

# Le stockage spécifique des déchets nucléaires de haute activité et à vie longue

## Les actinides mineurs

Jean-Pierre Coutures, Catherine Fillet et Gilbert Blondiaux

**Résumé** Le réseau de laboratoires français NOMADE a entrepris l'étude de matériaux nouveaux, susceptibles d'être utilisés pour le conditionnement des déchets radioactifs. Quatre céramiques ont été sélectionnées pour des études approfondies : la britholite (fluorophosphate de calcium), le phosphate-diphosphate de thorium, une solution solide de brabantite et de monazite, la zirconolite. A ce jour, l'insertion de plutonium (considéré comme modèle d'élément actinide) a été effectuée dans les deux dernières de ces matrices, dans le laboratoire chaud<sup>(1)</sup> Atalante (CEA Marcoule). Les propriétés à long terme de ces quatre matrices ont été caractérisées par deux études majeures : d'une part, la lixiviation en fonction du pH et de la température, et d'autre part, le comportement sous irradiation (étude encore en cours). Les résultats offrent des perspectives positives en ce qui concerne une possibilité ultérieure d'utilisation en tant que matrice-hôte pour les actinides présents dans les déchets haute activité et à vie longue.

**Mots-clés** Matériaux, conditionnement, actinides.

**Abstract** **New matrices to host the actinide elements of the high activity and long life radioactive waste**  
In NOMADE, the French laboratories network, a study of new materials for the conditioning of radioactive waste is being carried out. Four ceramic materials have been selected for in depth studies: britholite (calcium fluorophosphate), thorium phosphate-diphosphate, a solid solution of monazite and brabantite, zirconolite. Today, the insertion of plutonium (as a model actinide element) has been realized in the two last matrices in the Atalante hot laboratory. The matrices have been characterized by studies of their long term properties with two major investigations: the leaching properties as a function of pH and temperature on one hand and the behaviour under irradiation, still under study, on the other. The results which are promisingly show the characteristics of these matrices to be appropriate for possible future large scale use as hosts to actinide elements present in the « high activity long lived » radioactive waste.

**Keywords** Materials, host-matrices, actinides.

L'industrie nucléaire génère des déchets radioactifs dont la nature et l'activité dépendent de leur provenance : filière énergétique proprement dite, médicale, militaire. La gestion de ces déchets constitue une préoccupation majeure dans l'optique de la préservation de l'environnement avec un rôle important de l'opinion publique sur ce sujet particulièrement sensible. Pour notre pays, l'enjeu est considérable. En effet, l'énergie nucléaire représente 75 % de la production totale d'électricité, concourant ainsi de façon très significative à notre indépendance énergétique. A court et moyen terme, le nucléaire fission est une énergie difficilement remplaçable, et dans ce contexte où l'économie, la politique et l'opinion publique interviennent, il est impératif de trouver des solutions acceptables pour le citoyen au niveau du devenir des déchets nucléaires.

Les États-Unis et le Canada ont axé leur politique en privilégiant le stockage direct des combustibles irradiés, évitant ainsi tout retraitement, tandis que la France met en œuvre le retraitement permettant de recycler uranium et plutonium et conditionne les déchets ultimes (produits de fission, actinides (An) mineurs) dans une matrice vitreuse (verre R7T7 mis

en œuvre industriellement par la COGEMA à La Hague). Dans notre pays, d'autres voies sont également explorées comme la séparation poussée permettant de séparer tant les produits de fission comme <sup>129</sup>I et <sup>135</sup>Cs que les actinides mineurs (<sup>237</sup>Np, <sup>241,243</sup>Am, <sup>245,246</sup>Cm) afin de pouvoir transmuter ces derniers (<sup>129</sup>I et <sup>135</sup>Cs n'étant pas efficacement transmutables). La physique de la transmutation est connue, mais dans l'hypothèse où cette technologie ne pourrait pas techniquement ou économiquement aboutir, le stockage spécifique constitue la solution alternative qui devra obligatoirement être mise en œuvre pour l'iode et le césium, voire le curium. Afin de limiter au maximum les risques de contamination, les matrices devront être disposées dans des conteneurs en acier (les colis), pouvant être stockés de manière réversible ou irréversible en sites géologiques profonds (argile\*, granit).

La définition et l'étude de nouvelles matrices de conditionnement est un des programmes du GdR NOMADE (voir encadré), qui s'inscrit dans le cadre de la loi de 1991\*. L'objectif recherché est d'assurer, sur de très longues durées en situation de stockage définitif, un confinement des éléments

### Le GdR NOMADE (NOuveau MATériaux pour DEchets)

Afin de répondre aux objectifs de la loi de 1991 et de prendre en compte la problématique des déchets nucléaires HAVL\* comme les actinides mineurs, l'iode et le césium, le CEA, le CNRS, EDF et la COGEMA se sont associés et ont constitué en 1998 le Groupement de Recherche (GdR) NOMADE qui a été créé le 1<sup>er</sup> janvier 1999. Ce GdR a été renouvelé au 1<sup>er</sup> janvier 2003 et se termine le 31 décembre 2006. Du point de vue du CNRS, il est intégré dans le programme interdisciplinaire PACE\*.

Ses activités, coordonnées de façon complémentaire entre les laboratoires du CEA et de la communauté académique, ont concerné des actions ciblées de recherche sur les matériaux, tant pour le conditionnement spécifique que pour les cibles de transmutation, et des actions transversales visant à donner des outils d'évaluation des potentialités des matrices (outils de caractérisation, données thermodynamiques sur solides et solutions, comportement sous irradiation externe, radiolyse, lixiviation\*/gels d'interface, modélisation, comportement de l'hélium).

De part la diversité des problématiques étudiées, NOMADE est un GdR fondamentalement pluridisciplinaire intégrant des chimistes, des physiciens et des géologues, tant expérimentateurs que modélisateurs. Les équipes NOMADE sont issues côté CNRS de cinq départements (IN2P3, Sciences chimiques, Sciences physiques et mathématiques, Sciences pour l'ingénieur et Sciences de l'Univers), et côté CEA, de la Direction de l'Énergie nucléaire et de celle des Sciences de la matière. Depuis sa création, avec un budget annuel moyen (hors salaire) de 381 150 € HT, le GdR a soutenu, sur propositions de recherches, des équipes d'une quarantaine de laboratoires CNRS et d'une quinzaine de laboratoires CEA, et de façon parfois récurrente.

La vie scientifique est organisée autour d'ateliers thématiques et des journées plénières permettent de suivre les actions soutenues et de réorienter selon les cas certaines activités.

J.-P. Coutures

à vie longue qui ont été isolés par l'opération de séparation poussée. Les travaux ont porté essentiellement sur le confinement des actinides mineurs (neptunium, américium et curium), principaux contributeurs à l'inventaire radiotoxicologique, et des produits de fission à vie longue comme l'iode, le césium et le technétium. Le *tableau 1* donne les principales caractéristiques de ces déchets nucléaires de forte activité.

Tableau 1 - Flux et caractéristiques des radionucléides à confiner pour un combustible de référence.

(a) Complément <sup>127</sup>I (isotope stable), <sup>131</sup>I (période\* de 8 jours) et très faible quantité dans le combustible ; (b) <sup>133</sup>Cs isotope stable : abondance 42,3 %, <sup>134</sup>Cs : abondance 1,4 % et période 2,06 ans ; (c) Cm Z > 246 : abondance 1,06 %.

Élément	I (a)	Cs (b)		Tc	Np	Am		Cm (c)		
	<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	<sup>246</sup> Cm
Flux/an (kg)	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	4 760
Abondance (%)	80,7	14,1	42,2		100	63,2	36,63	91,29	6,25	1,4
P <sub>th</sub> (W/g)		3,85 10 <sup>-7</sup>	0,417		2,08 10 <sup>-5</sup>	0,074			2,62	

### La politique du Groupement de Recherche

Pour les matrices, tant pour les An mineurs que les produits de fission, la politique de recherche du GdR a été articulée autour de deux étapes.

La première, dite de « faisabilité scientifique », a consisté à élaborer et à tester différentes matrices de confinement

dans le but d'opérer une première sélection sur les critères suivants :

- incorporation du simulant du radionucléide\* (terre rare pour les actinides, isotopes stables comme <sup>127</sup>I et <sup>133</sup>Cs pour les produits de fission) dans la structure cristalline étudiée, à hauteur environ de 10 % en masse ;
- élaboration au stade du laboratoire et à l'échelle de quelques grammes de matériaux homogènes (verres, céramiques) ;
- durabilité chimique élevée de l'ordre de 10<sup>-2</sup> g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup> en régime de vitesse initiale sous eau.

La seconde, dite de « faisabilité technique », appliquée sur une sélection de matrices dégagée à l'issue de la première étape, s'articule autour des axes suivants :

- quantification des performances de confinement sous auto-irradiation (grâce notamment à des expériences en milieu radioactif avec du plutonium 238) ;
- étude de sensibilité des propriétés des matrices à la pureté des flux de radionucléides séparés et aux fluctuations du procédé d'élaboration ;
- évaluation de la transposition des procédés d'élaboration à une échelle industrielle et réflexion sur le concept de colis associé ;
- évaluation de la durabilité chimique des matrices à long terme.

Un point important a également été abordé : la possibilité d'incorporer des poisons neutroniques (Gd, Hf, Cd), si nécessaire, pour maîtriser les risques d'accident de criticité\*. Six matrices ont reçu le label de matrices performantes : l'iodoapatite vanadoplombeuse pour le stockage de l'iode, la hollandite pour le césium et les actinides mineurs, la britholite, la solution solide monazite/brabantite, le composite monazite/phosphate-diphosphate de thorium et la zirconolite. Ce sont les matrices pour actinides mineurs qui ont mobilisé le maximum d'intervenants tant académiques que CEA, ce qui nous a conduit à focaliser cet article essentiellement sur elles. Ce choix peut sembler critiquable mais assumé par la direction du GdR aux motifs suivants : ce sont les matrices pour actinides mineurs qui ont rassemblé le plus d'équipes NOMADE et qui surtout ont conduit la communauté académique à s'investir à nouveau dans la physico-chimie des actinides avec intégration de personnels CNRS dans les équipes CEA travaillant à Atalante.

### Les matrices pour les actinides mineurs

Dans ce domaine, la démarche du GdR a été basée sur quelques règles simples et points essentiels :

1. La prise en compte des études conduites à l'étranger (essentiellement États-Unis, Australie, Japon et Russie) et au niveau européen.

2. Pas d'a priori sur le type de matrice (verre, céramique), mais trois conditions :

- a) aptitude à recevoir des actinides trivalents et tétravalents,
- b) durabilité chimique égale ou supérieure à 10<sup>-2</sup> g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>, et ce en utilisant au mieux les informations fournies par les analogues naturels (apatites, monazites, zirconolites par exemple),
- c) capacité d'insertion entre 10 et 20 % en masse d'actinides mineurs.

Le paramètre durabilité chimique est le point limitant car s'il est facile à appréhender sur les matériaux inactifs, il nécessite pour le matériau réel la prise en compte des effets liés à l'actinide conditionné : dégâts d'irradiation – créations de défauts, amorphisation, génération d'hélium, effets radiolytiques. C'est ainsi et concernant ce point limitant que les recherches soutenues au début du GdR sur les matrices suivantes ont été abandonnées :

- les verres aluminosilicatés oxygénés ou azotés : leur durabilité chimique, bien qu'étant un peu meilleure que celle des verres industriels actuels de stockage, était beaucoup plus faible que le seuil retenu ;
- la vitrocéramique de zirconolite : les études ayant montré que le simulant lanthanide se partageait entre la céramique et la phase vitreuse de durabilité chimique limitée.

Pour le point a), on disposait d'une excellente céramique, le phosphate-diphosphate de thorium ( $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ , PDT), ne dissolvant que des actinides tétravalents ; les travaux ont donc été en partie réorientés vers un composite monazite/PDT.

3. Dans l'étape de faisabilité scientifique, nous avons systématiquement utilisé les lanthanides pour simuler les actinides. Par contre, dans l'étape de faisabilité technique, l'insertion des actinides a été abordée, nécessitant un travail soit en boîtes à gants ( $^{239}\text{Pu}$ ), soit en cellule blindée ( $^{238}\text{Pu}$ ). Afin de simuler au plus vite les effets des dégâts d'irradiation sur la durabilité chimique, le travail a été essentiellement centré sur l'insertion de  $^{238}\text{Pu}$  (10 ou 20 % en poids selon le cas), imposant des élaborations en cellule blindée. Cette étape a été tout naturellement précédée par l'étude de l'insertion en boîte à gants de  $^{239}\text{Pu}$  afin de tester dans des conditions plus accessibles l'ensemble de la chaîne tant d'élaboration/frittage que des caractérisations primaires (diffraction de rayons X, microscopie à balayage, microsonde électronique).

Comme indiqué précédemment et pour les An mineurs, seules quatre céramiques ont permis d'atteindre les objectifs visés, c'est-à-dire la satisfaction des points a), b) et c) :

- la britholite  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$ ,
- le PDT  $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$  par son composite  $\text{LnPO}_4/\text{PDT}$ ,
- la solution solide monazite/brabantite  $\text{LaPO}_4/\text{La}_{0,825}\text{Ca}_{0,088}\text{Th}_{0,088}\text{PO}_4$ ,
- la zirconolite  $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ .

Pour des raisons de disponibilité des installations d'Atalante, seules deux matrices ont fait l'objet d'études sur l'insertion du plutonium ( $^{239}\text{Pu}$  et  $^{238}\text{Pu}$ ) : la zirconolite et la solution solide monazite/brabantite. Pour les deux autres matrices, il a été convenu que le Réseau d'Excellence Actinet<sup>(2)</sup> serait mis à contribution.

### Synthèse et frittage

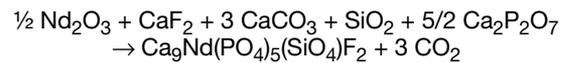
Les protocoles de synthèse de ces matrices sont similaires et font appel à cinq étapes :

- synthèse des précurseurs par mélange d'oxydes, en voie humide ou par procédés sol-gel ; devant ensuite être mis en œuvre en actif, une attention toute particulière a été apportée à l'élaboration de ces précurseurs (phases secondaires absentes, reproductibilité parfaite des voies de synthèse) ;
- calcination des poudres à une température variable selon la matrice : 1 400 °C pour la britholite, 400 °C pour le composite monazite/brabantite, 1 400 °C pour la solution solide monazite/brabantite et la zirconolite ;
- broyage puis,
- pastillage de la poudre,

- 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 pour la zirconolite.

### La britholite

L'introduction des actinides tri- et/ou tétravalents dans une structure apatitique nécessite une substitution couplée  $\text{An}^{(3+,4+)}/\text{Ca}^{2+}$  et  $(\text{PO}_4)^{3-}/(\text{SiO}_4)^{4-}$  afin de respecter l'électroneutralité de la structure. La mise à profit des informations venant des données sur les analogues naturels a permis de sélectionner une britholite de référence de formule  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$  (structure hexagonale, groupe d'espace  $\text{P6}_3/\text{m}$ ,  $Z = 2$ ), dont la synthèse s'effectue par calcination à 1 400 °C selon la réaction :



Pour satisfaire les critères d'insertion d'actinides tri- et tétravalents, le domaine d'existence d'une britholite  $\text{Ca}_9\text{Nd}_{1-x}\text{An}_x^{4+}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)_{1+x}\text{F}_2$  a été examiné. Les résultats montrent que le thorium et l'uranium peuvent être incorporés respectivement à hauteur de 20 et 8 % en masse, ils sont cohérents avec ce que l'on observe dans les britholites naturelles qui contiennent systématiquement beaucoup plus de  $\text{ThO}_2$  que d' $\text{UO}_2$ .

Après broyage et compaction (120 MPa), le frittage est effectué sous air pendant 6 heures et permet d'obtenir des frittés avec une densité de l'ordre de 97 % de la densité théorique et une dimension moyenne des grains de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ . Un excès de  $\text{CaF}_2$  permet d'abaisser la température de frittage et d'augmenter la densité du fritté (99,5 % $d_{\text{th}}$ ).

### La solution solide monazite/brabantite

La monazite  $\text{LnPO}_4$  de structure monoclinique (groupe d'espace  $\text{P2}_1/\text{n}$ ,  $Z = 4$ ) existe pour  $\text{Ln}^{3+} = \text{La}$  à  $\text{Gd}$ ). La brabantite est un phosphate  $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$  isostructural de la monazite et l'on observe l'existence d'une solution solide continue  $\text{LaPO}_4\text{-Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$  permettant ainsi l'insertion des actinides tri- et tétravalents. Plusieurs voies de synthèses ont été explorées ; la voie utilisant l'hydrogénophosphate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) a été retenue car elle seule conduit à des produits finaux exempts de phases secondaires même très minoritaires. La monazite de référence choisie est  $\text{LaPO}_4$  et lors de la mise en œuvre, nous avons noté une tendance très nette à la réduction 4+/3+ tant du simulant  $\text{CeO}_2$  que du  $\text{PuO}_2$  ; seul  $\text{UO}_2$  conduit à une insertion de  $\text{U}^{4+}$  conduisant aux schémas d'insertions suivants :

- a)  $\text{La}_{1-x}\text{An}_x^{3+}\text{PO}_4$ ,
- b) pour  $\text{PuO}_2$  :  $\text{La}_{1-3x}\text{Pu}_x^{3+}\text{Th}_x\text{Ca}_x\text{PO}_4 - 10 \%$  massique de  $^{239}\text{Pu}$  ont été insérés et la substitution de  $^{238}\text{Pu}$  est prévue durant le premier trimestre 2005,
- c) pour  $\text{UO}_2$  :  $\text{La}_{1-2x}\text{Th}_x\text{U}_y^{4+}\text{Ca}_x\text{PO}_4$ .

Les résultats d'analyse par MEB/EDX<sup>(3)</sup> montrent que dans la matrice au Pu, ce dernier est vraisemblablement inséré sous forme trivalente (formulation de la matrice  $\text{La}_{0,79}\text{Pu}_{0,07}\text{Ca}_{0,07}\text{Th}_{0,07}\text{PO}_4$ ), ce qui doit être confirmé par spectroscopie d'absorption X (XANES). L'insertion de poisons neutroniques est possible par substitution au lanthane pour Gd, au Th pour Hf et au Ca pour Cd.

Après broyage et compaction (120 MPa), le frittage est effectué sous air à 1 450 °C pendant 10 heures, conduisant à des frittés de densités de l'ordre de 96 % de la densité théorique avec des tailles de grains de l'ordre de 0,8-1  $\mu\text{m}$ .

Tableau II - Vue d'ensemble des conditions d'élaboration et de frittage des matrices avec simulants actinides.

Matrice	Structure cristalline	Élaboration	Phases résiduelles	Frittage	Insertion An poids (%)
<b>Britholite</b> $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$	hexagonale $\text{P6}_3/\text{m}$ , $Z = 2$	réaction phase solide (1 400 °C, 6 h)	Monazite $\text{Nd}_2\text{O}_3$	1 475 °C 97 % $d_{\text{th}}$	Np, Am, Cm 8-10 %
<b>Monazite-brabantite</b> $\text{LaPO}_4$ - $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$	monoclinique $\text{P2}_1/\text{n}$ , $Z = 4$	réaction phase solide (1 250 °C, 10 h)		1 450 °C	Np, Am, Cm 10 %
<b>PDT</b> $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ <b>Composite monazite/PDT</b>	orthorhombique $\text{Pcam}$ , $Z = 2$	précipitation, calcination ( $\geq 950$ °C, qq heures)	aucune	1 250 °C	Np
<b>Zirconolite</b> $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$	monoclinique $\text{C2}/\text{c}$ , $Z = 8$	coprécipitation, calcination (1 250 °C, 2 h)	$\text{ZrTiO}_4$ < 0,5 %	1 450 °C	Np, Am, Cm 20 %

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

Lors de travaux antérieurs au GdR relatifs à la chimie des phosphates d'actinides tétravalents ( $M = \text{Th}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$ ), des composés de formulation  $\text{MP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{M}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$  ( $M = \text{Pu}$  excepté),  $\text{O}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2$  et  $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$  ont été synthétisés et caractérisés. Parmi ces phases et compte tenu de leurs propriétés physico-chimiques, le phosphate-diphosphate de thorium (système orthorhombique  $\text{Pcam}$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 12,8646(9)$  Å,  $b = 10,4374(8)$  Å,  $c = 7,0676(5)$  Å) est apparu comme la plus intéressante et son étude a été largement développée en terme de substitution  $\text{Th}/\text{An}^{4+}$  et de durabilité chimique notamment. En ce qui concerne les substitutions  $\text{Th}/\text{U}$ ,  $\text{Np}$ ,  $\text{Pu}$ , les solutions solides obtenues  $\text{Th}_{4-x}\text{An}_x(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$  ( $\text{An} = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$ ) obéissent à la loi de Vegard avec diminution linéaire des paramètres et du volume de la maille. Les valeurs limites de  $x$  sont respectivement pour  $\text{U}$ ,  $\text{Np}$  et  $\text{Pu}$  de  $3,0 \pm 0,3$ ;  $2,1 \pm 0,2$  et  $1,7 \pm 0,1$ . La structure PDT est également capable d'insérer des  $\text{An}^{3+}$  mais en faibles quantités. La méthode d'élaboration choisie fait appel à la calcination à 950 °C d'un précurseur de phosphate hydrogénophosphate de thorium hydraté  $(\text{Th}_{2-x/2}\text{An}_{x/2})(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Le frittage est effectué sous air à 1 250 °C (2 à 10 h) après pastillage uniaxial de la poudre (100-500 MPa) conduisant à des pastilles de densités comprises entre 94-99 % de la densité théorique et des tailles de grains de 10-20 µm.

### La zirconolite

La zirconolite  $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$  (zirconolite, 2M) de structure monoclinique (groupe d'espace  $\text{C2}/\text{c}$ ,  $Z = 8$ ) peut, par le jeu de substitutions sur les sites Ca, Zr et Ti, accepter l'insertion d'actinides tri- et tétravalents selon les schémas suivants testés avec des simulants lanthanidiques :

- $(\text{Ca}_{1-x}\text{An}_x^{3+})\text{Zr}(\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x)\text{O}_7$ ,
- $(\text{Ca}_{1-x}\text{An}_x^{4+})\text{Zr}(\text{Ti}_{2-2x}\text{Al}_{2x})\text{O}_7$ ,
- $\text{Ca}(\text{Zr}_{1-x}\text{An}_x^{4+})\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

La voie d'élaboration fait appel à la coprécipitation des alcoxydes d'Al, Ti et Zr et des nitrates de Ca et Ln, puis séchage et calcination à 1 250 °C, conduisant à une phase quasiment pure (présence de  $\text{ZrTiO}_4 < 0,5$  %). Le frittage est effectué à l'air à 1 450 °C pendant 4 h après pressage uniaxial à 80 Mpa. Les pastilles ont des densités de l'ordre de 97 % de la densité théorique. L'insertion de 30 % massique soit de  $^{239}\text{Pu}$ , soit de  $^{238}\text{Pu}$ , a été réalisée. Des expériences de spectroscopie XANES au seuil LII de Pu ont montré que le PU était incorporé dans la zirconolite au

degré d'oxidation IV. La faculté d'insertion de poisons neutroniques Cd, Gd sur le site Ca et Hf sur le site Zr a également été validée.

Le tableau II récapitule les conditions d'élaboration et de frittage des matrices avec simulants actinides.

**Remarque : à la différence des synthèses en inactif, les élaborations en actif ont été systématiquement faites par réaction en phase solide afin de minimiser au maximum tout risque de criticité\*.**

## Le comportement à long terme

L'étude du comportement à long terme d'une matrice de confinement est capitale car c'est le paramètre principal qui affectera l'inventaire radiotoxicologique avec deux domaines importants :

- Le comportement de la matrice (stabilité chimique) sous eau (lixiviation\*) étudié dans un premier temps en inactif sur les matrices avec simulants lanthanidiques, puis sur le matériau réel. Un important effort a été conduit dans le cadre du GdR pour rationaliser et homogénéiser ce type d'étude ; il a débouché sur une méthodologie et un langage communs permettant ainsi une cohérence d'ensemble des résultats obtenus et donc de meilleures comparaisons. On distingue la vitesse initiale d'altération  $V_0$  et la vitesse en condition de saturation. La première est mesurée dans les premiers instants de la mise en contact du matériau et de la solution, et fournit une valeur maximale d'altération du matériau. Les effets de la température et du pH ont été examinés ainsi que le rôle d'anions ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ) et des effets des phases néoformées à l'interface matrice/eau. La seconde est mesurée en système fermé, sans renouvellement de la solution de lixiviation, et permet de s'approcher au plus près des conditions représentatives d'un stockage.

- Sa stabilité sous irradiation (amorphisation par exemple) en utilisant les informations venant de l'étude des analogues naturels (britholite, monazite-brabantite, zirconolite), du comportement des céramiques inactives après des irradiations externes par faisceau d'ions, du matériau réel (matrice avec actinide et effets des dégâts d'irradiation interne). Les noyaux d'actinides vont subir au cours du temps des réactions de désintégration alpha\* en donnant naissance à des noyaux fils et des ions He créant des dommages à l'échelle atomique dans la matrice. On génère

ainsi au niveau de l'ion hélium quelques centaines de déplacements atomiques, et au niveau du noyau fils, par cascades de collisions, plus d'un milliard d'atomes peuvent être déplacés, conduisant à une dégradation de la structure cristalline se traduisant par des domaines amorphes (ou métamictes). L'hélium généré peut également participer à l'endommagement du matériau mais aussi de son colis.

### Lixiviation

Pour toutes les matrices, les vitesses initiales de dissolution dépendent tant du pH de la solution d'altération que de la température.

#### La britholite

A 90 °C, les vitesses mesurées à partir du relâchement du calcium (choisi comme traceur de l'altération du matériau car il est le cation le plus abondant dans la structure du minéral) sont inférieures à  $10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  pour des pH supérieurs à 5. En conditions de saturation, on observe un ralentissement marqué de l'altération du matériau en fonction du temps. Après quelques dizaines de jours, la vitesse d'altération devient si faible qu'il est impossible de déterminer sa valeur. On note également la formation d'un composé  $\text{NdPO}_4.n\text{H}_2\text{O}$  (rhabdophane) très peu soluble. Les résultats sont en très bon accord avec les données récemment publiées sur des fluoroapatites naturelles validant pour la première fois la similitude de comportement à l'altération entre une matrice synthétique et son analogue naturel.

#### Le phosphate-diphosphate de thorium

Une étude paramétrique a permis d'évaluer l'influence respective du pH, de la température, de la teneur en actinide, de la morphologie de l'échantillon et de la présence d'ions (tels que les phosphates, les sulfates, les chlorures) sur la vitesse de dissolution. Les vitesses d'altération sont comprises entre  $10^{-5}$  et  $10^{-8} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ , y compris dans les milieux très agressifs ( $\text{HNO}_3$  0,1 M). L'extrapolation effectuée à un pH de 7 et à 90 °C conduit à une valeur comprise entre 5 et  $8.10^{-6} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ . En conditions de saturation, on observe comme pour la britholite un ralentissement marqué de l'altération du matériau en fonction du temps, avec présence de phases néoformées à l'interface matrice/solution (phosphate hydrogénophosphate de thorium hydraté  $(\text{Th}_{2-x/2}\text{An}_{x/2}^{4+}(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4), \text{H}_2\text{O})$ , avec les matrices contenant des An trivalents une phase de type rhabdophane  $\text{An}^{3+}\text{PO}_4.0,5\text{H}_2\text{O}$ ).

#### La solution solide monazite/brabantite

L'essentiel des données de lixiviation concernant 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  $7.10^{19}$  désintégrations  $\alpha/\text{g}$ . Les vitesses initiales de dissolution ont été mesurées pour différentes températures

et différents pH. La vitesse de dissolution varie entre  $5,2.10^{-6} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  à 50 °C et  $1,5.10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  à 230 °C et pour pH = 2. La vitesse de dissolution est minimale à pH = 7, inférieure à  $5.10^{-7} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  à 70 °C.

#### La zirconolite

Les vitesses initiales d'altération, déterminées à partir des concentrations en calcium (élément le plus mobile) dans la solution, sont très faibles, inférieures à  $10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  à 100 °C. Ces vitesses varient peu avec la température et avec le pH (moins d'un facteur 10 entre pH = 2 et pH = 13). Par ailleurs, très rapidement (après quelques heures), les vitesses d'altération diminuent jusqu'à ne plus être mesurables ( $< 10^{-6} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ), et ce quelle que soit la température considérée entre 50 et 200 °C. Ce comportement s'explique par le développement d'une couche d'altération, constituée de zirconolite décalcifiée et hydratée formant une pellicule d'hydroxydes des métaux peu solubles (Zr, Ti, Al) qui protège le matériau sain et limite son altération.

Le tableau III résume le comportement à la lixiviation des matrices examinées.

Tableau III - Récapitulatif du comportement des matrices à la lixiviation.

Matrice	Vitesse initiale d'altération ( $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ )	Phases à l'interface
Britholite $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5$ $(\text{SiO}_4)\text{F}_2$	$\text{Ca} < 10^{-2}$ (90 °C pH = 7)	rhabdophane ( $\text{NdPO}_4.x\text{H}_2\text{O}$ )
Monazite-brabantite $\text{LaPO}_4$ - $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$	$\sim 5-8.10^{-6}$ (90 °C pH = 7)	$\text{Th}_{2-x/2}\text{An}_{x/2}^{4+}(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4), \text{H}_2\text{O}$ , rhabdophane ( $\text{An}^{3+}\text{PO}_4, 0,5\text{H}_2\text{O}$ )
PDT $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ Composite monazite/PDT	$\text{Ca} < 10^{-2}$ (100 °C)	zirconolite décalcifiée hydroxydes Zr, Ti, Al

### Comportement à l'irradiation

C'est le domaine où nous sommes les moins avancés. Pour l'instant, c'est la matrice zirconolite qui a été la plus étudiée :

- insertion de  $^{238}\text{Pu}$  permettant d'obtenir rapidement un nombre élevé de désintégrations alpha supérieur à la dose critique d'amorphisation ( $1-5.10^{19} \alpha/\text{cm}^3$ ),
- irradiations externes avec des particules  $\alpha$  pour simuler le noyau hélium et des ions lourds pour simuler les effets des noyaux de recul,
- études des analogues naturels contenant du thorium ou de l'uranium ayant des doses intégrées significatives ( $10^{20}$  à  $10^{21} \alpha/\text{cm}^3$ ).

Les vitesses d'altération ne sont pas notablement modifiées lorsque la zirconolite est soumise aux effets de l'irradiation alpha, comme en attestent les résultats obtenus sur des analogues naturels d'une part, et sur des zirconolites synthétiques bombardées aux ions lourds d'autre part, et ce malgré la présence de zones amorphes. L'implantation d'ions  $\text{He}^{3+}$  a permis d'accéder au coefficient de diffusion de

l'hélium dans le domaine de température compris entre 300 et 830 °C ( $D_0 = 5.10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  et  $E_a = 1,05 \text{ eV}$ ). L'étude des céramiques de même composition dopées au  $^{239}\text{Pu}$  et  $^{238}\text{Pu}$  a permis d'accéder à l'évolution du gonflement en fonction de la dose de désintégration alpha et aux informations sur la fissuration de la matrice.

Des irradiations externes ont été effectuées sur les matrices britholites (He) et PDT (He, ions lourds ( $\text{Kr}^+$ ,  $\text{Au}^+$  et  $\gamma$ )). Le coefficient de diffusion de l'hélium a été mesuré dans la britholite :  $10^{-18} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  à 100 °C, et le PDT est totalement amorphisé quel que soit le type d'ion lourd et la fluence. Pour la solution solide monazite/brabantite, on dispose d'informations venant des analogues naturels et les études liées à l'insertion de  $^{238}\text{Pu}$  sont programmées en 2005 et 2006.

## Conclusions

Les études sur les quatre matrices pour actinides mineurs ne sont pas totalement terminées et se poursuivront au-delà de 2006. Il est clair néanmoins que les objectifs fixés au départ en terme de durabilité chimique ont été atteints. Les informations issues des études sur les analogues naturels ont largement été mises à profit permettant de considérer qu'en terme de comportement à long terme, on dispose réellement de matrices très performantes.

## Notes

- (1) Laboratoire chaud : habilité à recevoir de la matière radioactive.
- (2) Réseau d'Excellence Actinet : réseau européen mettant à la disposition de la communauté académique, sur appels à proposition, les moyens chauds disponibles au CEA, à l'Institut des Transuraniens de Karlsruhe, au Centre d'Étude de l'Énergie Nucléaire belge de Mol et au Forschungszentrum Karlsruhe (Institut pour l'Énergie Nucléaire).
- (3) MEB/EDX : analyse élémentaire et ponctuelle par fluorescence X en dispersion d'énergie associée à un système d'analyse d'images d'un microscope électronique à balayage.



J.-P. Coutures



G. Blondiaux

**Jean-Pierre Coutures, Catherine Fillet (CEA) et Gilbert Blondiaux** participent au GdR NOMADE. Gilbert Blondiaux a succédé à Jean-Pierre Coutures à la direction du GdR le 31 décembre dernier. Jean-Pierre Coutures\* est directeur de recherche au CNRS et Gilbert Blondiaux est directeur Centre d'Études et de Recherches par Irradiation\*\*.

\* Tél. : 06 73 00 16 91.

Courriel : j.coutures@wanadoo.fr

\*\* CNRS, 3A rue de la Férollerie, 45071 Orléans Cedex 2.

Tél. : 02 38 25 54 26. Fax : 02 38 25 79 16.

Courriel : blondiaux@cnsr-orleans.fr



# ALGADE

## ETUDES ET MESURES

*Un pôle compétent en hygiène et radioprotection  
au service des industriels, des collectivités locales et des particuliers*

### Contrôle de la radioactivité :

- Radon dans les bâtiments
- Radioprotection sur les sites industriels
- Etudes dans le domaine médical et dentaire
- Analyse des eaux, des sols, des végétaux, de la chaîne alimentaire
- Instruments de mesure
- Formations

### Contrôle de l'amiante, des poussières, des polluants chimiques, du bruit ...

### Etudes d'impact santé

### Hygiène de l'habitat

### Modélisations des impacts environnementaux

Organisme agréé par les ministères du travail, de la santé, de l'industrie.

### Contacts :

- 1, Avenue du Brugeaud - B.P.46 - 87250 Bessines-sur-Gartempe  
Tél. : 05 55 60 50 00 - Fax : 05 55 60 50 59
- "Prysm" - Technopole, Le Polygone - 46, rue de la Télématique - 42000 St Etienne  
Tél. : 04 77 79 52 80 - Fax : 04 77 79 52 99

E-mail : algade@algade.com - www.algade.com