

## Généralités sur le cycle nucléaire français

L'amont du cycle correspond à la gestion du combustible nucléaire avant sa sortie de réacteur, c'est-à-dire l'extraction de l'uranium, l'enrichissement et la fabrication des assemblages. Le cœur du cycle est la production d'électricité dans les centrales nucléaires d'EDF. L'aval du cycle correspond à la gestion du combustible après sa sortie du réacteur. La notion de cycle apparaît à ce moment avec le retraitement du combustible et la fabrication du combustible MOx qui alimente une partie des réacteurs actuels. Les déchets ultimes issus du retraitement du combustible irradié sont, quant à eux, confinés dans une matrice vitreuse et entreposés avant le stockage ultime en couche géologique profonde. Ce cycle est représenté dans son intégralité en Figure I-1 et détaillé en deux sous-parties : l'amont et l'aval du cycle nucléaire français. Il faut cependant noter qu'aujourd'hui, les MOx ne sont pas recyclés. Ainsi, une voie alternative est étudiée : le stockage direct des combustibles irradiés qui fait l'objet de la dernière sous-partie.

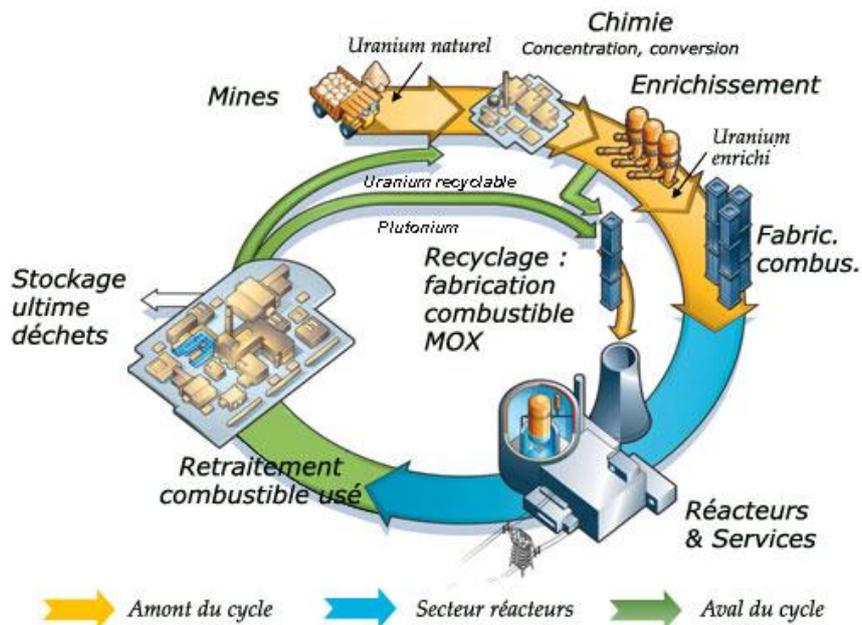


Figure I-1 : Schéma du cycle nucléaire français ©Orano.

### 1. L'amont du cycle

En sortie de mine, le minerai d'uranium a une concentration comprise entre 0,1 et 10 % massique. Celui-ci doit donc subir plusieurs étapes visant à concentrer l'uranium, à l'issue desquelles le « yellow-cake » contenant environ 70 % d'uranium est obtenu. Des étapes de raffinage et de conversion sont ensuite réalisées afin de purifier l'uranium et le convertir en  $UF_6$ . L'enrichissement en  $^{235}U$  peut alors se réaliser soit par diffusion gazeuse, soit désormais par ultracentrifugation. A l'issue de ces traitements, l'enrichissement en  $^{235}U$  est d'environ 3 à 5 % selon le type de combustible désiré, contre 0,72 % naturellement. Une dernière transformation par voie humide ou sèche permet d'obtenir l'oxyde  $UO_2$  sous forme de poudre. La poudre d' $UO_2$  est alors compactée et frittée à haute température (1973 K) sous atmosphère réductrice  $Ar/H_2$  pour obtenir des pastilles.

Les pastilles d' $UO_2$  sont rectifiées pour atteindre 15 mm de hauteur et 8,2 mm de diamètre. Elles sont empilées dans des tubes d'environ 4m de long dont la gaine métallique est en Zircaloy et fermée sous pression d'hélium : ce sont les crayons. Enfin, les crayons sont réunis en assemblages carrés de 17 par 17 crayons (264 crayons de combustible, 24 tubes guides, et un tube d'instrumentation). Ce sont ces assemblages qui sont introduits dans les réacteurs nucléaires.

### 2. L'aval du cycle

En sortie de réacteur, le combustible est dans un premier temps refroidi sur place pendant 1 à 2 ans. Ensuite, le combustible est retraité à l'usine de la Hague par le procédé PUREX afin de récupérer les matières valorisables, à savoir l'uranium et le plutonium, qui seront réutilisées pour fabriquer un nouveau combustible, le MOx (Mélange d'Oxydes). Aujourd'hui, le MOx n'est pas encore retraité, cependant le plan de référence français prévoit son recyclage, que cela soit dans des REP de nouvelle génération ou bien dans des réacteurs à neutrons rapides.

Après recyclage, les actinides mineurs, les produits de fission et les produits d'activation constituent les déchets dits ultimes destinés au stockage géologique profond. Ils sont confinés dans une matrice vitreuse alumino-borosilicatée, nommée R7T7, coulée dans un conteneur en acier. Ensuite, ce colis est inséré dans un conteneur de stockage en acier non allié avant le stockage géologique profond.

### 3. L'alternative au cycle : le stockage direct du combustible irradié

Dans cette filière alternative au scénario de référence, le combustible irradié ( $UOx$  ou  $MOx$ ) est considéré comme un déchet ultime et donc destiné au stockage géologique profond, après une période de refroidissement en piscine. Cette voie est le choix de plusieurs pays, tels que la Suède ou la Finlande, et est envisagée par de nombreux autres (Belgique, Suisse, Japon,...). En France, cette voie est étudiée dans le cadre du PNGMDR afin de s'assurer que le stockage direct est compatible avec le site de stockage géologique profond (Cigéo) prévu pour les déchets nucléaires de haute et moyenne activité à vie longue (HA et MA-VL).

Pour mémoire, les capacités de retraitement du combustible sont de l'ordre de 800 tonnes/an. En 2016, près de 14 000 tonnes de combustibles étaient entreposées en attente de retraitement, dont 2000 tonnes de combustibles  $MOx$  [1].

## B. Le concept du stockage géologique profond

### 1. Configuration et concept

Le stockage du combustible irradié, présenté dans le Dossier Argile 2005 [2], est en cours d'actualisation dans le cadre des études dites d'adaptabilité, menées en cohérence avec le projet Cigéo. Le concept de stockage découle directement de celui développé pour les déchets vitrifiés de haute activité [134]. Ainsi, les assemblages combustibles seraient placés dans un conteneur de stockage avant d'être stockés dans des tunnels horizontaux creusés dans la roche hôte.

Le dimensionnement du conteneur de stockage doit notamment tenir compte des spécificités des assemblages combustibles, notamment leur puissance thermique.

En effet, en raison de la décroissance radioactive, les colis produisent une grande quantité de chaleur pendant de nombreuses années (Figure I-2). Le dimensionnement du stockage (dimensionnement du conteneur de stockage, nombre de colis par alvéole) tient compte de cette exo-thermicité afin, notamment, que la température au contact de la roche hôte ne dépasse pas 90 °C et éviter ainsi, tout endommagement de celle-ci (ex: transformation minéralogique susceptible de modifier ses propriétés de transfert). Le conteneur de stockage est également dimensionné afin de protéger les assemblages de l'eau porale de la roche hôte pendant la phase dite thermique, soit pendant au minimum quelques centaines d'années.

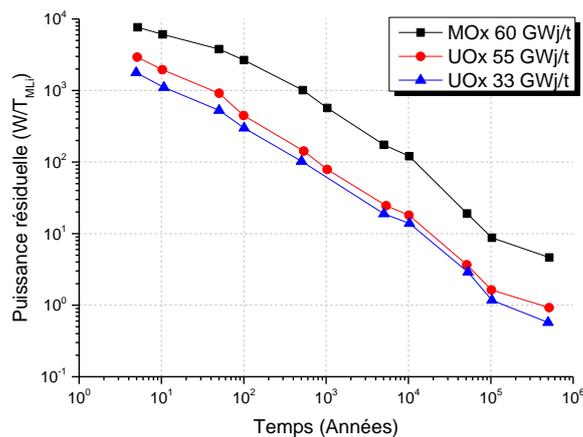


Figure I-2 : Evolution de la puissance résiduelle des combustibles UOx et MOx en fonction du temps [3].

### 2. L'argilite du Callovo-Oxfordien

La couche retenue pour le stockage géologique profond est l'argilite du Callovo-Oxfordien. C'est une couche d'une épaisseur de 130 m avec un pendage pratiquement nul. Cette couche s'est formée il y a 155 millions d'années et se situe entre 400 et 600 mètres de profondeur (Figure I-3) [2].

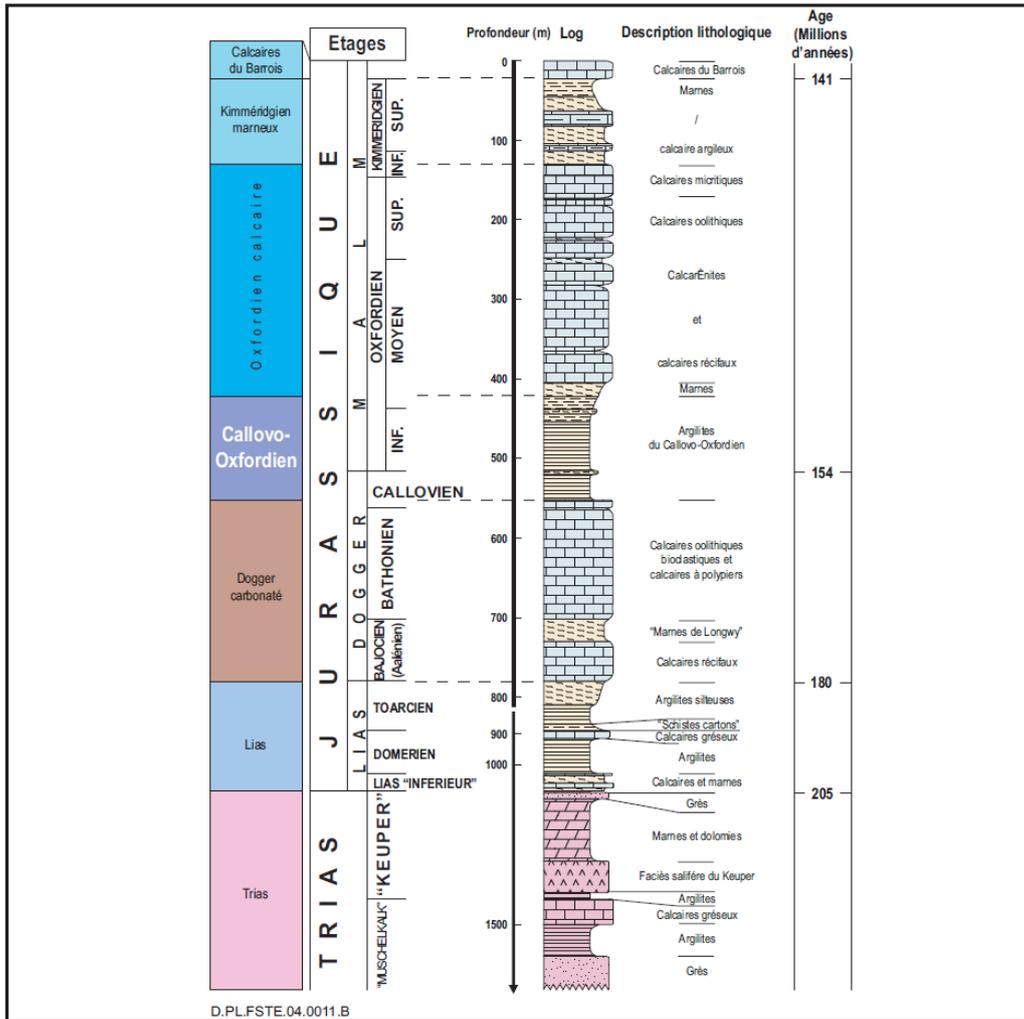


Figure I-3 : Coupe géologique du site du laboratoire de Meuse / Haute-Marne [2]

Les principaux arguments qui ont mené au choix de ce milieu sont les suivants :

- le contexte géologique est stable avec des couches géométriquement simples et régulières, et une absence de failles ;
- la couche argileuse est homogène sur une grande surface, très peu perméable et donc à forte capacité de confinement hydraulique ;
- la couche est géomécaniquement apte au creusement minier, mais ne présente pas de ressources naturelles exploitables ;
- les formations encadrant les argilites du COx présentent une faible perméabilité et des écoulements lents ;
- les exutoires sont connus et l'évolution hydrogéologique du système est prévisible ;
- les caractéristiques du milieu sont compatibles avec la réversibilité du stockage.

L'argilite du Callovo-Oxfordien est composée principalement de 4 groupes de minéraux, dont la composition peut évoluer en fonction de la profondeur. Les minéraux argileux, majoritairement des illites et interstratifiées illite/smectite, représentent 20 à 60 % massiques de la composition de la roche. Ensuite viennent les carbonates, tels que la calcite, couvrant 20 à 40 % mass. de l'argilite, suivis du quartz et des feldspaths avec 20 à 30 % massiques. Finalement, les minéraux de métaux lourds, comme la pyrite, représentent un faible pourcentage (0,5-1 %). La composition minéralogique de la couche d'argilite est donnée Tableau I-1.

Tableau I-1 : Composition minéralogique de la couche d'argilite du COx (%mass.) [2]

Séquence	Carbonates	Argiles	Quartz et feldspaths
Supérieure	42 %	25%	31%
Médiane	23%	55%	20%
Inférieure	28%	41%	29%

L'eau porale constitue également une composante importante de cet environnement. En effet, ses caractéristiques déterminent la solubilité et la spéciation des éléments en solution et, de fait, leurs mobilités. Du fait de son influence sur la complexation de l'uranium en solution, la composition de l'eau du COx est une donnée importante pour l'étude du comportement du combustible en situation de stockage. La composition de l'eau porale des argilites du COx déterminée par le BRGM [4,5] pour différentes températures est donnée dans le Tableau I-2. Il s'agit d'une eau porale de pH neutre, modérément minéralisée de type Na-Cl-SO<sub>4</sub>.

Tableau I-2 : Compositions massique (mg.L<sup>-1</sup>), valeurs de pH et pressions partielles de CO<sub>2</sub> de l'eau du COx modélisées à différentes températures par le BRGM.

Température (°C)	Si	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P <sub>CO2</sub> (atm)	pH
25	5,1	994	40,7	131	341	18,4	1453	1412	148	0,01	7,2
50	9,8	966	39,1	99,6	397	17,5	1453	1345	232	0,05	6,66
70	15,7	943	38,7	77,8	401	16,6	1453	1153	360	0,16	6,31
90	23,6	897	37,5	60,8	401	14,9	1453	961	610	0,50	6,01

On notera que des mesures réalisées in-situ par Vinsot *et al.* [6] ont également permis la détermination du potentiel d'oxydo-réduction (redox) de l'eau du COx, les valeurs mesurées étant comprises entre -200 mV et -65 mV. Ces conditions réductrices ont un rôle important sur la minimisation de l'altération des conteneurs en acier et de la matrice du combustible irradié.

## C. Le combustible nucléaire

### 1. Le combustible avant irradiation

Les études réalisées dans cette thèse concernent deux combustibles différents : le combustible UOx et le combustible MOx. Comme expliqué précédemment, le combustible MOx est fabriqué à partir de l'uranium et du plutonium issus du retraitement du combustible UOx.

Le procédé de fabrication du combustible UOx permet l'obtention d'une microstructure homogène composée de grains d'UO<sub>2</sub> d'une taille d'environ 10 µm et de faible porosité (Figure I-4). Le combustible MOx utilisé dans les réacteurs français est, quant à lui, hétérogène. Il est produit à l'usine MELOX selon le procédé MIMAS (MIcronization of a MASTer blend). La Figure I-4 présente la microstructure de ce MOx.

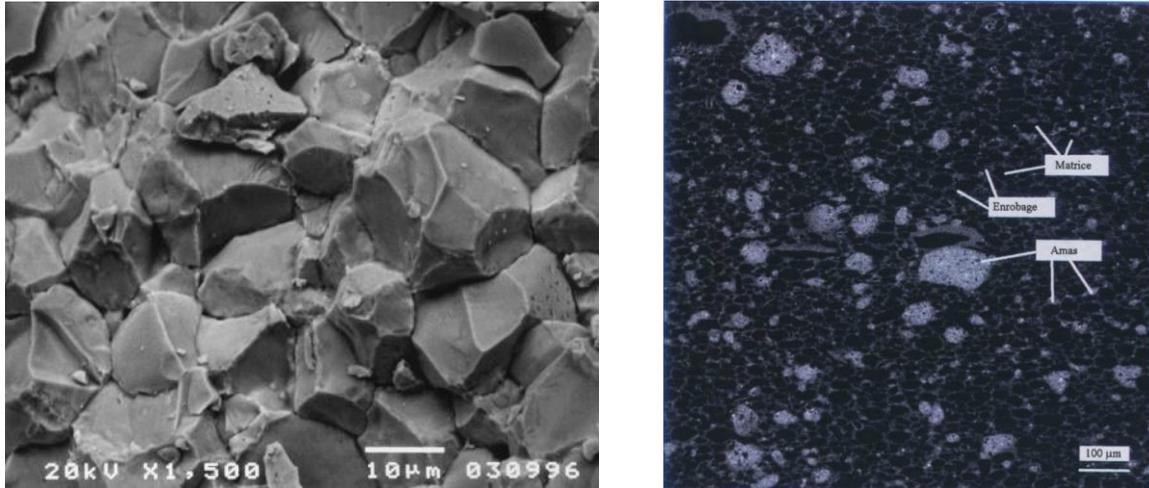


Figure I-4: A gauche : Image MEB d'un combustible  $UO_2$ . A droite, microstructure d'un  $MOx$  MIMAS par microsonde électronique [7].

Trois zones différentes de répartition du plutonium sont visibles :

- Une zone appelée « matrice  $UO_2$  », composée de grains de  $UO_2$  contenant jusqu'à 2,7 %mass. de Pu ;
- Une zone appelée « amas enrichis en plutonium » contenant en moyenne 20,2 %mass. de Pu ;
- Une zone nommée « enrobage » contenant en moyenne une quantité de plutonium intermédiaire de 7,3 %mass. de Pu.

Cette microstructure particulière peut avoir un impact sur le comportement à long terme du combustible, il est donc nécessaire d'étudier son comportement. Par ailleurs, le  $MOx$  présente également une activité plus forte que les  $UOx$  (due à la présence du plutonium), ce qui jouera également sur son altération.

## 2. Le combustible après irradiation en réacteur

Le passage en réacteur impose d'importantes modifications physico-chimiques au combustible, dépendantes de son historique. En effet, outre la différence  $UOx/MOx$ , chaque combustible peut être caractérisé par un taux de combustion et une puissance linéique. La puissance linéique correspond à la production d'énergie par unité de longueur du combustible, tandis que le taux de combustion d'un combustible correspond à l'énergie fournie (GWj) par tonne de métal lourd (U et Pu) initialement présent dans le combustible ( $t_{MLi}$ ).

Dans un premier temps, les réactions nucléaires se produisant au cours de l'irradiation entraînent des modifications chimiques. Ainsi, les éléments composant le combustible en sortie de réacteur peuvent être séparés en six familles principales :

- les actinides : Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf;
- les lanthanides : La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho ;
- les précipités d'oxydes : Zr, Nb, Rb, Cs, Sr, Ba ;
- les précipités métalliques (phases epsilon) : Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te ;
- les gaz et éléments volatiles : Br, Kr, I, Xe, Cs, Cl ;
- les métalloïdes : Ge, As, Se.

La composition d'un combustible dépend principalement de son taux de combustion : plus le taux de combustion est important, plus l'uranium est transformé, avec une augmentation des teneurs en Pu, actinide mineurs et produits de fissions, comme présenté dans le Tableau I-3.

Tableau I-3 : Composition (%mass.) du combustible UOx irradié en REP 900 MW à différents taux de combustion (après 3 ans de refroidissement) [8].

Taux de combustion	35 GWj.t <sub>Mli</sub> <sup>-1</sup>	60 GWj.t <sub>Mli</sub> <sup>-1</sup>
<b>U</b>	95,328	92,424
<b>Pu</b>	1,011	1,281
<b>Actinides mineurs</b>	0,080	0,160
<b>Produits de fissions</b>	3,582	6,135

Par ailleurs, les combustibles UOx et MOx irradiés, à même taux de combustion, ont des compositions différentes. Les compositions moyennes d'un combustible UOx et d'un combustible MOx sont présentées dans le Tableau I-4 à différents temps de refroidissement.

Tableau I-4 : Distributions massiques des principaux groupes d'éléments dans les combustibles UOx et MOx irradiés à 60 GWj.t<sup>-1</sup> après 50 ans de refroidissement [9]

Type de combustible		UOx (60 GWj.t <sub>Mli</sub> <sup>-1</sup> )	MOx (60 GWj.t <sub>Mli</sub> <sup>-1</sup> )
Temps de refroidissement (années)		50	50
<b>Distributions massiques dans le combustible (% massiques excluant l'oxygène)</b>	Actinides	93,78	93,86
	Lanthanides	1,86	1,692
	Précipités d'oxydes	1,609	1,401
	Précipités métalliques	1,679	2,055
	Gaz et éléments volatils	1,063	0,985
	Métalloïdes	0,00961	0,00748

Selon leurs affinités chimiques, et selon la puissance linéique du combustible (influant sur la température dans le combustible), ces espèces sont réparties en différents endroits du combustible comme l'illustre la Figure I-5.

Plusieurs effets physiques sont également observés selon la puissance linéique et le taux de combustion, avec notamment l'apparition de fissures radiales et un gonflement du combustible. Pour les plus hauts taux de combustion, une restructuration du combustible peut être observée en périphérie des pastilles UO<sub>2</sub>, impliquant une porosité plus élevée et des tailles de grains plus petites. La zone où s'effectue cette restructuration est appelée zone de rim. Pour les combustibles MOx, la présence des amas enrichis en Pu implique localement des taux de combustion plus élevés. Les amas enrichis en Pu présentent donc une microstructure proche de la zone de rim.

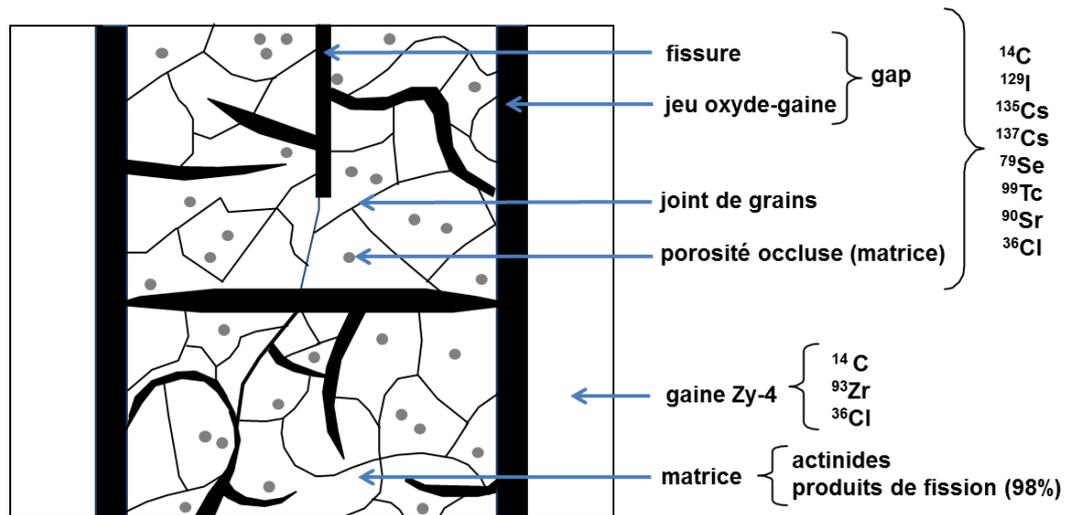


Figure I-5 : Schéma en coupe longitudinale d'un tronçon de combustible irradié

Cette nouvelle structure du combustible ainsi que la répartition des éléments vont induire plusieurs termes sources pour le relâchement des radionucléides. Dans un premier temps, les espèces gazeuses et volatiles, regroupées dans les vides (gap) et fissures vont être à l'origine d'un relâchement instantané. Ces relâchements, couplés à ceux des joints de grains, forment la partie dite « labile » de l'altération du combustible en conditions de stockage, le paramètre limitant étant l'accessibilité de l'eau. Le dernier terme source correspond à l'altération de la matrice  $UO_2$  (grains), dont les relâchements sont plus faibles et continus dans le temps. La Figure I-6 présente ces différents termes sources pour des éléments comme le césium. Certains éléments, tel que les actinides ou lanthanides, sont principalement concernés par la dissolution de la matrice. Ce travail de thèse porte uniquement sur l'altération de la matrice du combustible et ne prendra pas en compte la fraction labile.

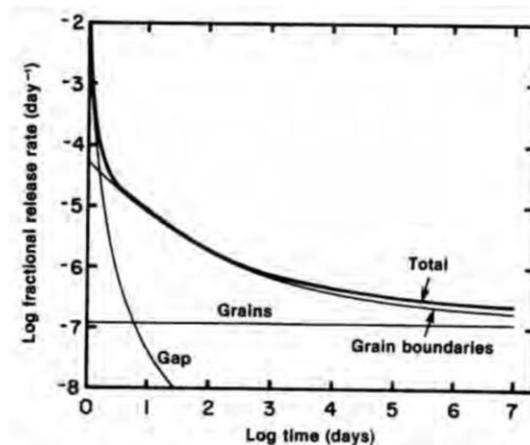


Figure I-6 : Schémas des trois étapes du relâchement des radionucléides d'un combustible irradié dans l'eau en conditions oxydantes [10]

## D. Les mécanismes d'altération de la matrice du combustible en conditions de stockage

Un consensus international existe au sujet des mécanismes d'altération du combustible UOx [11]. L'ensemble de ces mécanismes, présenté Figure I-7, peut être décomposé en plusieurs parties :

- La radiolyse de l'eau et solutés ;
- La dissolution oxydante du combustible par les oxydants radiolytiques notamment ;
- Le rôle de l'environnement sur la complexation, solubilité et inhibition réductrice.

Pour les combustibles MOx, les études sont beaucoup moins nombreuses et, même si peu de différences sont attendues, la microstructure hétérogène particulière du MOx MIMAS (le MOx utilisé en France) doit être étudiée dans l'environnement du stockage français.

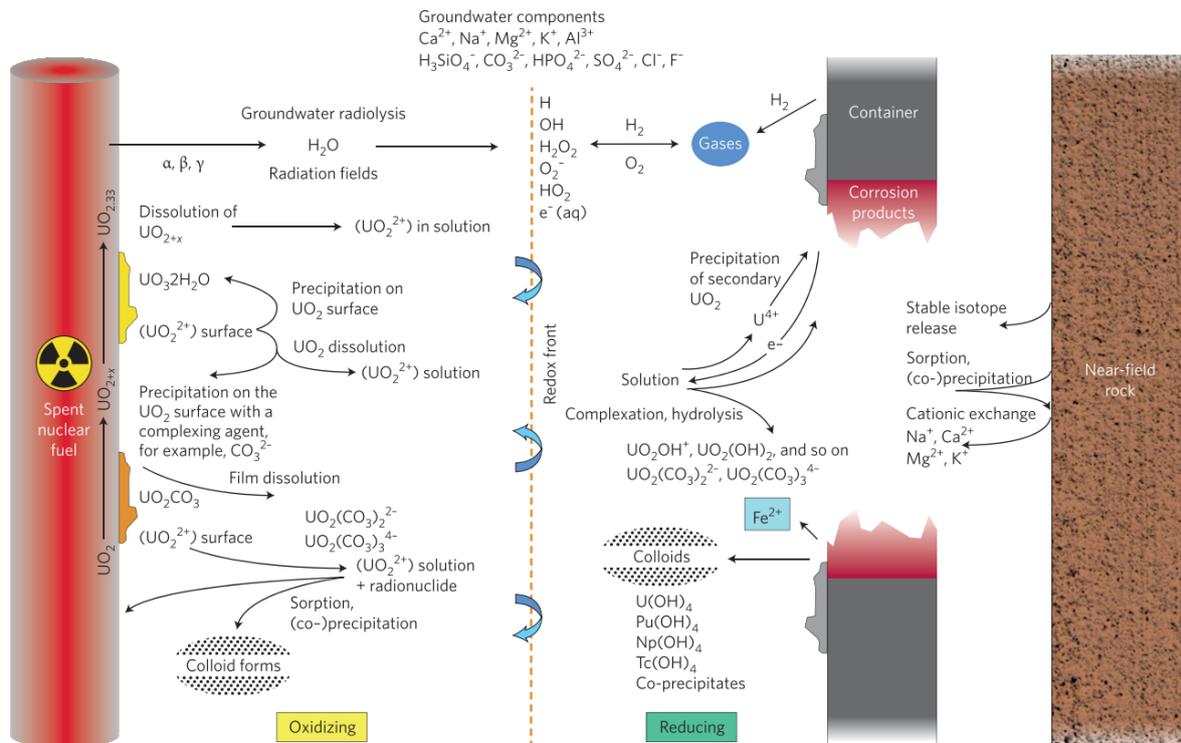


Figure I-7: Schéma de l'altération de combustible irradié et des mécanismes contrôlant la concentration des radioéléments en solution dans l'environnement proche du combustible incluant l'eau porale, le conteneur de stockage corrodé et la roche hôte [11].

### 1. Radiolyse de l'eau

Lorsqu'elle est exposée à des radiations, l'eau se décompose selon le mécanisme de radiolyse de l'eau. Cette décomposition crée un grand nombre de nouvelles molécules, quantifiées par un rendement radiolytique (G) représentant le nombre de molécules formées pour 100 eV d'énergie déposée. Celui-ci varie en fonction de nombreux paramètres tels que le pH, la température, la nature de l'irradiation, etc... Le Tableau I-5 regroupe les valeurs de rendements radiolytiques obtenues dans l'eau pure à pH 7 et à température ambiante selon le type de radiation.

Tableau I-5 : Rendements radiolytiques des principales espèces radicalaires et moléculaires générées lors de la radiolyse de l'eau pure à pH 7 et 25°C selon le type de rayonnement [12].

Radiation	TEL (keV.µm <sup>-1</sup> )	G(e <sub>aq</sub> <sup>-</sup> )	G(*OH)	G(H <sub>2</sub> )	G(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
γ Electrons (0,1 – 10 MeV)	<1	2.66	2.67	0.45	0.72
Particules α (5,3 MeV)	140	0.06	0.24	1.30	0.99

De nombreuses espèces formées par radiolyse sont très réactives et sont donc consommées rapidement. Au final, les espèces les plus stables sont souvent prises en compte pour représenter la radiolyse de l'eau, à savoir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>. Ces espèces sont les plus importantes vis-à-vis du mécanisme de dissolution oxydante de UO<sub>2</sub> [13], présenté dans le paragraphe suivant. Il est intéressant de noter que, dans les conditions de stockage, l'eau ne devrait arriver au contact de la matrice qu'après environ 500 ans au minimum. A cette échelle de temps, l'activité alpha sera majoritaire, comme présenté sur la Figure I-8.

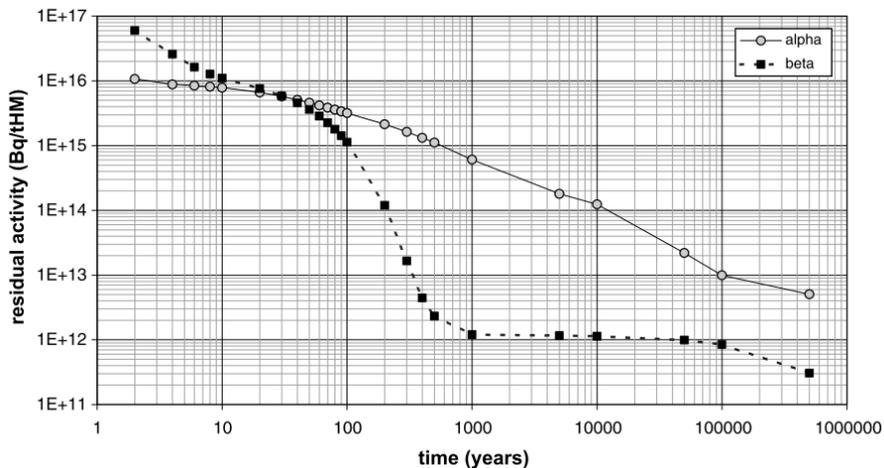


Figure I-8 : Evolution des activités α et β en fonction du temps pour un combustible UO<sub>x</sub> à 55 GWj.t<sup>-1</sup> [14].

## 2. La dissolution oxydante de la matrice UO<sub>2</sub>

Dans des conditions réductrices telles que celles imposées par le Callovo-Oxfordien, l'uranium est très peu soluble dans l'eau avec une concentration de l'ordre de 10<sup>-9</sup> mol.L<sup>-1</sup>. Cependant, la radiolyse de l'eau due au champ d'irradiation du combustible entraîne la production d'espèces oxydantes, notamment H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ces espèces, produites à la surface du combustible dans le cas de radiations α ou produites en solution pour les radiations β/γ, peuvent alors oxyder l'uranium +IV en uranium +VI. L'uranium sous son degré d'oxydation +VI est significativement plus soluble, ce qui entraîne la dissolution de la matrice et le relâchement des autres radioéléments qu'elle contient (Figure I-9).

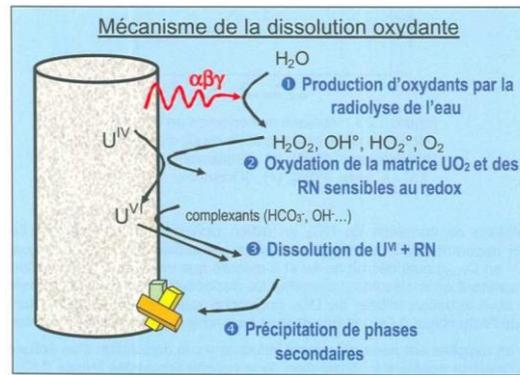


Figure I-9 : Mécanisme général de la dissolution oxydante du combustible [14]

Ce mécanisme peut alors être affecté par différents facteurs tels que la composition du matériau lixivié et son activité ou l'environnement et sa composition chimique.

Une fois en solution, les espèces relâchées (U et RN) peuvent alors précipiter sous forme de phases secondaires en fonction de leurs limites de solubilité, migrer, se sorber, etc. en fonction de l'environnement.

Comme présenté précédemment, cette étude se concentre sur l'altération de la matrice du combustible et plus particulièrement sur  $U_xPu_{1-x}O_2$ , les comportements des radioéléments autres que Pu et U ne seront donc pas présentés.

## 1. Effet de l'environnement sur la dissolution oxydante

### a) Effet des eaux environnementales

Les eaux environnementales sont des eaux complexes pouvant comporter de nombreuses espèces chimiques susceptibles d'impacter le mécanisme de dissolution oxydante. Ainsi, de nombreuses eaux environnementales contiennent environ  $10^{-3}$  à  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> d'ions carbonate, dont la bonne capacité à complexer l'uranium +VI accélère sa dissolution et augmente sa solubilité, limitant ainsi sa précipitation [15,16].

La présence d'autres espèces chimiques, notamment les ions calcium et silicium, semble également avoir un effet sur la dissolution de l'uranium. Lors d'expériences de dissolution en eaux granitiques ou argileuses [17–19], plusieurs auteurs ont observé une inhibition de la dissolution de l'uranium par rapport aux expériences en eau pure ou en eau carbonatée. Plusieurs hypothèses pourraient permettre d'expliquer ce comportement :

- La précipitation de phases secondaires telles que l'haiweeite ( $Ca(UO_2)_2Si_6O_{15} \bullet 5H_2O$ ), la soddyite ( $(UO_2)_2SiO_4 \bullet 2H_2O$ ), l'uranophane ( $Ca(UO_2)_2(SiO_3(OH))_2 \bullet 5H_2O$ ) ou la coffinite ( $USiO_4 \bullet nH_2O$ ) qui sont susceptibles de précipiter à des concentrations en Si ou Ca typiques des eaux environnementales. Toutefois, ces phases n'ont pas été observées, mais pourraient se former en couche mince [20,21] non détectables avec les appareils d'analyses utilisés.
- L'adsorption du calcium ou du silicium sur la surface de  $UO_2$  inhibant ainsi l'oxydation de surface de l'uranium +V en uranium +VI [22,23]. Au degré d'oxydation +V, l'uranium est peu soluble, ce qui limiterait la dissolution de la matrice du combustible.

b) Effet du fer

Le fer est abondant dans le site de stockage notamment par la présence notamment des conteneurs de stockage en acier et du chemisage. Il a été montré que celui-ci peut avoir un impact important sur la chimie de l'uranium par le biais de plusieurs mécanismes :

- Adsorption et co-précipitation de l'uranium en solution avec des produits de corrosion du fer, tels que la goéthite, la magnétite ou la pyrite [24–30]. Ce mécanisme intervient dans le cas où l'uranium aurait d'ores et déjà été dissout, permettant ainsi un piégeage de l'uranium et limitant ainsi sa migration.
- Inhibition de l'oxydation de l'uranium grâce au rôle réducteur du fer. En effet, les espèces oxydantes produites par radiolyse de l'eau réagissent préférentiellement avec le fer, pour des raisons cinétiques, limitant ainsi l'oxydation de l'uranium.

Plusieurs expériences de lixiviation en présence de fer métal ont été menées par Odorowski *et al.* [20,31]. Dans le cadre d'expériences de lixiviation de pastilles dopées alpha, la dissolution de l' $UO_2$  était complètement inhibée, indiquant ainsi que le fer bloque le mécanisme de dissolution oxydante. La Figure I-10 représente les mécanismes mis en jeux lors de ces expériences. Une précipitation massive de  $Fe^{3+}$  sous forme de goéthite ( $Fe^{3+}OOH$ ) était visible à la surface des pastilles de combustible, lieu de production des espèces oxydantes par radiolyse de l'eau, confirmant l'oxydation du  $Fe^{2+}$  et donc la consommation des espèces oxydantes.

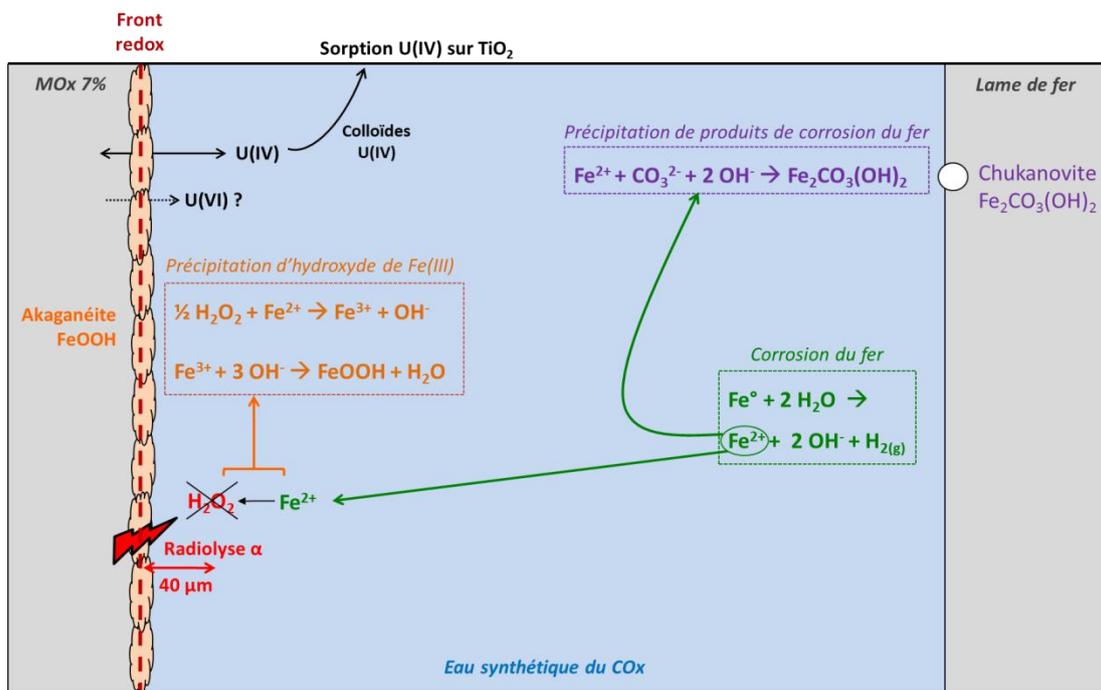


Figure I-10 : Mécanismes d'altération de la matrice  $UO_2$  en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer [31].

Dans le cadre d'expérience avec du combustible irradié, les résultats indiquent à la fois une concentration très basse de l'uranium et la présence en solution de produits de fissions, prouvant ainsi que la dissolution oxydante continue d'avoir lieu. L'uranium +VI est alors réduit ailleurs par le fer et précipite. Par ailleurs, la précipitation de  $Fe^{3+}$  n'a pas été observée sur le combustible mais plutôt sous forme colloïdale en solution. Cette différence de comportement avec les matériaux non irradiés s'explique par la présence d'un champs d'irradiation  $\beta/\gamma$  pour le combustible irradié, dont l'énergie se

dépose dans la solution et non pas au contact des pastilles comme pour l'irradiation  $\alpha$ . Le front redox, contrôlé par le fer et le  $\text{H}_2\text{O}_2$  produit par radiolyse de l'eau, se situe alors loin de la surface du combustible et l'uranium peut être oxydé par les espèces produites en surface qui ne sont pas consommées par le fer. La Figure I-11 représente ces mécanismes.

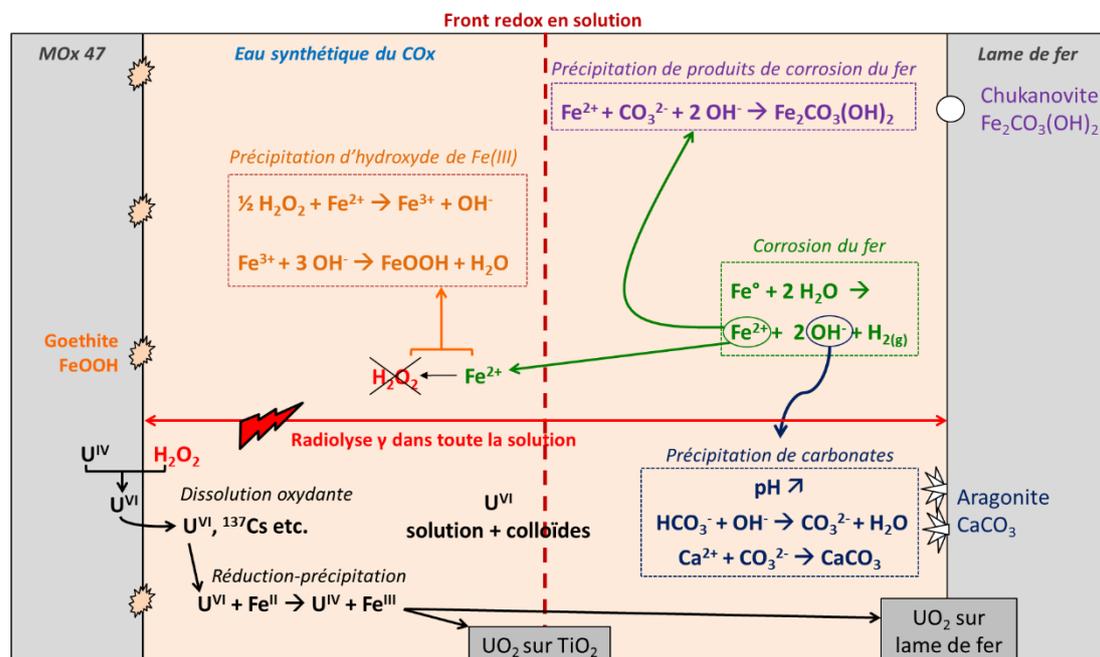
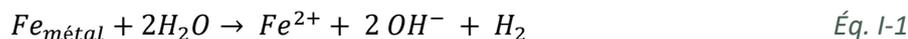


Figure I-11 : Mécanismes d'altération du combustible irradié en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer [31].

Finalement, il est important de noter que dans les conditions du stockage la corrosion anoxique du fer entraîne également une forte production de  $\text{H}_2$  selon l'équation :



Plusieurs études ont montré un effet de  $\text{H}_2$  sur la dissolution oxydante, présenté dans le paragraphe suivant.

### c) Effet de $\text{H}_2$

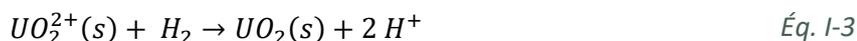
Plusieurs études montrent un effet inhibiteur du  $\text{H}_2$  produit par la corrosion anoxique du fer sur la dissolution de  $\text{UO}_2$ , pour des pressions partielles supérieures à la dizaine de bar. Cependant, en dessous de  $100^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2$  est inerte et doit donc être activé [32]. Plusieurs mécanismes d'activation catalytique de  $\text{H}_2$  ont été identifiés dans le cadre du stockage, à savoir :

- un mécanisme de catalyse sur la surface  $\text{UO}_2(\text{s})$  [32] ;
- un mécanisme de catalyse sur les phases métalliques du combustible irradié (aussi appelées phases epsilon) [33] ;
- un mécanisme d'activation de  $\text{H}_2$  par des produits de la radiolyse de l'eau [34].

Une fois activé,  $H_2$  peut inhiber la dissolution de la matrice en réagissant avec les espèces oxydantes :



ou bien, en réduisant l'uranium déjà oxydé :



Ces mécanismes permettent ainsi une diminution de l'oxydation de l'uranium +IV en uranium +VI ou bien la réduction et donc la re-précipitation de l'uranium +VI en uranium +IV, comme représenté Figure I-12.

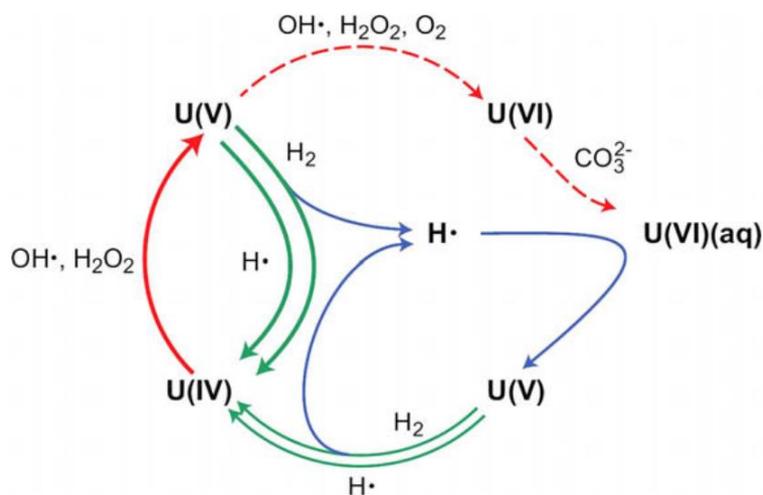


Figure I-12 : Mécanismes d'inhibition de la dissolution oxydante par  $H_2$  [35]

Bien que tous ces mécanismes puissent se produire, des études d'altération de combustible irradié montrent l'absence de produit de fission en solution, indiquant que l'oxydation de  $UO_2$  et sa dissolution n'ont pas eu lieu.

#### d) Effet des matériaux argileux

En France, l'argilite constitue la principale barrière de confinement. Cette barrière a notamment été retenue dans le cadre du stockage géologique profond pour ses propriétés de rétention qui limitent la migration des radionucléides.

Les matériaux argileux, qu'ils soient considérés comme roche hôte ou barrière ouvragée selon les concepts de stockage, ont été largement étudiés, y compris pour préciser leur influence sur la dissolution du combustible.

En France, la thèse de Karine Le Lous, en 1997 [36], étudie l'effet de la smectite 4a à 90°C sur la cinétique d'altération du combustible irradié. La vitesse d'altération observée est de  $0,35 \pm 0,05 \text{ mg.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ . Une forte sorption des radionucléides sur l'argile était mise en évidence. Cependant, ces expériences « intégrales », comportant de nombreux paramètres, sont difficiles à interpréter et il est difficile d'en tirer des cinétiques d'altération ou des mécanismes. Par ailleurs, le suivi de l'altération était réalisé à partir du strontium, qui peut être concentré aux joints de grain. La complexité d'interprétation de ces expériences a mené le CEA à mettre en place la démarche pas à pas suivie depuis 15 ans dans le cadre du projet COSTO.

En Suède, des expériences sur combustible irradié ont été réalisées en présence de bentonite compactée. La vitesse d'altération observée à partir des relâchement du strontium [37] sont alors de l'ordre de  $0,21 \text{ mg.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ , du même ordre de grandeur que les vitesses estimées avec la smectite par Karine Le Lous. Il est intéressant de noter que si les données sur l'uranium sont utilisées [38] la vitesse d'altération peut alors être estimée à  $0,015 \text{ mg.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ , soit un ordre de grandeur inférieure. De nouveau, cette différence indiquerait un enrichissement du strontium aux joints de grains.

Afin de mieux caractériser les vitesses d'altérations, deux expériences sont réalisées en Belgique avec de l' $\text{UO}_2$  appauvri [39] : l'une avec de la bentonite compactée et l'autre avec de l'argile de Boom (site de stockage géologique belge). Les vitesses d'altérations mesurées diffèrent d'un ordre de grandeur pour ces deux expériences, avec  $0,2 \text{ mg.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  observée pour l'argile de Boom et  $0,034 \text{ mg.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  pour la bentonite. Les auteurs mettent en avant l'effet de la capacité de sorption de l'uranium sur les argiles (Kd), l'argile de Boom ayant une capacité de sorption d'un ordre de grandeur supérieure à celle de la bentonite (9,9 contre  $0,7 \text{ L.kg}^{-1}$ ).

Le coefficient de sorption (Kd) est fortement dépendant de l'argile considérée (montmorillonite, illite, etc...), de la composition chimique de l'eau, du radioélément considéré et de son degré d'oxydation [40–43], c'est pourquoi il est nécessaire d'étudier le cas spécifique de l'argilite du COx.

## 2. Différences attendues pour l'altération du combustible MOx

Le paragraphe précédent a permis de présenter les mécanismes d'altération du combustible UOx en conditions de stockage géologique profond. La question qui se pose maintenant est celle de la transposition au cas du combustible MOx. Comme présenté dans le paragraphe sur le combustible nucléaire, les différences principales entre le combustible MOx et UOx sont la microstructure (répartitions et teneurs locales en Pu et U) et l'activité. Deux processus aux effets opposés peuvent impacter l'altération :

- Des activités  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  supérieures, augmentant la production d'espèces oxydantes par radiolyse de l'eau ;
- La stabilisation de la matrice  $\text{U}_{1-x}\text{Pu}_x\text{O}_2$  vis-à-vis de l'oxydation par le plutonium [44,45].

La part de chacun de ces processus peut difficilement être estimée, surtout en prenant en compte l'hétérogénéité de la microstructure. Ainsi, pour les zones faiblement enrichies en plutonium, il a été montré que l'augmentation de l'activité accélère fortement l'altération de la matrice  $\text{UO}_2$  contrairement aux amas enrichis en plutonium qui sont moins affectés [46].

Finalement, il est intéressant de remarquer que le plutonium peut connaître une dissolution réductrice [47]. En effet, si le plutonium est moins sensible à l'oxydation que l'uranium, sa solubilité peut augmenter significativement lorsqu'il passe au degré d'oxydation +III [48]. Afin d'observer ce phénomène, les conditions doivent être particulièrement réductrices ( $< -300 \text{ mV}$  à pH 8, [47,49]), conditions qui pourraient être atteintes dans le cadre du stockage géologique profond. En effet, si les mesures in-situ réalisées par Vinsot *et al.* [6] montrent des valeurs de potentiel redox de  $-200 \text{ mV}$  environ, la présence des conteneurs en acier pourrait faire chuter ce potentiel redox de quelques centaines de mV.

