

Éléments chimiques à considérer dans l'aval du cycle nucléaire

Robert Guillaumont

Résumé La « chimie » en relation avec l'énergie nucléaire nécessite de connaître le comportement chimique de nombreux éléments et radioéléments naturels ou artificiels en présence de rayonnements ionisants. Leurs compositions isotopiques dépendent des événements qui ont lieu dans les réacteurs électrogènes où des nucléides stables et radioactifs sont générés par des processus nucléaires. La fission des noyaux lourds produit des « produits de fission », isotopes stables ou radioactifs d'éléments de masse moyenne, et des neutrons. Dans les conditions de mise en œuvre d'une fission entretenue, les neutrons conduisent à la production d'isotopes d'actinides et de « produits d'activation », isotopes radioactifs d'éléments variés. On présente ici quelques caractéristiques de leur production. Au total, une quarantaine d'éléments du tableau périodique doivent être considérés.

Mots-clés Chimie des actinides, produits de fission, produits d'activation, cycle du combustible nucléaire.

Abstract **Chemical elements to take into account in the back-end of the nuclear fuel cycle**
Chemistry dealing with nuclear energy needs to know the chemical behaviour of many elements and radioelements (natural and artificial) under ionising radiation. Their isotopic composition depends on events which arise in nuclear reactor where stable and radioactive nuclei are produced by nuclear processes. Fission of heavy nuclei gives fission products which are stable or radioactive isotopes of medium mass elements and neutrons. In the conditions prevailing in nuclear reactors, neutrons give isotopes of actinides and activation products, isotopes of various elements. Characteristics of their productions are given. About forty elements are concerned.

Keywords Chemistry of actinides, fission products, activation products, nuclear fuel cycle.

La puissance mondiale électronucléaire installée est autour de 360 GWe*. Elle fournit environ 2 500 TWhe/an* (15 % de l'énergie électrique), consomme 50 000 t d'uranium naturel et produit quelques 11 000 t de combustibles usés (CU). Le stock cumulé de CU est de 250 000 t. Pour préparer le combustible nucléaire alimentant les réacteurs, il faut extraire l'uranium de ses minerais ou le plutonium de son minerai artificiel, qui est le combustible irradié ou le CU. Cela nécessite des opérations en milieu très radioactif réalisées dans les usines de retraitement comme celles de La Hague. Toute transformation de la matière radioactive, comme les CU, la fractionne et peut disperser les éléments qu'elle contient. L'environnement peut être marqué. Une partie se retrouve dans les déchets nucléaires. Environ 30 % des CU sont retraités.

On examine ici quelques caractéristiques de la production d'éléments anthropogéniques dans les réacteurs nucléaires. Les définitions des termes utilisés et les notions essentielles de radioactivité sont données dans la référence [1].

Production d'éléments dans un réacteur nucléaire

Réacteur nucléaire

Il existe plusieurs types de réacteurs nucléaires. On considère ici un réacteur REP* comme ceux d'EDF de 900 et 1 300 MWe. Dans un tel réacteur coexistent, au sein d'une cuve étanche :

- du combustible nucléaire sous forme de crayons étanches, constitués de pastilles d'oxyde d'uranium enrichi en ^{235}U placées dans une gaine de zircaloy sous atmosphère d'hélium,
- des structures métalliques réunissant les crayons en assemblages,
- de l'eau sous pression (150 bar) saturée d'hydrogène à pH contrôlé par des tampons chimiques.

Cette vue simpliste est suffisante pour comprendre ce qui suit.

La fission d'un noyau lourd fissile produit des « produits de fission », des neutrons rapides qui sont ralentis par l'eau et des rayons gamma de haute énergie. Les neutrons rapides et thermiques induisent des réactions nucléaires dans le combustible, sur l'eau et ce qu'elle contient, et sur les matériaux de structure et leurs impuretés. Une radioactivité artificielle intense existe dans le cœur du réacteur, au sein de laquelle se développent des processus radiolytiques et chimiques complexes. La température au cœur des pastilles de combustible atteint plus de 1 000 °C et celle à la surface, refroidie par l'eau, est de 300 °C. Les produits de fission et les actinides s'accumulent dans les pastilles de combustible sous ce gradient de température et dans les crayons et les produits d'activation* apparaissent ailleurs. Après un certain temps, la réaction de fission en chaîne ne peut plus être entretenue dans le réacteur et les assemblages sont déchargés. Les produits de corrosion du circuit d'eau sont éliminés en continu.

Les quantités de radionucléides* ou d'isotopes stables produits dépendent du taux de combustion du combustible

(TC), mesuré en unité de quantité d'énergie produite par unité de masse de combustible, par exemple en GWj/t*.

Produits de fission

Les neutrons thermiques fissionnent ²³⁵U, ²³⁹Pu et ²⁴¹Pu, et les neutrons rapides fissionnent ²³⁸U. Chaque noyau donne instantanément en moyenne deux produits de fission primaires (PFP), deux à trois neutrons d'énergie élevée et des rayons gamma de désexcitation des PFP. Au moins l'un des deux PFP est émetteur bêta moins. Les PFP génèrent donc des chaînes de produits de fission secondaires (PFS). Les uns et les autres sont communément appelés produits de fission (PF). Ils peuvent conduire par décroissance à des isotopes stables. Il peut y avoir émission de neutrons retardés par des isotopes des chaînes qui contribuent à la fission. Au total, l'énergie libérée par la fission est de 200 MeV, dont 190 sont récupérés dans le réacteur. Une partie (10 MeV) est emportée par des neutrinos. Quelques fissions ternaires donnent du tritium. C'est la perte d'énergie des PF, des neutrons et des rayons gamma qui provoque l'augmentation de température du combustible.

Les PFP sont caractérisés par 30 < Z < 66 et 76 < A < 161. Ce sont des isotopes d'un tiers des éléments du tableau périodique des périodes 4, 5 et 6 (figure 1). En raison de l'asymétrie de fission, la majorité des PFP ont des valeurs de A de l'ordre de 97 et 137. Ils génèrent jusqu'à six PFS. Le nombre total des PFP et PFS est de l'ordre de 500, mais 250 sont couramment détectés et répertoriés. Les périodes* des PF peuvent aller jusqu'à 10⁶ ans et plus. Les sections efficaces de fission sont connues, de sorte qu'en principe on peut calculer, pour des conditions données de fluence des neutrons dans les pastilles de combustible et de compositions initiales des combustibles, les quantités produites après un temps donné de fonctionnement. Des codes de calculs sont disponibles. Ils sont recoupés pour certains radionucléides par des mesures directes ou indirectes de rendement.

Pour un combustible donné, on rapporte les quantités produites au taux de combustion TC après un temps donné après la sortie du réacteur du combustible. Ces valeurs sont quasiment proportionnelles au taux de combustion moyen (TCM). Des valeurs indicatives théoriques sont données dans le *tableau I* pour des CU standard dits UOX1* au TCM de 33 GWj/t. Les valeurs réelles qui sont publiées dans divers bilans correspondent à peu près à ces valeurs. Ce sont souvent des moyennes. Actuellement, les CU UOX1 sont les plus nombreux en France. Les PF mentionnés dans le *tableau I* sont ceux dont les périodes et les quantités sont respectivement supérieures à quelques années et quelques dizaines de grammes par tonne. Le classement des PF peut être fait par ordre décroissant d'activité ou de quantités (*tableau I*). Bien entendu, les quantités de PF dépendent des combustibles et des TCM. On peut facilement obtenir les bilans par extrapolation linéaire en fonction du TCM. Les combustibles sont variés et adaptés aux filières de réacteurs. Pour des raisons d'exploitation, la tendance est d'augmenter le TC, ce qui nécessite d'augmenter l'enrichissement initial en ²³⁵U. Les CU à venir notamment en France auront des TCM jusqu'à 60 GWj/t. Enfin, les combustibles MOX* sont utilisés dans certains pays. Dans l'avenir, les quantités de PF par tonne de combustible augmenteront. Le *tableau II* donne des indications sur les combustibles UOX2, UOX3 et MOX.

Actinides

Des isotopes de U, Np, Pu, Am et Cm sont produits dans les pastilles de combustible par un jeu compliqué de réactions nucléaires indiquées schématiquement sur la *figure 2*, accompagnées d'émissions alpha*, bêta et gamma des produits des réactions. A ces séquences, se superpose la fission des isotopes fissiles de Pu. Parmi tous les radionucléides formés, certains s'accumulent en raison des valeurs convenables des sections efficaces de capture de neutron et de fission et de leur période.

Les actinides sont caractérisés par 89 < Z < 103. Ce sont des radioéléments dits aussi éléments 5f en raison du

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	s		d										p					
1	H 1																	He 2
2	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
3	Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	La* 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
7	Fr 87	Ra 88	Ac** 89	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109	110	111	112	113	114	115	116		

**	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
5f	90	91	92	93	94	95	96	97	98	98	100	101	102	103
*	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
4f	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71

Figure 1 - **Tableau périodique.**

Encadré rose : limite du domaine des produits de fission ; vert : produits d'activation ; rouge : radioélément artificiel ; bleu : radioélément naturel. Caractère gras : éléments en quantité supérieure à 50 g/t de combustible utilisé.

Tableau I - Quantités supérieures à 50 g de produits de fission présents dans 1,13 t de combustible usé UOX1 enrichi à 3,5 % en ²³⁵U et « brûlé » à 33 GWj/t à deux époques après la sortie de réacteur, 4 et 300 ans (encore dans sa gaine à cette époque). Quantités calculées en gramme (source EDF).

^a La composition isotopique n'est pas celle de l'élément naturel.
^b y compris des isotopes non mentionnés.
 Activité bêta totale : environ 2 10⁴ TBq.
 Classement par activité : ¹³⁷Cs > ¹³⁴Cs > ¹⁴⁴Ce + ¹⁴⁴Pr > ⁹⁰Sr + ⁹⁰Y > ¹⁰⁶Ru.

Élément ^a	4 ans			300 ans				
	Quantité calculée	Nombre de masse	Période, T	Quantité	Quantité approchée	Nombre de masse	Quantité	
H		3	12,3 a	0,06				
Se	54	79	6,3 10 ⁴ a	5	5	79	5	
Kr	357	85	10,7 a	20	340			
Rb	353				375			
Sr	883	90	28,5 a	489	385			
Y	461				460			
Zr	3 595	93	1,5 10 ⁶ a	714	3 590	93	710	
Mo	3 335				3 330			
Tc		99	2,1 10 ⁶ a	823		99	820	
Ru	2 157	106	1 a	10	2 150			
Rh	487				450			
Pd	1 245	107	6,5 10 ⁶ a	200	1 465	107	200	
Ag	76				76			
Te	472				470			
I	209	129	1,6 10 ⁷ a	170	210	129	170	
Xe	4 310				4 310			
Cs	{ 2 642	134	2,06 a	28,6	1 271			
		135	3 10 ⁶ a	353			135	350
		137	30,17 a	1 170				
Ba	1 565				2 300			
La	1 206				1 200			
Ce	2 339	144	284 j	19	2 315			
Pr	1 109				1 100			
Nd	4 006				4 000			
Pm		147	2,62 a	170				
Sm	794	151	93 a	16	890			
Eu	{ 130	154	8,5 a	18	150			
		155	4,9a	11				
Gd	76				100			
Total^b	34 226			3 931				

remplissage progressif de la sous-couche électronique 5f de leurs atomes (voir figure 1 et le chapitre « Tableau périodique »).

On dispose de codes pour calculer les quantités d'actinides produites pour des conditions données. Les données du tableau II concernent le combustible UOX1. Comme pour les PF, les classements par ordre d'importance décroissante de l'activité ou des quantités d'actinides sont différents (la séquence est ²⁴¹Pu > ²³⁸Pu > ²⁴⁴Cm > ²⁴¹Am). Les remarques précédentes concernant la signification des valeurs de quantités de PF sont aussi valables pour les actinides. Toutefois, les quantités produites ne sont pas proportionnelles au TCM.

En se référant aux quantités mises en jeu dans les CU, on appelle U et Pu actinides majeurs et les autres actinides sont appelés actinides mineurs.

Produits d'activation

Les structures métalliques des assemblages contiennent des impuretés qui sont activables aux neutrons par réactions

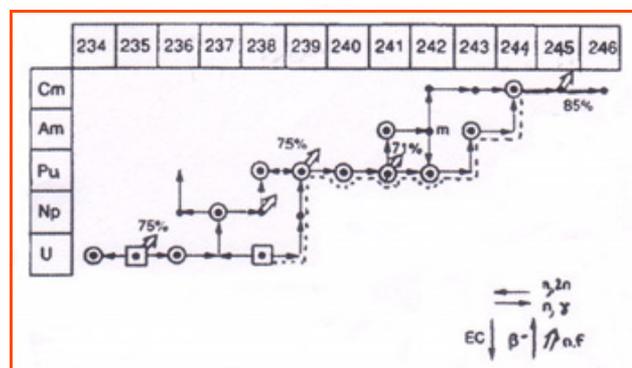


Figure 2 - Voies simplifiées de production des actinides dans un combustible « brûlé » à 33 GWj/t selon les processus nucléaires indiqués.

(n,2n) : réaction 1 neutron, 2 neutrons ; (n,γ) : capture radiative ; EC : capture électronique ; β⁻ : émission bêta moins ; (n,f) : fission par neutron.
 Les émissions alpha ne sont pas indiquées ; il s'agit de ²³⁹Pu donnant ²³²U, ²⁴²Cm donnant ²³⁸Pu et ²⁴⁴Cm donnant ²⁴⁰Pu.
 La voie principale de production est doublée par des pointillés. Carrés : radionucléides initialement présents. Ronds : radionucléides cumulables.

Tableau II - Quantités d'actinides présents 4 ou 5 ans après déchargement du réacteur, par tonne de métal lourd initial (U et Pu ou dans 1,13 t de combustible UOX).

Il s'agit des combustibles UOX1 enrichi à 3,5 % en ^{235}U (35 kg de ^{235}U et 965 kg de ^{238}U) et « brûlé » à 33 GWj/t, UOX2 enrichi à 3,7 % en ^{235}U et « brûlé » à 45 GWj/t, UOX3 enrichi à 4,7 % en ^{235}U et « brûlé » à 60 GWj/t, MOX (U appauvri à 8,3 % de Pu civil), « brûlé » à 45 GWj/t et de combustible RNR (U appauvri à 19,5 % en Pu civil) et « brûlé » à 140 GWj/t. Quantités calculées en kilogramme (source EDF).
(a) AM : actinides mineurs (Np, Cm et Am).

Radioélément	Radionucléide (Période en années)	Quantités après 4 ans		Quantités après 5 ans		
		UOX1	UOX2	UOX3	MOX	MOX-RNR
U	234 (2,45 10 ⁵)	négligeable	0,203	0,182	0,155	0,484
	235 (7,08 10 ⁸)	10,296	6,686	5,840	1,163	0,522
	236 (2,34 10 ⁷)	4,225	4,97	6,076	0,251	0,333
	238 (4,49 10 ⁹)	940,430	929,100	909,800	888,800	662,800
Total U		955,160		921,9		664,150
Pu	238 (87,7)	0,163	0,337	0,508	2,516	5,605
	239 (24 119)	5,722	5,903	6,414	21,200	87,340
	240 (6 569)	2,217	2,761	3,220	18,220	54,170
	241 (14,4)	1,135	1,385	1,773	8,019	8,491
	242 (3,70 10 ⁵)	0,490	0,882	1,196	7,527	21,380
Total Pu		9,731	11,270	13,115	21,236	176,986
Np	237 (2,14 10 ⁶)	0,416	0,611	0,867	0,167	0,405
Am	241 (432,2)	0,272	0,426	0,348	3,418	5,131
	242m (152)	négligeable	négligeable	0,001	0,031	0,199
	243 (7 380)	0,091	0,247	0,328	1,912	5,212
Cm	243 (28,5)	négligeable	négligeable	0,001	0,011	0,028
	244 (18,1)	0,023	0,079	0,159	0,812	1,963
	245(8 500)	0,001	0,005	0,015	0,106	0,96
Total AM^a		0,803	1,40	1,72	6,50	13,00

nucléaires (n, gamma). Les activités des principaux produits d'activation (PA) produites par les assemblages de combustibles UOX1 sont connues. Les plus fréquents sont ^{55}Fe ($T = 27$ a), ^{60}Co (5,27 a), ^{14}C (5 730 a), ^{59}Ni (7,5 10³ a), ^{63}Ni (96 a) et ^{93}Zr (1,5 10⁶ a). Ramenées à la tonne de combustible, ces activités sont respectivement de l'ordre de 900 Ci, 4 000 Ci, 4 Ci, 500 Ci puis 0,1 Ci pour 300 kg de métal.

Bilan général

D'une façon globale, on peut dire que dans les CU UOX1 les proportions des éléments sont de 95,5 % pour U, 1 % pour Pu, 0,1 % pour les actinides mineurs et 3,5 % pour les PF. La radioactivité du combustible passe de 0,001 à environ 20 10³ TBq par tonne (environ 0,6 Ci par cm³). La transformation de U et Pu en 35 kg de PF par tonne de combustible conduit à une perte de masse de 0,003 %. Le déchargement annuel d'un REP de 900 MWe donne 23 t de U, 240 kg de Pu, 18 kg d'actinides mineurs et 800 kg de PF. La puissance thermique dégagée par les CU est largement supérieure au kW. Elle décroît d'abord avec une période de 30 ans, puis beaucoup plus lentement après.

Place des radionucléides dans le tableau périodique

Tableau périodique

On distingue les radionucléides à vie courte et à vie longue. Cette distinction vient de la classification des déchets radioactifs, la coupure étant à 30 ans.

Le tableau périodique de la figure 1 est un tableau de radiochimiste qui montre notamment la place des lanthanides et des actinides, éléments importants dans le contexte du nucléaire. Une description précise des actinides nécessite de remplacer le concept de sous-couche 5f par les sous-couches $5f_{5/2}$ à 6 électrons et $5f_{7/2}$ à 8 électrons. Le premier électron 5f apparaît avec Pa, le troisième membre de la série des actinides, alors qu'il apparaît normalement dans Ce pour les lanthanides. Les énergies des orbitales 5f et 6d sont très proches pour les premiers actinides, ce qui est différent du cas des lanthanides. Aussi les propriétés chimiques des éléments des deux séries ne sont vraiment semblables qu'au-delà de Am et Eu. Les éléments Th, Pa et U sont souvent plus proches du point de vue chimique des éléments 5d, Hf, Ta et W, que des lanthanides.

Degré d'oxydation des éléments formés dans les réacteurs

Les degrés d'oxydation des éléments dans la transformation de la matière non radioactive sont bien connus. Pour les éléments produits à la suite de phénomènes nucléaires, ce n'est pas toujours le cas. Ils dépendent de la nature du milieu où ils naissent (métal, oxyde, solution), de la température, du processus qui les produit (émissions alpha, bêta et gamma, fission) et de la dose* de rayonnement. Les PFP ou les entités de recul suite à une désintégration sont des atomes très épluchés qui récupèrent, en se les partageant, les électrons de leurs parents pour devenir des ions ou des atomes. Les phénomènes redox classiques n'entrent en jeu que lorsque la radioactivité diminue.

Les degrés d'oxydation des actinides en solution et à l'état solide sont nombreux, notamment pour les premiers éléments de la série : U (3 à 6, stable 6), Np (4 à 7, stable 5) Pu (3 à 7, stable 4) Am (3 à 6, stable 3) Cm (3 et 4, stable 3), et on connaît des degrés exotiques, par exemple dans les sels fondus. Leur chimie est très riche. Leur comportement à l'état de trace, voire à l'échelle des indicateurs (10^{-10} M), accessible grâce à leur radioactivité, peut être différent de celui qu'ils ont en quantité macroscopique. Cela est aussi vrai pour tout élément.

Conclusion

Dans la chimie qui touche au nucléaire (combustibles frais ou usés, retraitement des combustibles, déchets radioactifs), on retrouve tout ou partie des radionucléides évoqués ici. Cela dépend du sort des CU. S'ils sont mis directement aux déchets, tous les radionucléides produits dans les crayons (et les assemblages) y sont. Le retraitement des CU pour en extraire les éléments dits valorisables, parce

qu'ils contiennent encore de la matière fissile, répartit les radionucléides dans plusieurs catégories de colis de déchets et en rejette de faibles quantités sous forme d'effluents gazeux ou liquides. Tous les déchets dits HAVL* posent le problème du retour à la biosphère des radionucléides survivant à une époque donnée, très lointaine si tout se passe comme on peut le prévoir pour l'évolution d'un stockage de ces déchets en formation géologique profonde. Ce retour est conditionné *in fine* par les multiples réactions chimiques des éléments concernés. C'est pourquoi il convient de bien connaître leur chimie. Tous les autres nombreux déchets radioactifs, à vie courte ou renfermant des traces de radionucléides à vie longue, issus des multiples activités mettant en œuvre la radioactivité, y compris la maintenance des réacteurs nucléaires, posent des problèmes analogues avec plus ou moins d'acuité.

Note

Ce texte a été publié par Elsevier et l'Académie des sciences (*Comptes rendus Chimie de l'Académie des sciences*, 2004, vol. 7, n° 12, p. 1129). Nous remercions Elsevier de nous avoir autorisé à le reproduire dans le cadre de ce numéro spécial.

[1] Adloff J.-P., Guillaumont R., *Fundamentals of Radiochemistry*, CRC Press, Boca Raton, 1993.



Robert Guillaumont*

est membre de la Commission nationale d'évaluation et de l'Académie des sciences.

* 7 rue Édouard Branly, 91120 Palaiseau.
Tél. : 01 60 14 51 73.
Courriel : robert.guillaumont@wanadoo.fr



PUBLICATION
RÉGIE PUBLICITAIRE
EDITION
FINANCEMENT

Depuis 1988

Les Editions D'Île de France

Expérience,
la différence

www.edif.fr

Notre société est spécialisée dans l'édition d'annuaires et de revues professionnelles pour sociétés savantes, associations d'anciens élèves d'écoles d'ingénieurs, fédérations professionnelles...

Notre présence depuis plus de 17 ans dans un secteur d'activités en mutation permanente, la transparence de nos résultats régulièrement positifs depuis la création de notre société, la fidélité de nos partenaires éditoriaux sont autant de preuves du professionnalisme de notre équipe et constituent de fait notre meilleure « carte de visite ».

Notre atout majeur, et c'est aussi notre spécialité, est de vous garantir la gratuité de vos ouvrages papiers en contrepartie de l'exclusivité de la régie publicitaire entièrement assurée par notre service commercial.

Régisseur exclusif
de la Revue **l'ACTUALITE CHIMIQUE**

Editions D'Île de France
102, avenue Georges Clémenceau • 94700 Maisons-Alfort
Tél. : 33 1 43 53 64 00 • Fax : 33 1 43 53 48 00
e-mail : edition@edif.fr