et l'efficacité des méthodes employées pour simuler numériquement le transport et l'hydrologie en milieu saturé d'eau. Son objectif de qualification, de comparaison et d'estimation, a justifié l'emploi de modèles simplifiés, mais encore réalistes, dans un contexte de calcul de sûreté. Les résultats obtenus ont fait l'objet d'un numéro spécial de la revue « Computational Geosciences ». Cet exercice a mobilisé la communauté scientifique internationale, stimulé ses équipes de calculs et finalement permis d'écarter des méthodes prétendues « universelles ». Un tel exercice est maintenant une étape indispensable et une référence pour la qualification de codes dans les domaines du transport et de l'écoulement. (figure II.17)

### 3.1.5. Évaluation d'erreur et adaptation du maillage pour uniformiser l'erreur

L'évaluation des erreurs inhérentes à un calcul numérique exécuté sur un maillage donné fournit une appréciation non seulement de la qualité numérique de la simulation, mais aussi des critères permettant

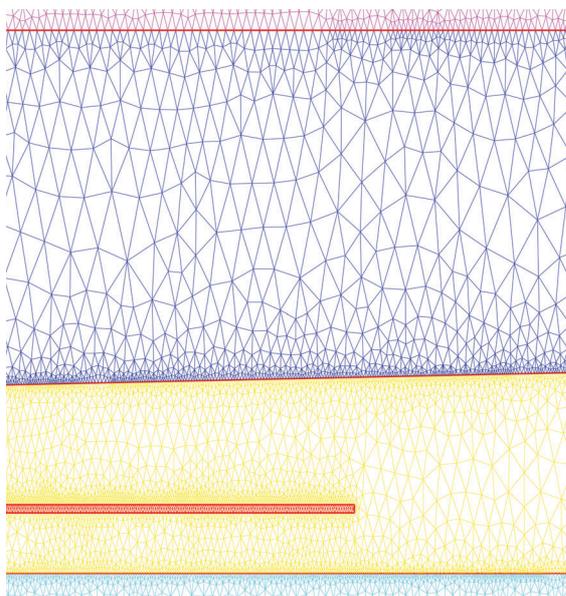


Fig. II.18 Maillage adapté au calcul d'un champ de vitesses pour l'exercice COUPLEX. Le maillage n'est pas uniforme, afin que l'erreur numérique soit inférieure à un seuil fixé dans tout le domaine étudié. © École des Ponts et Chaussées



d'optimiser le maillage et de réduire et uniformiser ces erreurs dans l'espace. Le coût du calcul pour une erreur donnée s'en trouve en outre minimisé. Ceci est illustré sur la *figure II.18*, où le maillage n'est raffiné qu'aux seuls endroits nécessaires, ici aux frontières des couches et au voisinage de la source (en rouge sur la figure). Une estimation de l'erreur en chaque point a été obtenue par le code, qui construit automatiquement, où c'est nécessaire, un nouveau maillage dans lequel se trouve réduite l'erreur inhérente au calcul numérique.

### 3.2. Couplages multiphénomènes

La simulation du comportement des radionucléides en situation de stockage doit tenir compte d'un grand nombre de phénomènes physiques différents.

Pour réduire la complexité de cette situation, dans un calcul classique « multiphénomènes » les différents phénomènes sont d'abord simulés séparément, puis enchaînés à la suite les uns des autres, sans tenir compte des rétroactions possibles. Ne pas prendre en compte d'éventuels couplages rétroactifs entre des phénomènes

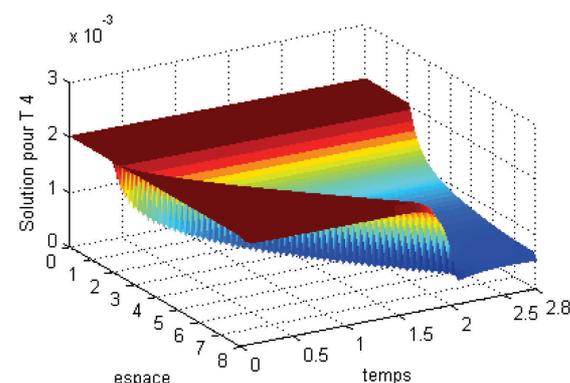
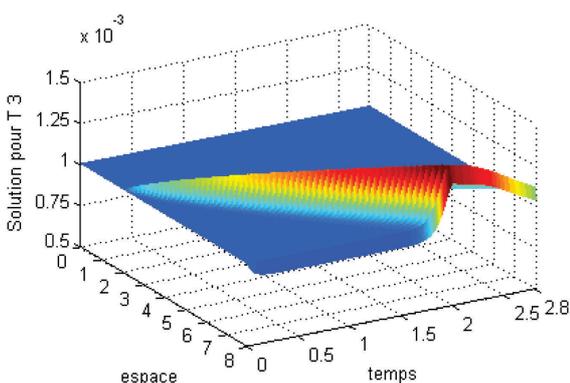
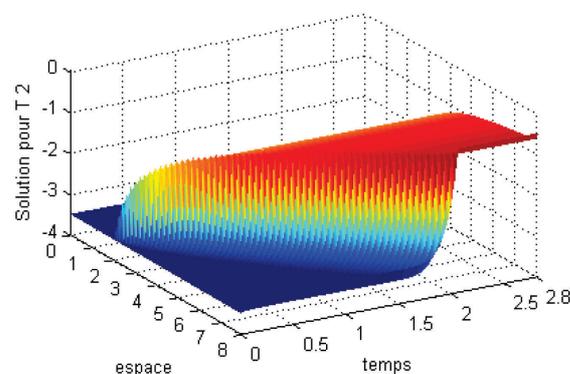
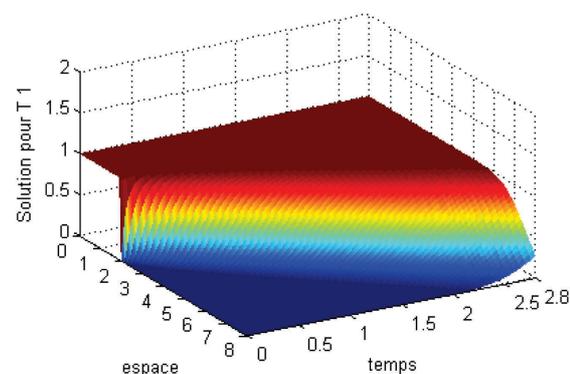
physiques différents simplifie considérablement la résolution numérique et épargne donc du temps de calcul, mais la complexité des phénomènes en jeu étant ignorée, la prédiction peut s'écarter dangereusement de la réalité.

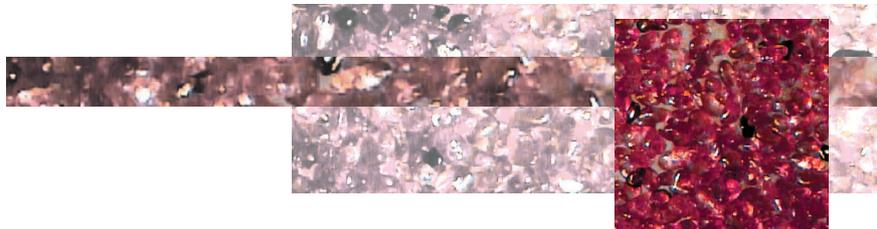
Des méthodes ont donc été recherchées, qui conservent les rétroactions lorsque c'est nécessaire, tout en conservant maintenant des temps de calcul raisonnables. Elles ont été appliquées au transport de radionucléides en interaction chimique, au comportement mécanique des sols couplé à l'hydrogéologie, ou encore au couplage du transport en subsurface des radionucléides avec les échanges sol-biosphère.

#### 3.2.1. Couplage d'un modèle de transport/hydrologie à un modèle de géochimie

Cette étude visait à comprendre et à reproduire l'altération des propriétés de transport des argilites soumises à des perturbations alcalines et/ou oxydantes, ou encore la dégradation des barrières artificielles (bétons, verres, métaux). Les phénomènes chimiques

Fig. II.19 : Simulation numérique d'une expérience de transport réactif en laboratoire : concentrations, dans l'espace et le temps, des ions  $H^+$  (en haut à gauche),  $O_2^-$  (en haut à droite),  $Fe^{2+}$  (en bas à gauche) et  $SO_4^{2-}$  (en bas à droite). © Inria



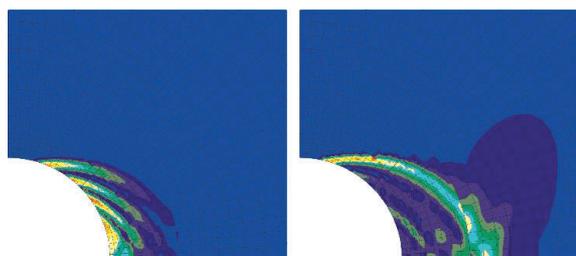


rencontrés dans ces situations sont en effet nombreux : hydrolyse, oxydoréduction, précipitation, dissolution, échanges d'ions, réactions entre espèces chimiques et matrice rocheuse, etc.

Pour obtenir les résultats de la *figure II.19*, la partie « transport » du modèle a été d'abord approchée sur un maillage spatial ; l'évolution au cours du temps est ainsi contrôlée par un système différentiel simple dont la résolution globale permet un contrôle automatique du pas de temps. Le choix de cette méthode a permis de réduire, d'un facteur compris entre 5 et 10, le temps de calcul par rapport à l'approche classique qui résout séparément le transport et la chimie à chaque pas de temps.

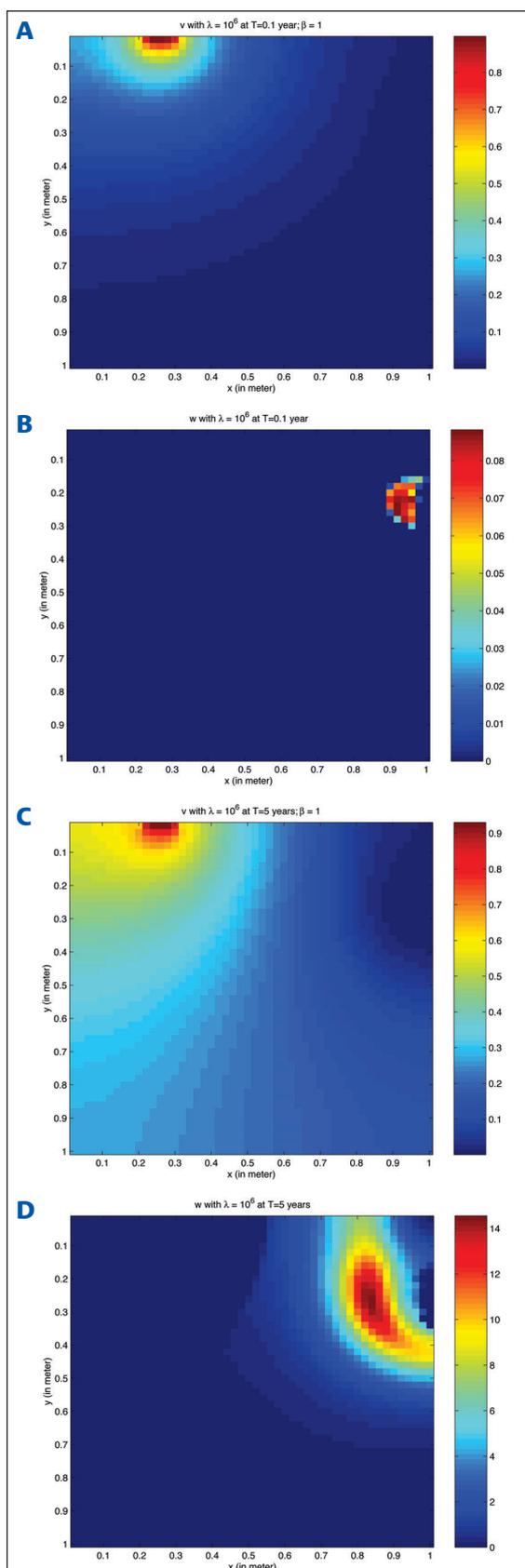
### 3.2.2. Qualification de code géo-hydrromécanique

Des tests fondés sur des modèles de simulation en milieu hydro-mécaniquement fragile ont été réalisés afin d'évaluer la capacité des codes à simuler, dans une roche initialement non saturée, l'endommagement induit par les travaux d'excavation d'un éventuel site de stockage. Ils ont permis de comparer la fiabilité et la robustesse des méthodes numériques utilisées traditionnellement pour simuler ce problème physique, qui est un des plus difficiles auxquels les projets de stockage sont confrontés. Une forte dépendance des résultats vis-à-vis des maillages a été mise en évidence, laquelle ne conduit pas à une localisation stable des zones réellement endommagées.



*Fig. II.20 : Simulation des zones de possible endommagement (EDZ) : à gauche, les zones dans lesquelles des fractures peuvent apparaître, devenant des chemins privilégiés d'infiltration ; à droite, un zoom de la figure de gauche sur les zones où l'évolution des fractures peut être la plus rapide. © CNRS*

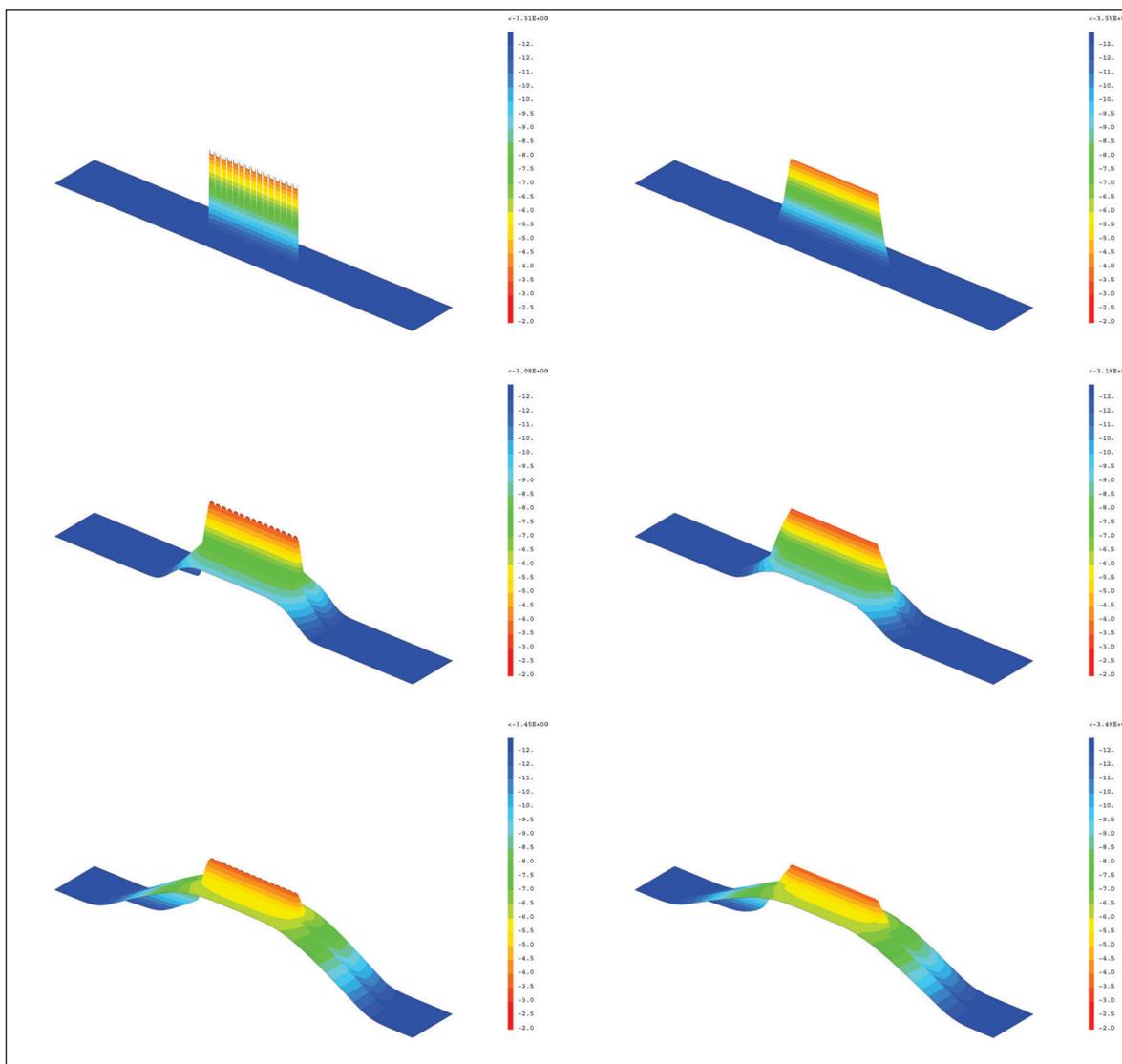
Ayant conclu au caractère « mal posé » des modèles utilisés dans ce domaine, les évaluateurs ont alors entrepris une réflexion théorique approfondie sur la validité de ces modèles. Un champ important de recherche en modélisation a ainsi été ouvert : l'origine de l'instabilité est maintenant comprise et les propriétés intrinsèques et numériques d'un nouveau modèle « stabilisé » sont en cours d'étude.



*Fig. II.21 : Simulation de la coprecipitation de la portlandite, due à la diffusion des espèces aqueuses apportées sur les faces supérieures de l'échantillon : concentration en  $Ca^{2+}$  (en haut) et en  $Ca(OH)_2$  (au-dessous), après 0,1 an, puis à 5 ans. La méthode utilisée pour ce couplage de type « global » a été implémentée dans Alliances (plate-forme d'intégration, développée par l'Andra, le CEA et EDF, pour simuler et analyser les phénomènes importants dans le comportement d'un site de stockage, aussi bien pour les études de phénoménologie que pour celles de sûreté). © CEA*



Fig. II.22 : Comparaison des niveaux de concentration en iode 129, après 1 000, 300 000 et 1 000 000 ans, obtenus par une simulation détaillée à une échelle fine (à gauche) et par une simulation basée sur le modèle « homogénéisé » correspondant (à droite). Malgré son caractère « global », cette dernière simulation, moins détaillée, rend cependant bien compte des pics de concentration au voisinage des conteneurs. © CNRS



À la suite de ces deux exercices (§ 3.1.4. et 3.2.2), une nouvelle qualification de codes de calcul en géochimie/transport est en préparation, afin d'évaluer la capacité des méthodes numériques à prendre en compte l'interaction de différents phénomènes chimiques, y compris l'apparition, la propagation et l'interaction entre eux de « fronts » de concentration.

### 3.3. Modélisation mathématique, changements d'échelle

La validité des modèles sur lesquels reposent les simulations numériques, ou que testent les expériences en laboratoire, doit être acquise à l'échelle à laquelle la simulation s'intéresse : échelle décimétrique de l'échantillon en laboratoire, métrique d'une alvéole de

stockage, kilométrique du site tout entier. En outre, la complexité des modèles physiques impose de hiérarchiser leurs effets à chacune de ces échelles.

Pour valider les modèles et paramètres effectifs à une échelle globale, à partir des résultats obtenus à une échelle d'un ordre de grandeur moindre, il est nécessaire de s'appuyer sur des méthodes mathématiquement robustes, dites *asymptotiques*.

Les travaux correspondants, qui jouent en simulation numérique le rôle d'un téléobjectif en photographie, ont été appliqués aux domaines suivants :

- description macroscopique (simulation du « champ lointain » pour les calculs de sûreté) de l'hydrologie et de la migration dans des roches très hétérogènes,
- description mésoscopique (simulation du « champ

proche ») de l'hydrologie et du transport en présence de roches fracturées (EDZ) ou en situation de dissolution/précipitation,

- ou encore transport de radioéléments répartis initialement dans un très grand nombre d'alvéoles disséminées.

### 3.3.1. Changement d'échelle des sources de relâchement pour les calculs « champ lointain »

Pour estimer l'impact radiologique des radionucléides relâchés jusqu'à une région relativement éloignée du site de stockage, un modèle « champ lointain » d'émission de radionucléides par le site de stockage tout entier doit être établi à partir d'un modèle d'émission par chacun des conteneurs. Il s'agit donc de passer de modèles validés en champ proche à des modèles applicables en champ lointain, en ne gardant de la phénoménologie que ce qui est cohérent avec cette dernière échelle et en négligeant ce qui n'apparaît pas à une échelle moindre (figure II.22).

Deux modèles globaux différents apparaissent, suivant que l'on est en début ou en fin de relâchement des radioéléments. Différents niveaux d'endommagement de la roche environnante (confinement parfait, fuites contenues sur la seule zone du site, échappement dans les galeries) ont été envisagés, qui aboutissent à des modèles « champ lointain » différents. Ces méthodes et les résultats obtenus sont particulièrement novateurs dans ce type de problématique, pour lequel les simples moyennes « empiriques » employées jusqu'à présent ne permettaient, dans les modèles « champ lointain », ni de conserver les pics de relâchement, ni de les différencier suivant le degré d'endommagement local.

### 3.3.2. Modèles de transport/écoulement multicomposants à travers des milieux poreux fracturés

Les données provenant du site granitique d'Aspö (Suède) montrent que des vitesses de filtration élevées y sont observées, tant dans les fractures que dans les blocs. On se trouve donc dans une situation où les effets dus au transport par filtration l'emportent sur ceux dus au transport par diffusion. Or ces régimes, et les méthodes numériques utilisées pour les simuler, sont très différents dans le milieu fracturé et dans les blocs. Un modèle détaillé, impliquant en outre un réseau particulièrement dense sur une région assez grande et sur toute la durée de la radioactivité des éléments transportés, demanderait des temps de calcul prohibitifs. Pour contourner cette difficulté, une caractérisation globale du comportement d'un tel milieu, c'est-à-dire une description mésoscopique, a été recherchée. Ce modèle, dont tous les paramètres effectifs (porosité, perméabilité, terme d'échange, dispersion) peuvent être explicités et calculés à partir des données expérimentales, peut ensuite être utilisé pour calculer, à moindre coût, sur un maillage moins dense que le réseau de fractures lui-même (figure II.23).

### 3.3.3. Calcul des paramètres hydrologiques effectifs dans diverses situations d'hétérogénéités

En s'appuyant sur des données de sismique inverse, des modèles de géostatistique et des techniques de caractérisation, un modèle peut être élaboré pour les formations géologiques, qui associe des paramètres hydrogéologiques (perméabilité, porosité, etc.) à plusieurs millions de mailles. Cependant, il est particulièrement difficile de prendre en compte cette complexité

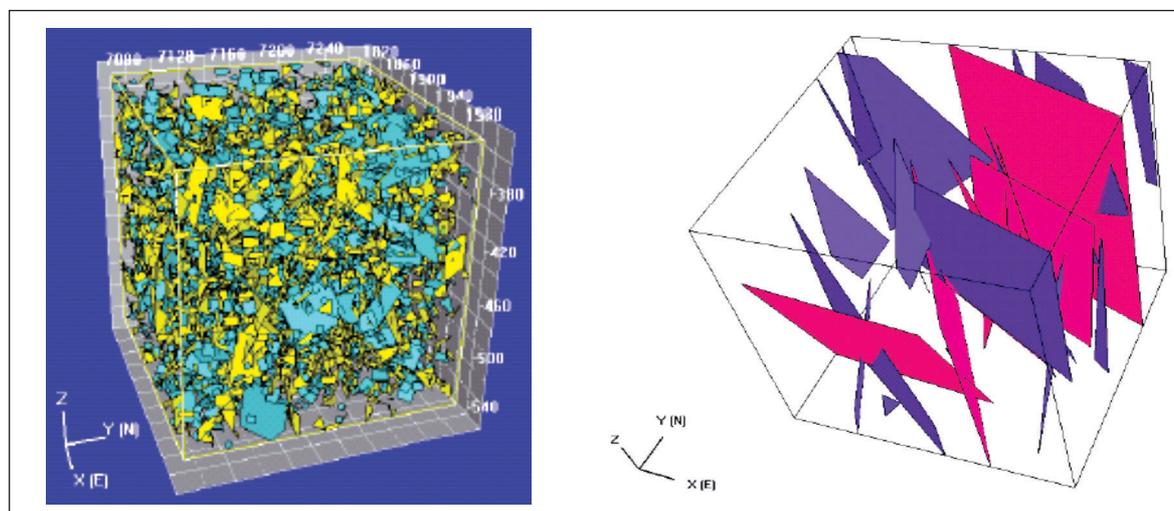
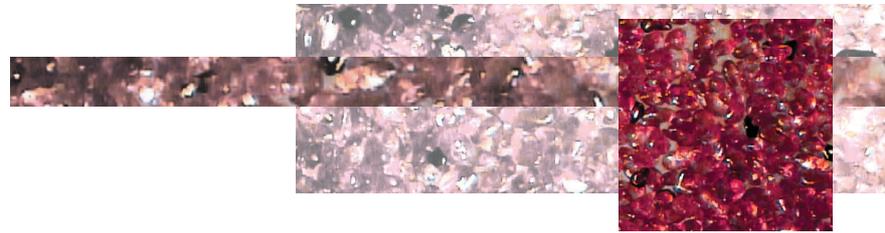
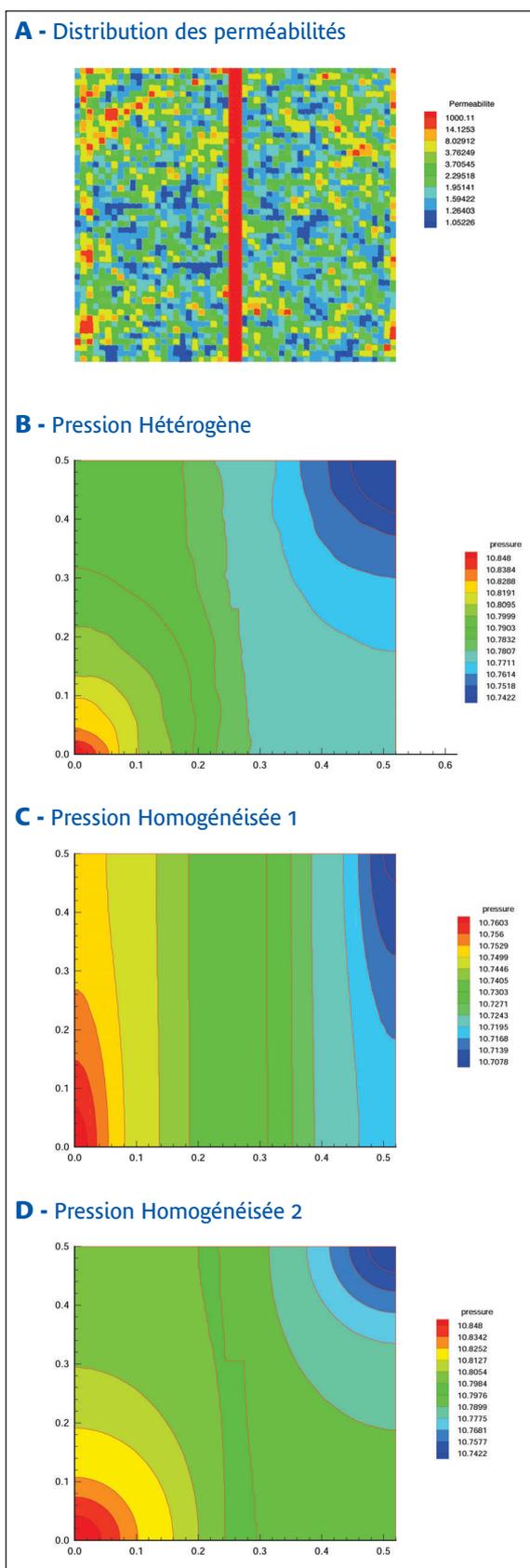


Fig. II.23 : Réseau de fissures du site granitique d'Aspö, sur lequel sont développés des modèles « globaux » de transport/écoulements multicomposants : à gauche, le réseau des fractures de fond ; à droite, les fractures principales. © CEA



Fig. II.24 : Comparaison de trois simulations d'un milieu poreux traversé par une fracture : carte détaillée des perméabilités d'une zone traversée par une faille rectiligne (en haut) ; niveaux de pression obtenus par simulation détaillée, puis par une simulation s'appuyant sur un modèle homogénéisé « global », enfin sur un modèle homogénéisé en 3 zones (en bas). © CNRS



dans des simulations numériques d'écoulement de fluides en milieux poreux hétérogènes. Même si, dans un tel modèle, des phénomènes peuvent être simulés au moyen de calculs parallèles, les temps de calcul sont encore trop longs et d'autres difficultés ne sont pas exclues (convergence, stabilité, ...). En outre, le modèle géologique devant respecter au mieux les particularités géométriques du domaine sur lequel sont simulés les écoulements, le maillage résultant de celui-ci est en général irrégulier.

La simulation sur un maillage régulier et relativement grossier conduirait à des calculs très rapides, mais pour utiliser une telle simulation, il faut auparavant transposer, à l'échelle mésoscopique, les caractéristiques géologiques obtenues sur les maillages fins et déstructurés. Pour cela, on a donc recouru aux méthodes de changement d'échelle, qui ont permis de construire un modèle équivalent, en calculant des paramètres géologiques effectifs, à partir de données ou de caractéristiques locales (figure II.24).

Une plate-forme de changement d'échelle numérique, *J-Homogenizer*, a été mise à la disposition des chercheurs. Elle calcule les coefficients effectifs obtenus par des méthodes asymptotiques de mise à l'échelle (perméabilité absolue, perméabilités relatives, pression capillaire, dispersion, etc.), pour des écoulements mono ou multiphasiques en milieux poreux.

### 3.4. Estimation/prédiction

Un problème inverse, ou d'estimation de paramètres, consiste à obtenir, à partir de mesures expérimentales, la valeur numérique de paramètres qui ne sont pas directement mesurables. L'application ciblée ici était la détermination des paramètres hydrogéologiques d'un site de stockage, la quantification des incertitudes affectant les simulations du comportement du site au cours du temps, ainsi que l'estimation des impacts radiologiques en des lieux précis. Ces recherches ont pour but, *in fine*, d'optimiser l'organisation du site lui-même et de donner une estimation statistique du risque pour une configuration donnée du stockage.

#### 3.4.1. Identification des paramètres

Les études ont porté sur l'identification numérique des paramètres hydrauliques et de transport non mesurables dans un milieu de type argilite. Ces problèmes numériques étant très instables du fait de l'hétérogénéité du milieu, ils ont été abordés par plusieurs techniques (paramétrisation et optimisation de forme et de

taille des zones). En raison de cette instabilité, une analyse de sensibilité par rapport aux données a été menée, de façon à quantifier les incertitudes liées à leur imprécision. Ces méthodes ont été validées sur les données expérimentales du Mont Terri et peuvent maintenant être utilisées pour celles qui sont ou seront acquises sur le site de Bure.

### 3.4.2. Analyse de sensibilité

Un « plan d'expériences » est formé par un ensemble de points « bien placés » dans le domaine des paramètres étudiés. La méthodologie associée a deux volets : le premier est l'échantillonnage conduisant au choix de ces points, et le second est le tracé, par approximations, d'une surface de réponse reliant les valeurs de la variable d'intérêt en ces points, fournies par un code de simulation numérique (figure II.25). L'utilisation répétée d'un code de simulation, très lourde en temps de calcul (et qui n'est déjà qu'une approximation de la réalité) est alors remplacée par la lecture des valeurs numériques sur la surface de réponse, ce qui réduit considérablement les temps du calcul.

Les équipes ont mis en œuvre des méthodes de plans d'expériences numériques et de surfaces de réponse et déterminé le domaine de validité de la réponse d'un code de simulation de transport de radionucléides.

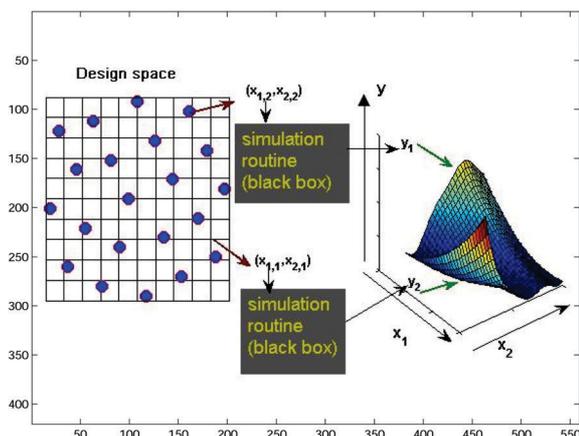
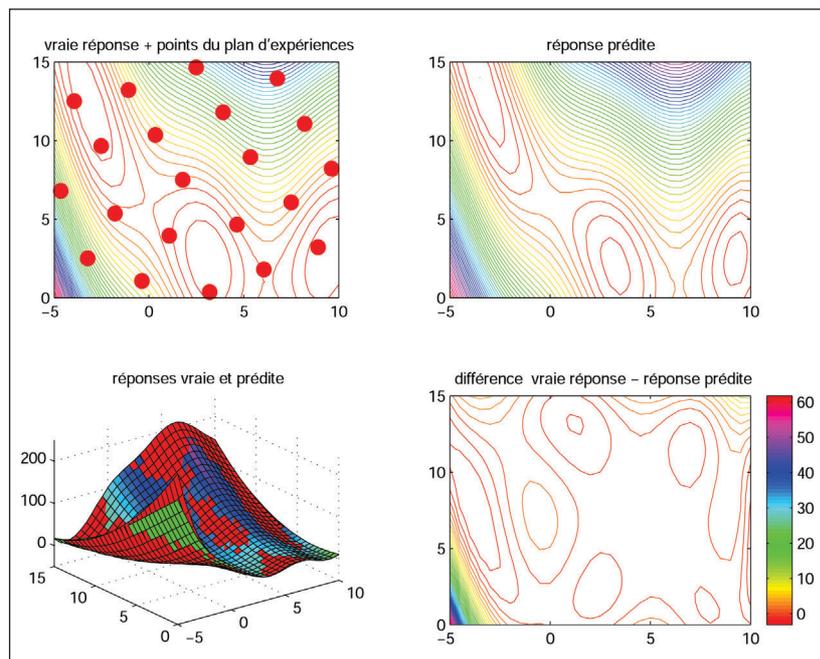


Fig. II.25 : Principe de mise en œuvre d'un plan d'expériences numérique : à gauche, échantillonnage du domaine d'intérêt ; à droite, construction d'une surface de réponse à partir des valeurs (ou réponses) obtenues par simulation numérique aux points de cet échantillonnage. © École des Mines de Saint-Étienne

Ce type d'approche permet non seulement d'ajuster un modèle simple en liant sa réponse aux paramètres pertinents, mais aussi d'identifier et de quantifier, parmi les paramètres d'entrée du code de calcul, les sources prépondérantes de variation de cette réponse (figure II.26).

Ce modèle simple se prête alors à des simulations par la méthode de Monte-Carlo, par exemple pour estimer la probabilité, pour chaque variable d'intérêt, de dépasser un certain seuil : alors qu'une seule simulation par le code initial demanderait plusieurs jours de calcul et que l'estimation d'une telle probabilité nécessite plusieurs milliers de simulations, l'utilisation du modèle simple, dont la réponse s'obtient en quelques secondes, rend possible et rapide des analyses de sensibilité.



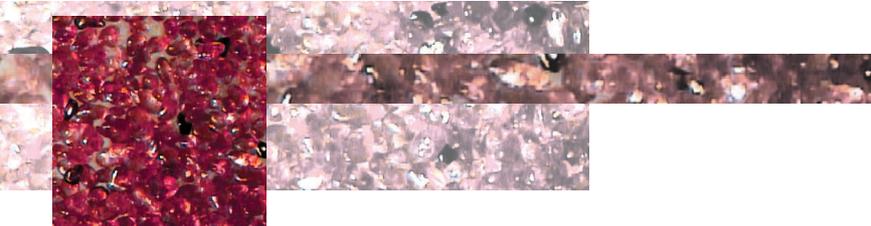
Des études systématiques de sensibilité et de robustesse des modèles vis-à-vis de leurs paramètres ont ainsi été menées sur la densité, la perméabilité et la porosité des milieux, la géométrie et la taille des fractures dans une zone endommagée, afin de quantifier la qualité de la modélisation et du degré de confiance à lui accorder.

### 3.5. Conclusion et perspectives à long terme

Avec les connaissances acquises sur le terrain, les études s'intéressent maintenant aux modèles plus complexes du champ proche, comme :

- la stabilisation des modèles hydromécaniques, pour localiser sans ambiguïté les déformations suivies d'endommagement lors des creusements,
- la caractérisation des propriétés globales d'une zone endommagée, à partir d'observations locales,
- l'étude d'écoulements complexes, insaturés (eau et air) et compressibles (avec des gaz comme l'eau, l'air ou l'hydrogène) dans les milieux géologiques fracturés,

Fig. II.26 : Exemple de construction d'une surface de réponse à partir d'un plan d'expériences et comparaison avec la réponse obtenue en chaque point du domaine par simulation numérique. © École des Mines de Saint-Étienne



- l'analyse numérique des couplages multiphénomènes en géohydrochimie pour le transport multiespèces,

- l'identification des paramètres du milieu à partir d'expériences en laboratoire souterrain, et à plus long terme, la formulation (sous forme de problème inverse) de modes optimaux de stockage satisfaisant aux règles de sûreté,

- l'établissement de modèles de transport de solutés réactifs en milieux poreux, à partir des lois établies au niveau du pore.

Comme dans beaucoup d'autres domaines, la simulation numérique appliquée à la problématique du stockage était récemment encore du ressort des seuls spécialistes de la phénoménologie associée (hydrogéologie, physique, géochimie, génie civil, mécanique des sols, transferts thermiques), dont le souci premier n'était pas d'utiliser les dernières avancées en mathématiques appliquées et calcul scientifique, ni de les développer. L'importance d'une analyse mathématique et numérique préliminaire est en effet souvent sous-estimée, de même que celle des vérifications et validations des étapes conduisant aux simulations finales. Dans certains cas, les réponses que peut apporter la modélisation mathématique, quant au choix des modèles phénoménologiques les plus appropriés à l'échelle des observations, étaient également méconnues.

La démarche des chercheurs qui, regroupés autour d'un noyau de mathématiciens appliqués, ont participé à ces études s'est davantage appuyée sur des concepts que sur des disciplines : bien que soucieux de voir appliquer leurs méthodes, ils n'en demeurent pas moins à l'écoute de ce que leurs collègues développent dans leur domaine. Grâce à cette approche transversale, les acquis issus de différents domaines ont pu profiter à celui du stockage : c'est ainsi que les méthodes numériques

hyperboliques étudiées en dynamique des gaz sont maintenant appliquées aux simulations de transport, lorsque la vitesse d'écoulement l'emporte sur celle de diffusion.

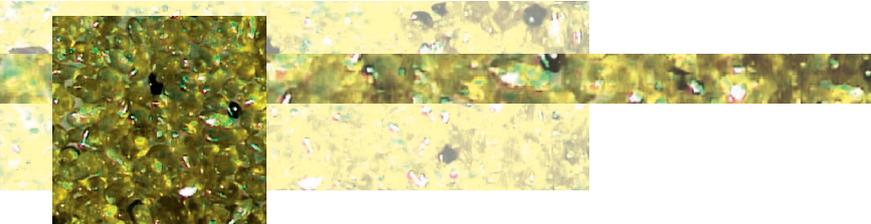
Les compétences mobilisées par le CNRS ont été concentrées, en accord avec les partenaires, sur les problèmes relativement simples de phénoménologie issus des calculs de sûreté réalisés par l'Andra en 2001 (transport des éléments par une seule phase, couplages faibles, modèles essentiellement déterministes, transport mono espèce avec sorption, etc). Une analyse des méthodes utilisées alors a permis de proposer des méthodes numériques plus efficaces et plus robustes (ce dernier point étant essentiel dans un contexte d'analyse de sûreté). De même, sur l'aspect multiéchelles (colis, alvéole, site, région), la validité des modèles utilisés pour passer du champ proche au champ lointain a été améliorée et des méthodes ont été proposées pour des situations plus compliquées (EDZ, par exemple). Des méthodes non classiques, adaptées à l'instabilité des problèmes numériques, ont été développées pour identifier leurs paramètres d'entrée, à partir des expériences *in situ*.

La communauté scientifique du CNRS et des Universités, qui participait pour la première fois à un projet d'une telle importance industrielle et sociétale, a dû trouver des habitudes de collaboration interdisciplinaire, dégager parmi des besoins industriels des problématiques auxquelles elle pouvait tenter de répondre et travailler par projets pluridisciplinaires. Ceci a conduit à un élargissement du champ scientifique des applications des mathématiques et ensemencé celui-ci de nombreux, nouveaux et difficiles problèmes.





# Conclusions et perspectives



En demandant au CNRS et aux équipes universitaires d'aborder les problèmes liés à la gestion des déchets radioactifs, on a fait appel à ses compétences scientifiques en physique nucléaire, en physico-chimie, en science des matériaux, en modélisation mathématique et en géosciences. Pourtant, de nombreux domaines de l'énergie nucléaire, du stockage et de l'entreposage de ses déchets, étaient mal connus du CNRS lorsque la loi de 1991 a été promulguée. Le CNRS aurait pu limiter le champ de ses interventions à quelques questions bien circonscrites, auxquelles il aurait appliqué ses méthodes en faisant appel à ses spécialistes et à ses moyens expérimentaux et se borner à une situation de sous-traitance. Il est donc heureux que ses chercheurs ne se soient pas contentés de fournir l'aide qu'on attendait d'eux sur quelques sujets, mais qu'ils se soient passionnés pour tous leurs aspects, se soient formés dans plusieurs branches de l'énergie nucléaire et se soient engagés avec rigueur scientifique et imagination.

Pour les déchets radioactifs déjà conditionnés, la solution du centre souterrain de stockage, aussi sûre que les moyens techniques d'évaluation, de génie civil et de confinement le permettent aujourd'hui, se présente immédiatement à l'esprit. Mais réduire le volume et la toxicité des déchets à venir est aussi un projet légitime. Le CNRS s'est engagé sur les axes 1 et 2 sans écarter *a priori* aucun thème de travail. Les recherches sur ces deux axes ont soulevé des défis scientifiques du même niveau et suscité le même engagement de la part des chercheurs. Il est juste de dire que la structure des GDR, en particulier la concertation avec les partenaires, a permis des clarifications, des discussions, et aidé à fixer le cap dans chaque domaine. Cette concertation est maintenue pour fixer les perspectives des travaux au-delà de 2006.

En s'attachant à une approche globale des systèmes, les équipes du CNRS, en liaison avec celles du CEA, ont contribué à expliciter les problèmes liés à la transmutation et aux réacteurs du futur.

Pour les systèmes hybrides dédiés à la transmutation (ADS), les travaux les plus difficiles sur l'accélérateur portent maintenant sur sa fiabilité. Les techniques novatrices de mesure et de contrôle de la réactivité du massif sous-critique, acquises avec l'expérience Muse, devront trouver une validation plus générale auprès de dispositifs de puissance qui s'avèreront disponibles, avant la construction d'un démonstrateur de réacteur hybride. On compte sur les résultats de l'expérience

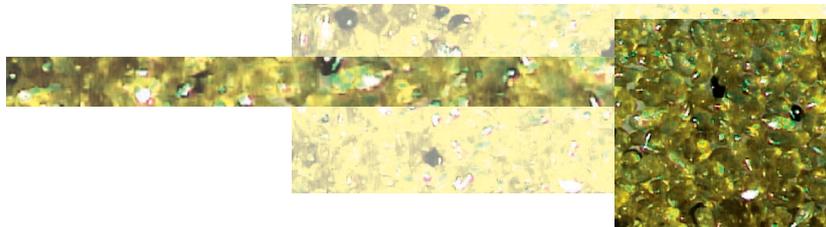
Megapie pour décider du dispositif de spallation, en particulier de la présence ou non d'une fenêtre qui reste un défi en termes de réalisation, de tenue aux radiations et de résistance des matériaux à la corrosion par les métaux liquides. Enfin, les calculs évaluant les potentiels d'incinération des ADS et les comparant à ceux des réacteurs rapides du futur seront complétés par des simulations basées sur des codes stochastiques. Ce sont sur ces travaux que se fondera l'évaluation technico-économique du projet intégré européen Eurotrans.

Quelques données nucléaires précises et fiables restent à acquérir, soit parce que le bilan neutronique tendu des réacteurs envisagés exige d'améliorer leur précision, soit parce que de nouveaux matériaux sont envisagés pour améliorer leur rendement énergétique. Les chercheurs devront obtenir l'évaluation des données qu'ils ont acquises, sans doute en y participant, pour qu'elles puissent être intégrées dans les banques de données.

Les travaux sur les réacteurs du futur devraient être encouragés et coordonnés dans les domaines suivants : physique des réacteurs, systèmes et scénarios et surtout recherche de nouveaux matériaux aptes à résister simultanément à de hautes températures, à une très forte irradiation et à la corrosion due aux caloporteurs. Les travaux devraient se focaliser aussi sur la définition d'une filière régénératrice au thorium, ayant les meilleures caractéristiques de sûreté et de retraitement du sel. Les potentialités de la filière REP et de filières à neutrons rapides devraient être évaluées en vue du démarrage d'une filière reposant sur la fission de l'uranium 233. Tous ces thèmes se présentent comme de nouvelles opportunités de collaboration avec le CEA et les partenaires industriels.

La communauté des radiochimistes, dispersée avant 1995, s'est agrandie et dynamisée avec l'arrivée de nombreux physico-chimistes et d'environnementalistes. Ce renouvellement fournit la clé de son adaptabilité aux nouveaux enjeux, dans le cadre des actions et des projets industriels des organismes partenaires.

Récemment, une partie des travaux a été orientée vers les problèmes physico-chimiques de l'axe 2. Des études de sorption, menées dans un cadre large, s'associent à une modélisation physico-chimique microscopique pour extrapoler des grandeurs obtenues sur les suspensions d'argile aux argiles les plus compactes. Plus généralement, la sorption sur des milieux naturels est un thème dans lequel la transition du fondamental



à l'appliqué est particulièrement féconde : les extrapolations du microscopique au macroscopique, de l'instantané à des échelles de temps multiséculaires, sont des défis auxquels les équipes du CNRS sont partout confrontées.

Les études sur la pyrochimie et les milieux ioniques extrêmes constituent aussi un enjeu de recherche fondamentale et appliquée. Les études sur l'effet des rayonnements, tant sur les molécules et les processus d'extraction (pour l'axe 1) que sur les matériaux en condition de stockage (pour l'axe 2), ont renforcé le thème de la radiolyse. Choisir d'une manière rationnelle les procédés et solutions possibles impose de mettre l'accent sur les paramètres quantifiables, mesurables ou modélisables. Les modélisations trouvent ainsi une place centrale auprès des mesures, pour l'optimisation des procédés de séparation et la quantification des prédictions pour le stockage et l'entreposage. Elles se trouvent au cœur des développements actuels.

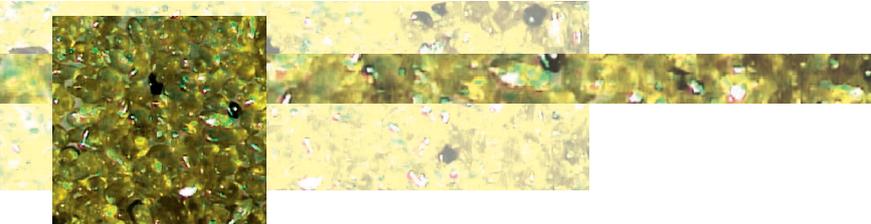
La création de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule, appuyé sur une unité mixte de recherche CEA/CNRS/Université, devrait faciliter l'accès à des expérimentations en milieu hautement radioactif et permettre de transposer à la radiochimie l'approche « grands instruments » qui est déjà celle des utilisateurs de sources de neutrons et de rayonnement synchrotron. On attend qu'ainsi la culture de la radiochimie diffuse vers la physico-chimie moderne, devenant partie intégrante de la démarche des spécialistes du nucléaire. Le CNRS peut et souhaite y participer.

Les chercheurs ont également eu à rechercher et tester de nouveaux matériaux, tant pour le conditionnement spécifique que pour les cibles de transmutation. Face à des problèmes complexes incluant des études en milieux radioactifs, des moyens de caractérisation ont fait défaut. Ainsi, pour le cas spécifique des actinides mineurs, les études de matrices de confinement n'ont pas toutes atteint le même degré de maturité. La communauté souhaite les conduire à terme, en instruisant notamment : (a) le comportement de l'hélium généré en conditions d'auto-irradiation, (b) le comportement à long terme du colis dans les conditions de stockage, (c) l'industrialisation de la fabrication de ces céramiques de conditionnement. Ce dernier point devra être abordé avec les industriels céramistes, afin de déboucher sur des procédés réalistes, dont les coûts et performances constitueront des éléments de la comparaison de cette solution alternative à la voie de transmutation.

Sans préjuger des souhaits du législateur, une réflexion est entamée, afin d'entretenir la dynamique CEA/CNRS mise en place dans le cadre des matrices performantes pour actinides mineurs et assurer la conduite à terme des travaux. Bien que très pluridisciplinaire, la communauté, majoritairement composée de chimistes du solide, souhaite à l'avenir prendre en compte de façon plus approfondie les problématiques concernant les matériaux du combustible et de son proche environnement dans les futurs réacteurs à caloporteur gaz et interagir étroitement avec les équipes CEA œuvrant sur les cibles de transmutation.

En ce qui concerne les travaux associés au stockage en formation géologique profonde, le CNRS a su établir avec l'Andra un partenariat extrêmement fort, qui dépasse d'ailleurs le cadre du programme Pace. L'ouverture du laboratoire souterrain constitue un moment-clé de ces travaux et les équipes du CNRS se sont regroupées pour concentrer leurs efforts sur une proposition de programme de recherche, consacrée à l'évolution de la zone endommagée après le creusement des puits et des galeries. Après avoir caractérisé l'endommagement mécanique et chimique qui en a résulté, il sera essentiel d'aborder la cicatrisation de cette zone, pour laquelle des moyens expérimentaux et des techniques ont été conçus et testés. Les conditions expérimentales très privilégiées que ces équipes vont trouver sont un encouragement à un travail de longue haleine. Nombre de développements expérimentaux innovants réalisés au CNRS sont d'ailleurs transposables à d'autres domaines de recherche. Ces communautés envisagent, et proposeront à l'Andra, une organisation nouvelle de leurs travaux, sous la forme d'observatoires : Observatoire des sciences de l'univers (OSU) ou Observatoire de recherche en environnement (ORE).

Dans le futur, la démarche entreprise par la communauté des mathématiciens modélisateurs devra être appliquée à des modèles de plus en plus complexes de comportement du stockage : modèles de champ proche, transport des éléments radiochimiques par plusieurs phases ou composants, transport multietapes avec sorption... Pour cette communauté, le défi est de développer simultanément des modèles et des méthodes numériques, lorsque ni les propriétés mathématiques des premiers, ni les simulations numériques issues des secondes n'ont encore été rigoureusement approfondies.



Sur l'axe 1, le CNRS et les Universités, en liaison avec le CEA et notamment dans le cadre des collaborations européennes, doit approfondir l'instruction du dossier ADS (réacteurs hybrides) : un tel système dédié, constituant une seconde strate de réacteurs, est proposé comme le seul moyen aujourd'hui envisageable de résorber sans attendre l'inventaire d'actinides mineurs produits par la filière REP actuelle. On évitera ainsi de confier une tâche difficile, à la fin du siècle, aux réacteurs électrogènes à neutrons rapides. Le problème de la gestion des déchets étant intimement lié aux choix énergétiques du futur, le CNRS doit poursuivre sa contribution à l'étude de deux voies d'avenir : les réacteurs surgénérateurs à neutrons rapides (filiale uranium) et les réacteurs surgénérateurs à neutrons thermiques et à sels fondus (filiale thorium).

Sur l'axe 2, le CNRS et les Universités, en liaison avec l'Andra, ont contribué avec tous leurs moyens à l'instruction du dossier du laboratoire souterrain. Ils doivent prendre part au programme considérable qui est maintenant ouvert sur le site, dans une approche nécessairement multidisciplinaire (sciences de la terre, sciences chimiques et simulation mathématique).

Les communautés humaines sont fragiles et versatiles. Les GdR de Pace ont réussi à attirer l'attention, et surtout la collaboration d'une part importante des scientifiques du CNRS sur les problèmes scientifiques de l'électronucléaire, qui ne proposent pas une simple opportunité contractuelle, mais un renouvellement de leurs thématiques et un très vaste terrain d'essai pour leurs outils et leurs concepts. Il est important de tirer parti de l'intérêt des scientifiques sur ces sujets.

En créant le concept d'une loi organisant la recherche avant que des décisions engageant l'avenir de la société soient prises, la loi Bataille a été, pour le monde scientifique académique, une démarche leur permettant de contribuer à la solution d'un problème majeur. Cette loi fournit la démonstration de l'intérêt à associer la communauté scientifique nationale aux grands enjeux du nucléaire portés par les partenaires industriels. Le CNRS souhaite poursuivre la mobilisation des chercheurs et la formation des jeunes. La communauté est prête à continuer de travailler dans ce cadre, qui favorise un échange fécond entre recherche et industrie et fait progresser des solutions d'avenir.

