

Migration ou confinement des radioéléments ?

Pierre Toulhoat, Bernd Grambow et Éric Simoni

Résumé

Vingt ans de recherches sur le comportement chimique des radioéléments en situation de stockage profond ont permis de réaliser d'importants progrès. Tout d'abord, les données thermodynamiques concernant les actinides sont maintenant disponibles et permettent de prévoir leur comportement dans la majorité des situations. Le développement de nouvelles méthodes d'analyse, notamment les spectroscopies (fluorescence résolue en temps, absorption X) a permis de mieux comprendre à une échelle moléculaire la réactivité des actinides et des produits de fission (complexation, solubilité, adsorption). Les conditions réductrices qui règnent dans la majorité des sites profonds envisagés pour le stockage des déchets nucléaires et la présence de grandes quantités de matériaux à fortes propriétés adsorbantes comme les argiles* sont très favorables au confinement de la plupart des radioéléments. A ces effets « chimiques » s'ajoutent les propriétés hydrogéologiques des sites dont les faibles conductivités hydrauliques favorisent le confinement, les flux convectifs étant très largement inférieurs aux flux diffusifs. Les évaluations de sûreté basées sur l'évolution chimique du champ proche montrent que les débits de dose délivrés à l'exutoire des stockages sont très inférieurs aux recommandations dans les scénarios normaux d'évolution et dans la plupart des scénarios altérés.

Mots-clés

Actinides, thermodynamique, hydrogéologie, géochimie.

Abstract

Radionuclides migration or isolation?

After 20 years of research, the chemical behaviour of actinides and fission products in nuclear waste disposal environments is much better understood. Consistent thermodynamic data have been gathered and allow much more accurate previsions. Through the considerable development of analytical spectroscopy, including time resolved laser fluorescence and X ray absorption, a better understanding of the chemical reactivity (complexation, sorption) of actinides and fission products at a molecular scale has been possible. Chemically reducing conditions are found in most selected disposal host rock formations, generally chosen for their high sorption capacity (clays); such conditions favour the chemical confinement of most radionuclides through precipitation or sorption. Low permeability host rocks participate to this confinement, as convective fluxes are lower than diffusive fluxes. The most recent performance assessment exercises have taken into account the recent progress of knowledge in the chemical evolution of the near field. They show that the dose rates at the outlet are far lower than existing recommendations for normal and most altered evolution scenarios.

Keywords

Actinides, thermodynamics, hydrogeology, geochemistry.

En France, la conception d'un stockage de déchets nucléaires HAVL* est encadrée par une règle fondamentale de sûreté : la RFS-III-2f. Celle-ci prévoit que le confinement par les colis de déchets puisse être efficace pendant au minimum 10 000 ans, sachant qu'au-delà, les barrières ouvragées et naturelles devront contribuer au maintien d'un confinement efficace, limitant les débits de dose* aux exutoires en dessous des minima requis (actuellement 0,25 mSv/an). Cette durée de 10 000 ans permet à l'essentiel des radioéléments à vie courte et moyenne de se transformer en leurs descendants stables. Pour autant, les radioéléments à vie longue pourront subsister au-delà, en fonction de leur période*. Rappelons qu'au bout de dix périodes, il ne reste qu'un millième de l'inventaire initial. Il importe donc de pouvoir décrire l'évolution attendue du stockage et des radioéléments qu'il contient, non seulement pendant la période initiale de 10 000 ans, mais au-delà, même si de telles durées sont difficiles à appréhender. Cette description de l'évolution potentielle du stockage, en fonction de divers scénarios (évolution normale, scénarios altérés), est à la base

des évaluations et calculs sur lesquels les autorités de sûreté fonderont leur démarche en vue des éventuelles autorisations réglementaires. Ce travail fait appel à de nombreuses disciplines scientifiques : science des matériaux, géologie, géochimie, hydrogéologie, et bien évidemment chimie et radiochimie.

Le chimiste doit comprendre comment les radioéléments sont au départ distribués et confinés dans le colis de déchet. Il doit ensuite envisager les processus qui vont permettre au cours du temps aux radioéléments de s'échapper puis de migrer, une fois que les matériaux de confinement (enveloppes métalliques, verres ou céramiques) auront été dégradés, essentiellement sous l'action lente des eaux souterraines.

En effet, la cause principale de la dégradation des matériaux de confinement est l'action de l'eau qui déclenche les échanges chimiques amenant à une évolution progressive vers un nouvel équilibre thermodynamique à basse température de matériaux de confinement généralement élaborés à haute température, ou à un nouvel équilibre thermodynamique imposé par les conditions du milieu de stockage. Ces

processus extrêmement lents sont maintenant de mieux en mieux décrits et compris. Le chimiste doit ensuite envisager la ou les formes chimiques les plus probables sous lesquelles vont être libérés les radioéléments. En effet, cette forme chimique conditionne les possibilités de migration :

- précipitation ou co-précipitation sur place ou au cours de la migration,
- solubilisation et entraînement par un flux convectif ou diffusif,
- adsorption,
- échange isotopique.

Le chimiste a donc la responsabilité :

- d'identifier les processus pertinents pour des conditions d'environnement données (chimie des fluides, nature des phases solides, hydrogéologie),
- de quantifier les grandeurs et paramètres associés à ces processus et de les incorporer dans des bases de données,
- de contribuer à la modélisation des processus et leur évolution temporelle, en intégrant processus et données dans des modèles étendus permettant de quantifier la migration des radioéléments à différentes échelles de temps et d'espace.

Cet article permet d'éclairer les différentes contributions des chimistes à l'évaluation des propriétés de confinement à long terme des différentes composantes d'une installation de stockage de déchets nucléaires ; il sera centré plus sur le comportement des radioéléments que sur celui des matériaux qui est évoqué dans les articles de J.-M. Gras *et al.* (p. 18 et p. 78) et celui de S. Gin et I. Ribet (p. 72).

Il aborde successivement quatre thèmes :

- connaissances de bases sur les radionucléides* et leur comportement chimique ;
- rétention des radionucléides sur les surfaces minérales, approche expérimentale et théorique ;
- mobilisation, transport et rétention en champ proche ;
- transport et confinement, vue d'ensemble et impact à l'exutoire.

Connaissances de base

Quel inventaire ?

Il importe tout d'abord de savoir quels radioéléments sont contenus dans les déchets. Dans la mesure où l'essentiel de l'inventaire des radioéléments qui seront stockés est au départ contenu dans le combustible irradié, l'étude de celui-ci permet de se faire une idée précise de leur variété et de leur période. En fonction de la manière dont le combustible sera traité et les déchets gérés, ces radioéléments se retrouveront dans divers types de colis :

- colis de combustibles usés non retraités si cette option, pour le moment marginale, est retenue ;
- colis de déchets vitrifiés, contenant les déchets issus du retraitement, après extraction de l'uranium et du plutonium ;
- colis de coques et embouts, non dissous lors de l'opération de retraitement.

D'autres colis contiennent divers résidus (boues, concentrats) générés lors des étapes successives du retraitement, des déchets technologiques contaminés* ou encore des déchets issus de la R & D. Les inventaires associés sont très minoritaires par rapport aux catégories précédentes. Des calculs réalisés au GEA permettent d'estimer les activités des radioéléments qui subsisteront dans ces divers colis après 10 000 ans, le tout ramené aux quantités produites par l'irradiation d'une tonne de métal

lourd pour un taux de combustion de 45 GWj/t*, dans le cas d'un assemblage de type UOX2 AFA 2GE Cpy [1]. La figure 1 distingue quatre familles de radioéléments :

- les actinides constitutifs du combustible initial ou produits par capture neutronique,
- les produits de fission,
- les produits d'activation* des impuretés contenues dans le combustible,
- les produits d'activation des éléments de structure (coque : gaines, embouts, etc.).

En l'absence de retraitement, tous ces radioéléments sont contenus dans les combustibles usés. L'opération de retraitement va extraire la majorité du Pu et de l'U, mais des actinides mineurs sont incorporés au verre, notamment du Np et de l'Am, mais aussi du Pu et de l'U en plus faibles quantités, ainsi que des intermédiaires de décroissance d'actinides mineurs plus lourds. Les produits de fission se retrouvent intégralement dans le verre, le plus actif à 10 000 ans étant le ⁹⁹Tc (1 TBq). Les produits d'activation des impuretés s'y retrouvent également, tandis que les colis de coques et embouts regroupent l'essentiel des produits d'activation des structures, mais aussi quelques traces d'actinides et de produits de fission qui n'ont pas été mis en

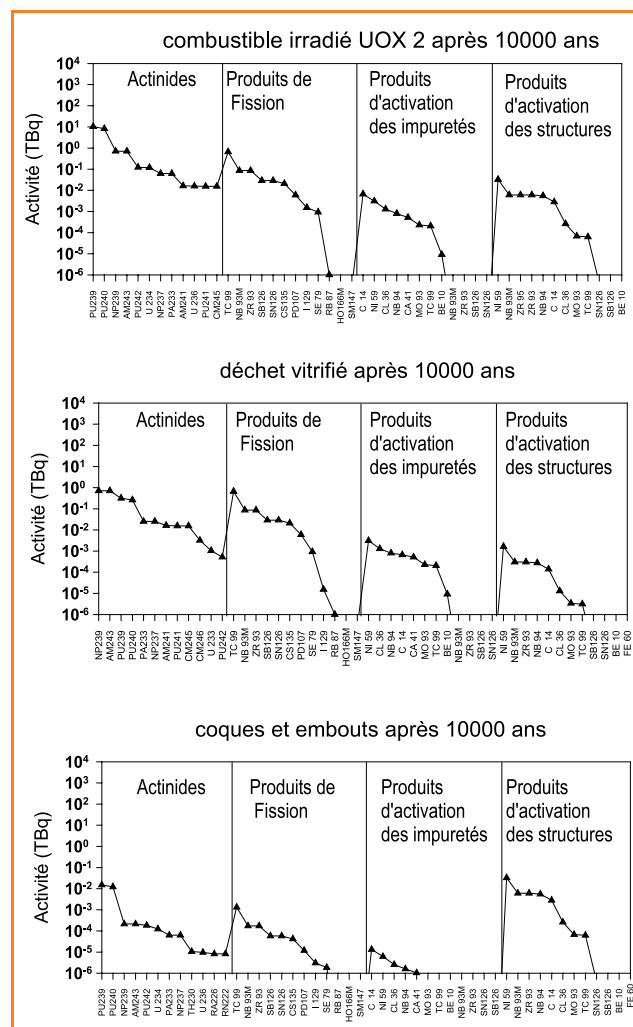


Figure 1 - Activité résiduelle après 10 000 ans par tonne de métal lourd irradié UOX2 dans le combustible, le déchet vitrifié après traitement, les coques et embouts. Calculs d'inventaire effectués au moyen du code CESAR (CEA, Direction de l'énergie nucléaire).

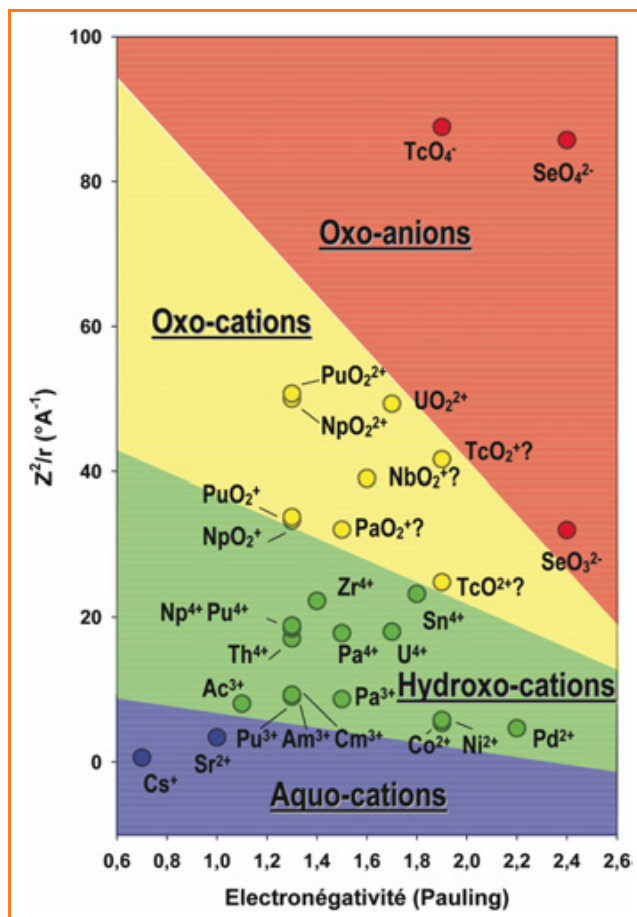


Figure 2 - Formes stables des principaux produits de fission et actinides en solution, classés suivant leur électronégativité et leur tendance à l'hydrolyse caractérisée par le rapport entre le carré de la charge de l'ion initial et son rayon.

solution lors du retraitement. Cette figure permet donc de connaître les radioéléments à vie longue qui vont réellement compter pour la sûreté, puisque ce sont ceux qui seront encore actifs après 10 000 ans et dont on peut penser qu'ils sont susceptibles de pouvoir migrer dans l'environnement :

- actinides : ^{230}Th , ^{233}Pa , ^{234}U , ^{236}U , ^{237}Np , ^{239}Np , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{241}Am , ^{243}Am , ^{245}Cm ...
- produits de fission : ^{99}Tc , ^{93m}Nb , ^{93}Zr , ^{126}Sb , ^{126}Sn , ^{135}Cs , ^{107}Pd , ^{129}I , ^{79}Se ...

- produits d'activation des impuretés : ^{14}C , ^{59}Ni , ^{36}Cl , ^{94}Nb , ^{41}Ca , ^{93}Mo , ^{99}Tc ...

- produits d'activation des matériaux de structure : ^{59}Ni , ^{93m}Nb , ^{93}Zr , ^{95}Zr , ^{94}Nb , ^{14}C , ^{36}Cl ...

Cette liste permet de se rendre compte qu'une proportion non négligeable du tableau périodique est concernée. Pour certains éléments, qui ont des isotopes stables naturels, les propriétés chimiques et thermodynamiques en solution sont assez bien connues. Pour d'autres, en particulier les actinides ou le technétium, il est nécessaire de déterminer expérimentalement les principaux paramètres thermodynamiques, ce qui est délicat compte tenu de leur caractère radioactif, notamment pour les actinides qui sont des émetteurs alpha*.

Quelles propriétés chimiques ?

En fonction de quelques caractéristiques simples, notamment de l'électronégativité, de la charge d'un ion (dépendant de son degré d'oxydation) et de son rayon, on peut déjà décrire les grandes lignes du comportement d'un élément présent sous forme ionisée en solution. En effet, en l'absence d'autres complexants, l'ion va réagir plus ou moins avec les molécules d'eau, suivant sa capacité à les attirer, à les polariser ou même à les décomposer, c'est-à-dire à provoquer l'attachement d'un hydroxyle et l'expulsion d'un proton. Les cations les plus petits et les plus chargés sont capables de se lier avec un, deux ou plusieurs atomes d'oxygène (ligand oxo), ce qui les stabilise en solution sous forme d'oxo-cations (uranyle UO_2^{2+}) ou d'oxo-anions (TcO_4^-). L'intensité de cette attractivité vis-à-vis de la molécule d'eau est essentiellement dictée par l'énergie électrostatique que l'on peut évaluer simplement par le rapport Z^2/r , Z étant la charge de l'ion et r son rayon [2]. L'électronégativité (tendance d'un atome à gagner des électrons) peut moduler ce comportement. On constate que les éléments les plus électronégatifs seront plus enclins à former des ions « oxo ». La figure 2 permet de voir sous quelle forme vont se stabiliser divers cations en solution aqueuse (voir tableau I).

Les plus gros, les moins chargés et les moins électronégatifs seront stabilisés sous forme aqua, c'est-à-dire entourés par une couche de molécules d'eau non dissociées. Cs^+ est un exemple typique : doté d'une faible réactivité chimique, il est très soluble et migre facilement.

Plus les cations sont chargés, plus les rayons ioniques sont petits et plus les ions vont être capables de polariser les molécules d'eau et de les décomposer en se liant avec les

Tableau I - Formes prédominantes des radionucléides en fonction des conditions redox régnant dans les eaux souterraines pour des domaines de pH proches de la neutralité.

Les figurés en gris correspondent à des radioéléments dont les degrés d'oxydation sont très différents en milieu oxydant et en milieu réducteur. Rappelons que les eaux profondes sont caractérisées par des conditions réductrices, tandis que les eaux de surface correspondent à des conditions généralement oxydantes.

Actinides												
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am, Cm					
Milieu oxydant	III	IV	V	VI	V, VI	V, VI	III					
Milieu réducteur	III	IV	IV ?, V	IV	IV	III, IV	III					
Autres radioéléments												
	Cs	Sr	Zr	Sn	Co	Ni	Pd	Nb	Tc	Se	I	Cl
Milieu oxydant	I	II	IV	IV	II, III	II	II, IV ?	V	VI	IV, VI	V, 0, -I	-I
Milieu réducteur	I	II	IV	IV (II ?)	II	II	II	V	IV	-II, 0	-I	-I

OH^- pour former des complexes hydroxo, en libérant des protons. Ces réactions d'hydrolyse s'accroissent quand le pH augmente et les cations s'associent à de plus en plus de ligands OH, allant jusqu'à des formes neutres, voire anioniques. Cette neutralisation des charges de l'ion va s'accompagner d'une forte tendance à la précipitation, tout d'abord sous forme de colloïdes, puis de solides amorphes, puis cristallisés. Ainsi, les métaux stables en solution sous forme d'ions trivalents – encore plus pour les tétravalents – sont insolubles dans les eaux de pH proche de la neutralité. C'est le cas des actinides tétravalents qui prédominent en milieu réducteur (ceux des stockages profonds).

Pour des cations plus chargés, l'intensité de l'attraction électrostatique provoque une stabilisation du cation en solution sous la forme oxo, ce qui réduit sa charge ; U^{6+} est stabilisé sous forme di-oxo, l'ion uranyl UO_2^{2+} . C'est le cas des formes oxydées de l'uranium, du neptunium et du plutonium en solution. Ceci diminue assez fortement la tendance à l'hydrolyse de ces oxo-cations, car la charge de l'ion est ramenée à 1 ou 2 au lieu de 5 ou 6, le rayon étant lui légèrement augmenté par l'incorporation des atomes d'oxygène. Toutefois, la forte anisotropie de ces cations induit une anisotropie de la répartition des charges, la densité de charge + étant plus forte en position équatoriale. On peut ainsi attribuer une charge « effective » de +3 à AnO_2^{2+} et +2 à AnO_2^+ , ce qui permet de retrouver des corrélations simples (quasi linéaires) entre $\log(\beta)$ (où β est la constante d'hydrolyse) et le terme Z^2/r . Ceci confère à un cation uranyle divalent une tendance à l'hydrolyse légèrement plus forte qu'à un cation trivalent d'Am. La structure réelle de certains cations en solution aqueuse (comme Tc^{4+} , Pa^{4+} , Nb^{5+}) est encore assez mal connue et fait l'objet d'études détaillées ; on constate que ces ions ont des propriétés intermédiaires entre celles des familles oxo et hydroxo.

Outre les ligands hydroxo et oxo, d'autres ligands sont présents dans les eaux naturelles. Les plus importants sont les carbonates, les fluorures et certains ligands organiques complexes, comme ceux des composés humiques et flaviques. Le rôle d'autres ligands, comme les silicates ou les sulfates, est également étudié. En effet, la complexation peut stabiliser notablement des ions en solution et empêcher leur précipitation, ce qui les rend disponibles pour le transport convectif ou diffusif. En ce qui concerne les actinides, ce sont des cations durs, qui se complexent bien avec des ligands de type bases dures au sens de Pearson. La tendance à la complexation est assez similaire à celle que l'on peut noter pour l'hydrolyse, ce qui est dû au fait qu'en première approximation, les liaisons sont majoritairement ioniques. Enfin, la tendance à la précipitation, notamment des hydroxydes, suit exactement la même tendance : les hydroxydes d'actinides IV seront de loin les plus insolubles, suivis par les actinides VI, III puis V [3] (figure 3).

Pour les actinides tétravalents principalement, mais aussi pour les trivalents, se pose le problème tant débattu des colloïdes. Il est essentiel d'en tenir compte pour l'acquisition de données de solubilité en conditions réductrices. Il faut aussi analyser leur rôle dans les transferts en situation de stockage profond. Ceci sera abordé plus loin.

Les conditions d'oxydoréduction régnant au sein du milieu sont très importantes. En effet, on peut penser qu'après un certain temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, les radioéléments vont se stabiliser à un certain degré d'oxydation qui dépendra de la valeur des potentiels des différents couples redox et du potentiel redox imposé par le milieu. Nous

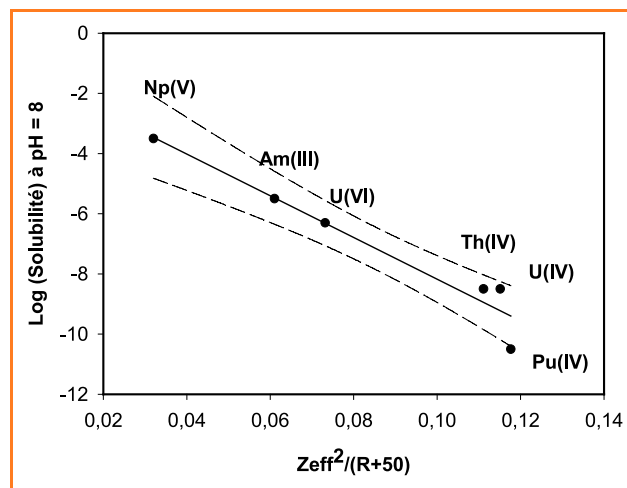


Figure 3 - Relation linéaire approchée existant entre la solubilité dans une eau ($I = 0,5 \text{ M}$) à pH 8 et le rapport entre le carré de la charge effective et le rayon ionique corrigé (en pm). Les valeurs sont celles retenues pour des composés hydroxydes amorphes [3].

voyons que les formes oxydées ont des propriétés très différentes des formes réduites, que ce soit pour l'hydrolyse, la complexation ou la solubilité. Il est donc crucial de connaître les caractéristiques physico-chimiques des eaux présentes dans l'environnement des stockages : pH, composition ionique, potentiel redox, nature et caractéristiques des espèces électro-actives présentes. La plupart des actinides existent sous de nombreux degrés d'oxydation, dont un nombre plus réduit est stable en conditions naturelles.

Ainsi, les formes oxydées, de degrés d'oxydation les plus élevés, seront stables en milieu oxydant (eaux de surface), tandis que les plus réduits seront stabilisés dans les eaux profondes. Les diagrammes de Pourbaix* permettent de prédire le comportement des ions et leur spéciation en fonction du pH. La figure 4 présente celui du Pu, adapté d'après [4].

Les eaux profondes ont l'heureuse propriété de constituer un milieu anoxique* et même souvent réducteur [1]. En effet, au fur et à mesure de sa descente et de son interaction avec les minéraux, l'eau perd son oxygène dissous, subit souvent les effets associés de certaines souches de microorganismes anaérobies, qui vont réduire partiellement ou en totalité les nitrates et les sulfates. Ainsi, les eaux profondes sont souvent chargées en sulfures dissous (HS^-) et la mesure du potentiel redox donne des valeurs comprises généralement entre - 200 et - 300 mV pour des pH situés entre 7 et 9. Les mécanismes de l'évolution chimique des eaux profondes sont de mieux en mieux compris ; ils sont décrits dans l'article de H. Pitsch *et al.* de ce numéro (p. 99). Il en résulte des conditions très favorables de solubilité minimale pour U, Np et Pu à la valence IV, mais également pour Tc et Se. Seuls Cs, I et Cl sont peu sensibles à ces effets (voir tableau I).

Que reste-t-il à acquérir ?

Les vingt années qui viennent de s'écouler ont permis de préciser et d'homogénéiser les données thermodynamiques, que ce soit les potentiels redox, les constantes de complexation, les produits de solubilité ou les effets de la force ionique. L'AEN-OCDE* a rassemblé des groupes d'experts afin de produire des bases de données de référence. Ainsi, U, Am, Pu, Np et Tc ont fait l'objet de travaux détaillés qui font autorité [5]. Pour les actinides, les connaissances sont maintenant très

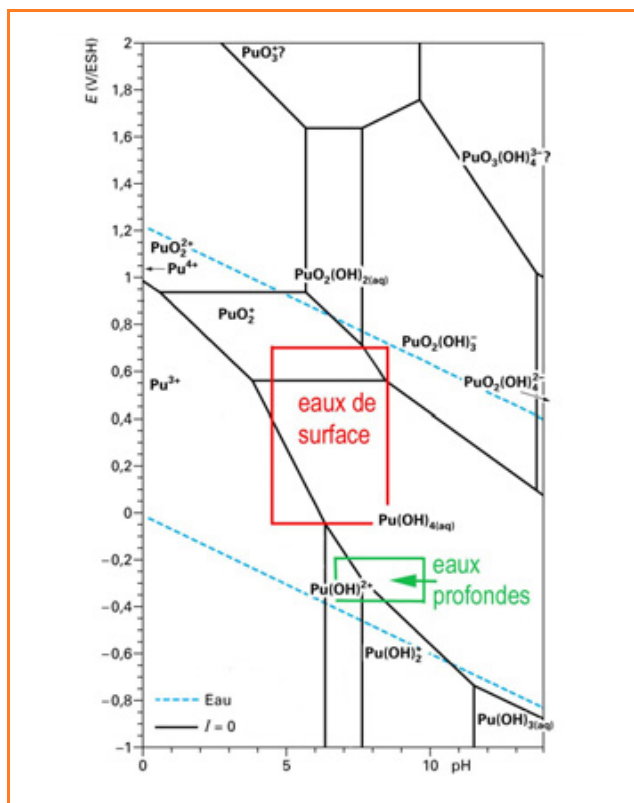


Figure 4 - Diagramme de Pourbaix du plutonium en milieu aqueux non complexant (force ionique nulle), simplifié et adapté d'après [4]. Entre les deux lignes en tirets bleus se trouve le domaine de stabilité de l'eau. Les domaines Eh/pH correspondant aux eaux de surface et aux eaux profondes représentées pour indication. On voit que dans les eaux profondes, ce sont Pu(III) et Pu(IV) qui prédominent, tandis que dans les eaux de surface, ce sont Pu(V) et Pu(VI). En présence de complexants, comme les carbonates, les champs de Pu(III) et Pu(VI) seront plus étendus. Le potentiel redox Eh est exprimé en volts par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH).

complètes, mais certaines données concernant les complexes mixtes et les phases solides sont encore à acquérir. Pour les produits de fission, il y a encore peu de données sur Tc, Zr, Nb et Pd, mais les connaissances progressent, même si peu d'équipes s'y consacrent actuellement.

Rétention des radionucléides sur les surfaces minérales : approche expérimentale et théorique

Afin de réaliser les calculs de sûreté nécessaires à la conception d'un site de stockage des déchets nucléaires à vie longue et de prévoir le comportement à long terme des radionucléides provenant du cycle du combustible, il est essentiel de comprendre les mécanismes fondamentaux qui sont à la base des phénomènes de rétention dans les sols, pour évaluer au mieux le transfert des radionucléides depuis les colis de déchets jusqu'à la biosphère.

Méthodologie

L'un des facteurs limitant la migration des radionucléides à vie longue apparaissant dans le cycle du combustible est leur fixation (sorption) sur les minéraux constituant les sols. Afin de quantifier le plus précisément possible ces processus, il est nécessaire de modéliser les données

expérimentales de sorption pour déterminer les constantes thermodynamiques associées.

Depuis quelques années une démarche a ainsi été mise en œuvre. Elle consiste en une étude thermodynamique classique des phénomènes de sorption couplée à une approche structurale de l'interface solide-solution (réalisée au moyen de différentes techniques spectroscopiques). Cette dernière permet en effet, en utilisant le radionucléide sorbé comme sonde structurale, de définir les différentes composantes intervenant dans les équilibres de sorption [6-7]. Dans une seconde étape, ces résultats peuvent alors être utilisés comme « contraintes expérimentales » lors de la simulation des données expérimentales (taux de fixation sur le solide en fonction des différents paramètres géochimiques caractérisant le milieu) à l'aide de modèles appropriés tels que les modèles empiriques de type Langmuir ou les modèles mécanistiques macroscopiques fondés sur la théorie des échangeurs d'ions, ou microscopiques, faisant intervenir les réactions de complexation de surface [8-9].

Les solides $ZrSiO_4$ et la montmorillonite sont présentés comme exemples de cette démarche. La montmorillonite est utilisée ici comme une argile référence méthodologique, permettant une bonne représentation des phénomènes de rétention attendus pour un site de stockage en site géologique profond. Toutefois, les différentes argiles susceptibles d'être utilisées comme protection autour des colis de déchets du fait de leur grande capacité de fixation des radionucléides constituent une famille de substrats particulièrement complexes [10-11]. Constituées de feuillets de groupements aluminosilicates, elles présentent en effet différents sites réactionnels, susceptibles d'interagir avec les radionucléides, situés sur la surface et entre ces feuillets (complexe interfoliaire). Afin d'identifier exactement ces sites réactionnels, une étude paramétrique sur les propriétés de fixation des solides « unitaires » Al_2O_3 (alumine- γ) et SiO_2 (silice), qui tout en étant proches de l'argile sont également plus simples, a été menée en parallèle à celle sur l'argile (montmorillonite). L'argile est ainsi considérée comme présentant des sites interfoliaires et des sites « aluminol » et « silanol ».

Caractérisations surfaciques des substrats

La surface spécifique, la densité de sites et les valeurs des constantes d'acidité des sites de surfaces sont les paramètres importants qui permettent de quantifier la réactivité du substrat. La surface spécifique est déterminée par la méthode BET par mesure d'adsorption d'azote et la densité de sites par saturation de la surface en protons. De plus, si l'on considère que les sites de surface ont un comportement amphotère, les valeurs des constantes d'acidité de surface associées doivent être déterminées par titrage potentiométrique des substrats. Les valeurs ainsi trouvées permettent d'établir ensuite la répartition des charges de surface en fonction du pH de la suspension.

Données de rétention (saut de sorption)

La plupart du temps, les sauts de sorption (pourcentage de rétention sur le solide en fonction du pH de la suspension) sont réalisés en réacteurs fermés (méthode de « batch »). Une solution composée de sel de fond ($NaClO_4$ ou $NaNO_3$), permettant de fixer la force ionique et le pH, est ajustée par des ajouts d'acide (nitrique ou perchlorique) ou de soude. Après ajout du radionucléide d'intérêt et agitation pendant un temps suffisant pour que l'équilibre thermodynamique

soit atteint (déterminé par une étude cinétique), la suspension est centrifugée afin de séparer les phases solide et liquide. Le taux de rétention est issu de la mesure de concentration de l'ion métallique dans le surnageant.

Étude structurale de l'interface solide/solution

Les phénomènes de sorption mettent généralement en jeu de très faibles quantités d'ions métalliques à la surface du minéral (inférieur à la monocouche), ce qui se traduit souvent par des signaux spectroscopiques de relativement faible intensité. C'est pourquoi il est indispensable de corrélérer les résultats obtenus par différentes techniques, comme la spectrofluorimétrie et la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) [12-14]. Des spectres typiques sont présentés sur la figure 5. On a en particulier étudié les caractéristiques structurales des espèces d'uranium hexavalent fixées sur les deux oxydes, alumine et silice, et sur la montmorillonite sodique. La comparaison des différents signaux spectroscopiques conduira ainsi à l'identification de la nature des différents sites d'interaction de l'argile.

Sans entrer dans les détails, mentionnons la mise en évidence des espèces suivantes pour les complexes de surface :

- **sur support d'alumine γ** – espèce polynucléaire $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ majoritaire dans les conditions de l'expérience ;

- **sur support silice** – présence, en fonction du pH, de trois complexes de surface différents qui pourraient être UO_2^{2+} libre, $\text{UO}_2\text{H}_3\text{SiO}_4^+$ et $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$;

- **sur support montmorillonite sodique** – les mécanismes d'interaction des ions uranyle avec la surface sont les suivants :

- l'ion uranyle interagit avec les sites d'échange de l'argile pour des valeurs de pH inférieures à 4 ;
- le complexe de surface d'uranyle sur l'argile correspond à une espèce polynucléaire de l'uranyle sorbé sur les sites « silanol » de la montmorillonite ;
- des complexes à signature spectroscopiques différentes pour les ions uranyle en interaction avec les sites « aluminol » de l'argile ou avec les sites « silanol ».

Lors de la modélisation des données de rétention, il faudra donc prendre en compte les quatre complexes

d'uranyle déterminés expérimentalement et ainsi utiliser quatre équilibres de sorption pour rendre compte du saut de sorption.

- **sur une surface du zircon ZrSiO_4** – dans le cas de l'interaction de l'ion uranyle avec la surface, l'interprétation des spectres EXAFS a permis la détermination des distances entre l'atome d'uranium et ses plus proches voisins. Il en ressort clairement qu'il ne peut y avoir de molécules d'eau entre l'ion uranyle et la surface du solide. Le complexe ainsi formé est bien un complexe de sphère interne. Ce point est fondamental au regard de la stabilité du complexe de surface et donc vis-à-vis de la rétention/migration de l'espèce métallique.

En parallèle à ces travaux spectroscopiques, des études théoriques sont entreprises. Les méthodes de la chimie quantique, bien que délicates à mener dans le cas des actinides à cause de la nature même de ces éléments (nombre d'électrons élevé, pseudopotentiels délicats à déterminer), fournissent des informations sur la réactivité chimique et sont donc parfaitement adaptées à prévoir la stabilité de systèmes constitués entre autres d'actinides [15-17].

Mobilisation, transport et rétention en champ proche

Le champ proche joue un rôle important dans l'analyse de sûreté car sa fonction principale est d'empêcher ou de retarder le relâchement des radionucléides vers la géosphère. Le système de champ proche comporte la partie endommagée de la roche d'accueil, de l'alvéole ainsi que de divers composants techniques comprenant la matrice de confinement des déchets, les conteneurs métalliques, les barrières ouvragées (comme la bentonite, une argile gonflante, ou le béton), les joints et les scellements. L'analyse de la performance du champ proche exige l'intégration des expériences en laboratoire et celles réalisées *in situ* avec des approches théoriques pour expliquer et hiérarchiser les observations. De plus, le développement de modèles couplés vise à décrire la performance du système de barrières dans sa globalité et à long terme, *i.e.* à l'échelle de plusieurs centaines de milliers d'années.

La chimie du champ proche et les différentes phases de son évolution

D'un point de vue chimique, le champ proche est probablement la partie la plus intéressante et la plus complexe du concept de stockage. Dans ce système hétérogène multiphasique, aux diverses interfaces solide/liquide, se trouvent – suivant un arrangement géométrique spécifique – de forts gradients chimiques de potentiels redox, de pH et de concentration des principaux solutés. Ces gradients chimiques évoluent avec le temps, la décroissance radioactive, les contraintes hydrodynamiques, l'avancement des réactions chimiques et l'épuisement des matériaux constitutifs.

Les phénomènes qui influent sur la chimie du champ proche sont les paramètres du milieu géochimique (la température et la pression), le transport d'eau souterraine et des solutés, les réactions de dissolution des matériaux, la formation des phases secondaires par précipitation, co-précipitation ou par remplacement *in situ* des phases primaires, la formation des gaz, la décomposition radiolytique de l'eau, ainsi que les réactions d'adsorption, de désorption et de diffusion aux diverses interfaces. L'évolution exacte n'est pas prévisible

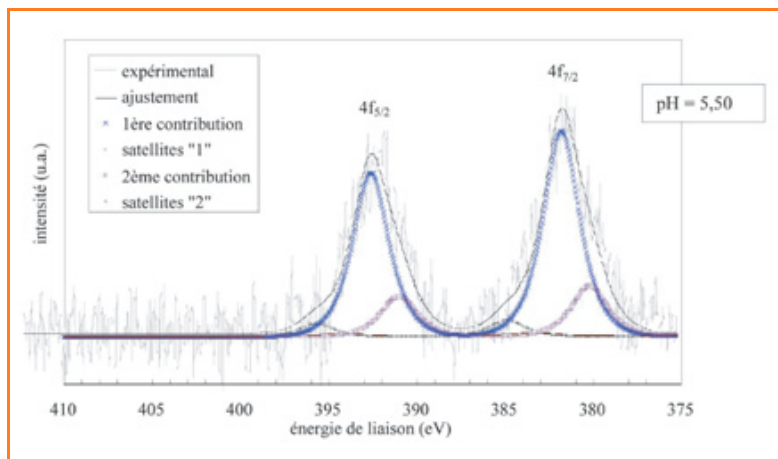


Figure 5 - Expérience de spectre XPS utilisée pour l'identification des espèces, en fonction du pH : ion uranyle fixé sur l'alumine en milieu NaClO_4 .

$[\text{U(VI)}] \sim 0,5 \text{ mmol/L}$, $I = 0,1 \text{ mol/L}$, $m/V = 10 \text{ g/L}$, avec I : force ionique et m/V : masse d'alumine par unité de volume.

Rmq : à pH = 4, il n'y a ni 2^o contribution ni satellites « 2 ».

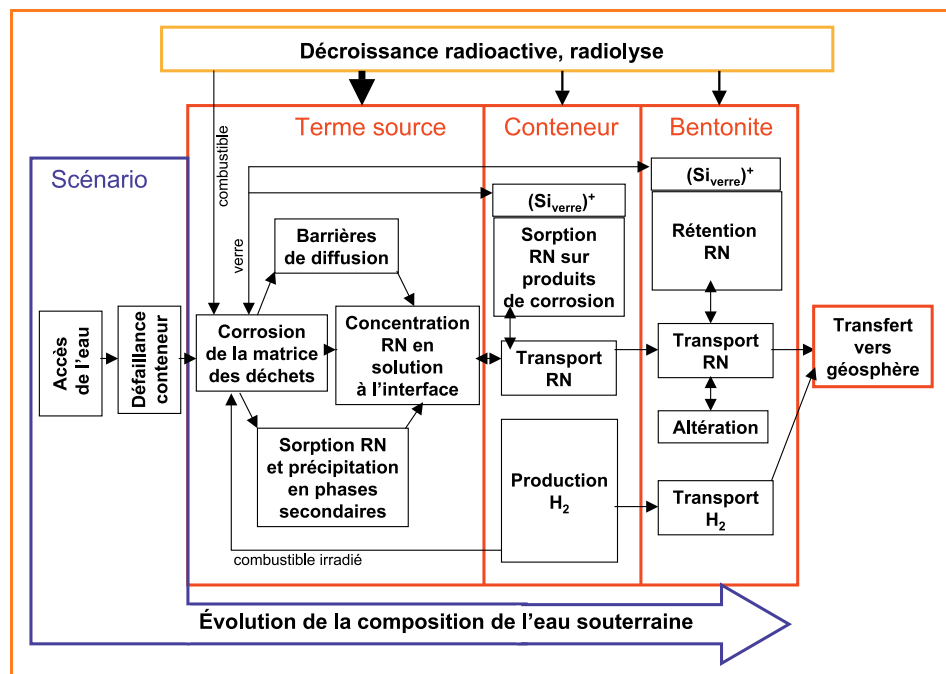


Figure 6 - Couplage des divers processus dans le champ proche (RN : radionucléide).

avec certitude, mais les processus fondamentaux qui en sont à la base et des scénarios d'évolution peuvent être identifiés.

L'évolution la plus probable prend en compte l'accès d'eau de la formation géologique, la re-saturation des espaces vides des alvéoles de déchets avec l'eau, le champ de température autour et au sein des colis en fonction du temps, le taux de défaillance des conteneurs de déchets par corrosion et contraintes mécaniques et la dissolution des matrices de confinement (figure 6).

Certains processus concernent l'évolution complète du système. Par exemple, pour les déchets HA*, producteurs de chaleur, on distingue la phase thermique de la phase à température ambiante. Peu après leur emplacement, la température à la surface des colis sera environ de 100 °C. Il faudra attendre entre 100 et 1 000 ans pour le retour à la température ambiante. L'effet de la radiolyse sur la chimie des eaux diminue aussi avec le temps. Un autre processus est la re-saturation des vides par l'eau de site. Dépendant des contraintes hydrauliques et de la taille des alvéoles, ce processus peut prendre plusieurs milliers d'années. La relation entre les différents processus dans le temps est illustrée par la figure 7, en utilisant à titre d'exemple le stockage des combustibles usés.

Les scénarios sont susceptibles de modifier la chimie du champ proche. En effet, les conditions hydrauliques, thermiques, chimiques ou radiolytiques du milieu vont avoir un impact sur la dégradation des matériaux et le relâchement des espèces. Par exemple, supposons qu'il existe un conteneur avec un défaut de fabrication, il faut alors appréhender un accès plus rapide des eaux souterraines aux déchets en phase thermique, où le débit de dose du rayonnement bêta-gamma reste encore fort. La vitesse des réactions chimiques est

alors plus élevée que dans le cas d'un scénario de référence où pour la phase thermique, on fait l'hypothèse d'une étanchéité absolue des conteneurs.

La corrosion du conteneur et du surconteneur

Après saturation du champ proche par l'eau du site, la corrosion des conteneurs en inox ou en aciers non alliés et des surconteneurs en aciers non alliés commencera avec une vitesse vraisemblablement inférieure à 1 µm/an. La connaissance de cette corrosion, essentielle pour l'évaluation du stockage, fait l'objet de nombreuses études, rappelées dans l'article de J.-M. Gras (p. 78 de ce numéro).

La bentonite

La bentonite, un mélange contenant 80 % de montmorillonite et 20 % de minéraux secondaires (comme par exemple la calcite et la pyrite), est une argile gonflante. Il s'agit d'un des matériaux classiquement envisagés dans le contexte d'un stockage en milieu géologique pour le confinement des radionucléides. Sa perméabilité à l'eau peut être très faible, inférieure à 10⁻¹¹ m/s et jusqu'à 10⁻¹³ m/s. La montmorillonite est composée d'un empilement de feuillets élémentaires de structure cristalline monoclinique. Chaque feuillet est constitué d'une ou deux couches de tétraèdres SiO₄ liés à une couche d'atomes – principalement d'aluminium en coordination octaédrique. Cette phase se gonfle lors de l'accès de l'eau par l'établissement d'un équilibre osmotique entre l'eau des pores et l'eau de l'espace interfoliaire, définissant ainsi une pression de gonflement. La chimie de l'eau des pores est gouvernée par les réactions de l'eau du site avec les minéraux constituant la bentonite : dissolution et équilibre avec la calcite, échange ionique etc. Les propriétés acido-basiques de la surface de la bentonite sont contrôlées par des réactions amphotères des groupements silanol et aluminol à la bordure des feuillets d'argile et par la présence de la calcite. Les ions ferreux, produits de la corrosion des conteneurs métalliques, pourraient induire un changement des propriétés de la bentonite.

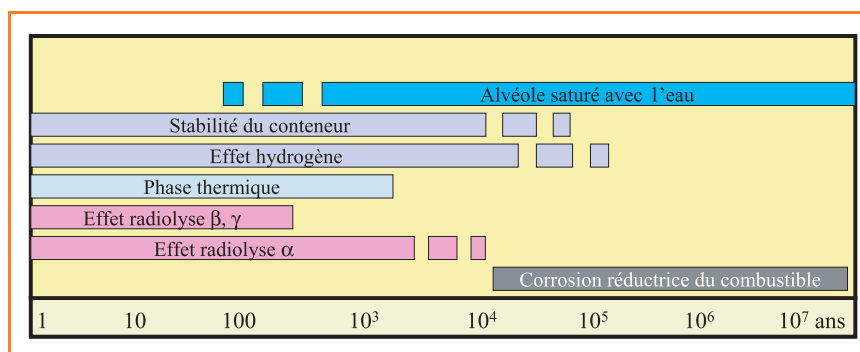


Figure 7 - Relation des différents processus dans le champ proche en fonction du temps (exemple : cas du stockage direct du combustible irradié).

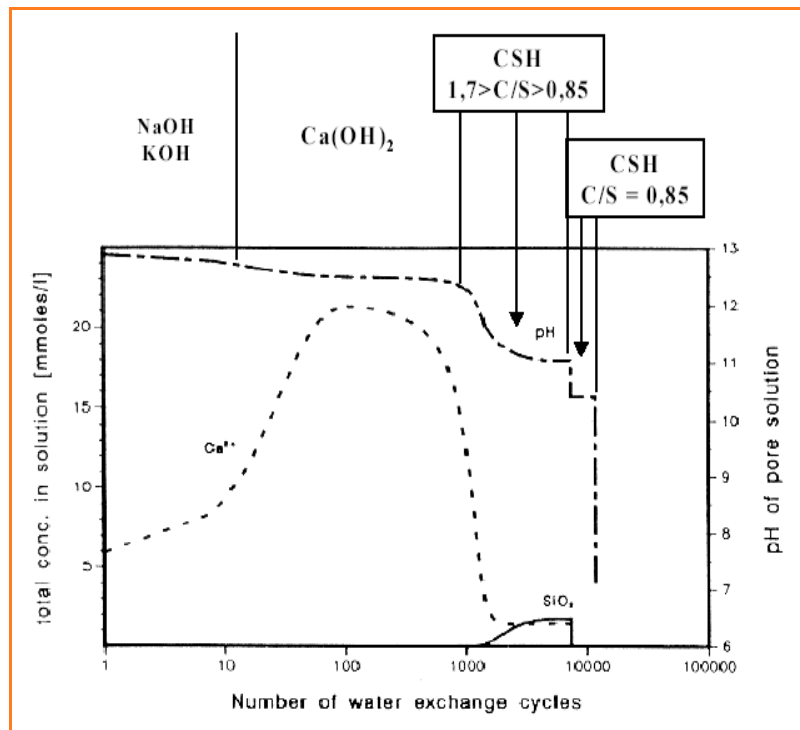


Figure 8 - Évolution du pH de l'eau interstitielle en fonction de l'état d'altération d'un mortier CPA-CEM I [18].

Le béton

Pour leur stabilité mécanique, leur faible conductivité hydraulique et leur rétention chimique forte, les matériaux cimentaires sont envisagés comme barrières ouvragées et serremments. Les ciments Portland (CPA ou CEM-I) et les ciments aux laitiers et aux cendres (CLC ou CEM-V) sont préférés du fait de leur réactivité chimique élevée – liée à la teneur en portlandite et en silicates de calcium hydratés (C-S-H). Ces matériaux permettent d'imposer sur quelques milliers à dizaines de milliers d'années des conditions hyper-alcalines assurant le confinement des radionucléides en raison de leur faible solubilité dans ces domaines de pH.

Initialement, en présence de portlandite, le pH est autour de 12,5. L'altération du matériau par l'eau cause la dissolution de la portlandite et la prédominance de phase C-S-H avec un rapport molaire $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = \text{« C/S »}$ compris entre 1,7 et 0,85. Si l'eau accède au matériau en quantité suffisante, les C-S-H se décalcifient (pour atteindre un rapport C/S de 0,85) et la phase tobermorite se forme (figure 8) [18]. Lors de cette altération, le pH diminue jusqu'à une valeur de 10,5. Cette transition peut prendre plusieurs centaines de milliers d'années et elle peut être impossible si l'accès de l'eau est limité, comme dans le cas d'un site de stockage majoritairement constitué d'argilite*.

Les gradients chimiques

Des gradients en concentration d'espèces chimiques se forment si la vitesse d'une réaction chimique est plus rapide que la migration des espèces dans le champ proche. Les plus importants gradients chimiques sont les gradients oxydoréducteurs (les fronts redox) et les panaches alcalins autour des barrières cimentaires. Le panache alcalin se forme parce que la chimie des eaux interstitielles* cimentaires à l'équilibre est très éloignée de celle du site. Les fronts redox sont formés par exemple par la décomposition radio-

lytique de l'eau et la production des espèces oxydantes à la surface des matrices des déchets. La production d'hydrogène et le relâchement de Fe(II) par la corrosion des conteneurs peuvent aussi contribuer à la formation des fronts redox. Les gradients chimiques peuvent créer une variabilité spatiale dans les propriétés de rétention de la bentonite et sa porosité. Les fronts chimiques peuvent devenir fronts de formation de nouvelles phases solides et de (co-)précipitation des radionucléides. Pour la stabilité des verres, les gradients de silice dissoute sont aussi très importants.

Le terme source : dissolution des matrices de confinement et relâchement des radioéléments

L'expression « terme source » est utilisée en contexte d'analyse de sûreté pour décrire par un modèle le relâchement des espèces (solutés, gaz, radionucléides, toxiques chimiques, composants de la matrice des déchets) hors des colis de déchets. Le terme source est exprimé soit en concentration à l'interface colis/solution, soit sous la forme d'une fraction relâchée par unité de temps (en an^{-1}). Il doit donc être multiplié soit par le volume d'eau, soit par l'inventaire des espèces pour obtenir la quantité relâchée. Dans le cas des radionucléides, il faut également prendre en compte la décroissance radioactive et la filiation. Les termes source sont spécifiques pour chaque type de colis.

Les verres nucléaires

Les verres nucléaires contiennent environ 99 % des produits de fission et des actinides mineurs (Np, Cm et Am) et seulement environ 0,1 % de l'uranium et du plutonium produits ou utilisés dans le cycle du combustible. Ils ont été choisis et développés pour la qualité de leur comportement – dont l'étude fait l'objet de l'article de S. Gin et I. Ribet (p. 72).

Le combustible irradié dans l'option de stockage direct

Le combustible nucléaire est conçu pour avoir une grande performance et une bonne stabilité en conditions opérationnelles en réacteur. La recherche de ces dernières dizaines d'années nous a montré qu'il est aussi très stable en conditions de stockage, même après irradiation. Les études de corrosion qui permettent cette conclusion sont rapportées dans l'article de C. Poinssot et al. (p. 18).

• Limites de solubilité, précipitation et co-précipitation

Seule une faible fraction du contenu radioactif des déchets sera relâchée lors de l'altération de leurs matrices. La plupart des radionucléides seront retenus dans des phases secondaires (produits solides de corrosion) par des processus de précipitation et de co-précipitation. Des phases secondaires typiques des verres nucléaires sont des argiles, des oxyhydroxydes, des molybdates et dans certains cas des zéolites. La corrosion des combustibles irradiés conduit à la formation des uranates, des silicates ou de l' UO_2 (uraninite) secondaire. Ces phases néoformées peuvent contrôler la solubilité des radioéléments et constituent ainsi une nouvelle barrière contre le relâchement des radionucléides. En milieu réducteur, les solubilités des actinides sont faibles parce qu'ils se trouvent à l'état tétravalent pour $^{234,235,238}\text{U}$, $^{238,239,240,241,242}\text{Pu}$ et ^{273}Np ,

ou à l'état trivalent pour $^{241,243}\text{Am}$ et $^{244,242}\text{Cm}$ (voir au début de cet article). L'interprétation des données de solubilité est encore controversée : on a observé que les solubilités des phases amorphes, par exemple de $\text{Th}(\text{OH})_4$, sont, à pH 2, environ sept ordres de grandeur supérieures à la solubilité des phases bien cristallisées (ThO_2). Toutefois, cette différence disparaît entièrement à pH 5 où les deux phases ont la même solubilité. Une explication potentielle suppose que la surface de ThO_2 est recouverte par une phase amorphe [19]. Des discussions détaillées des limites de solubilité de différents radionucléides en milieu argileux et en milieu cimentaire sont données par Berner [20-21]. En général, le milieu cimentaire régule les radionucléides à des concentrations faibles ($< 10^{-8}$ M pour les actinides), mais pour certains éléments, comme par exemple pour le technétium, la solubilité en milieu cimentaire semble être plus élevée qu'en milieu géologique non perturbé d'un milieu argileux (pH ~ 8). Certains radioéléments comme le radium ont une solubilité importante en phase pure ($\text{RaSO}_4\dots$). Néanmoins, l'accumulation de Ra en solution est très peu probable puisqu'il peut facilement former des co-précipités avec d'autres phases contenant des éléments divalents comme le CaSO_4 , le CaCO_3 etc. En cas de co-précipitation, la solubilité de Ra est inférieure de plusieurs ordres de grandeur par rapport au cas où il est en présence de phases pures.

La faible solubilité d'un grand nombre de radioéléments dans l'eau souterraine est un facteur important pour la sûreté à long terme, parce que la vitesse maximale du relâchement d'un radioélément est donnée par le produit de sa limite de solubilité et de la vitesse d'écoulement ou de diffusion de l'eau. Pour cette raison, en dépit de leur radiotoxicité supérieure, les actinides sont beaucoup moins importants pour le risque de transfert vers la biosphère et une exposition des populations futures que les radionucléides, plus solubles mais moins toxiques comme ^{135}Cs , ^{79}Se ou ^{129}I . Ceci est illustré dans la dernière partie de ce texte.

- Diffusion et rétention dans les matériaux denses, exemple de la bentonite

Le transport diffusif ou convectif dans les milieux poreux, décrit un peu plus loin, s'applique aux milieux du champ proche comme du champ lointain.

Les propriétés de transport des radionucléides dans la bentonite sont gouvernées par la montmorillonite, sans ignorer l'influence de la calcite. Dans le domaine de pH du champ proche, les surfaces de la montmorillonite sont chargées négativement en contact avec l'eau. Cela implique une rétention faible des anions et une rétention forte des cations. Des radionucléides en état colloïdal sont retenus par filtration. Il faut distinguer deux types de porosité : l'espace interfoliaire et l'espace entre les particules de la montmorillonite. L'espace interfoliaire est seulement disponible comme chemin de transport pour les cations et des espèces neutres de faible taille. Les anions sont exclus de cette porosité. Dû à la répulsion anionique aux surfaces chargées négatives et au recouvrement des doubles couches électrostatiques, l'espace disponible aux anions (*i.e.* la porosité effective) est aussi réduit dans l'espace entre les particules de la montmorillonite. Pour cette raison, sans rétention significative, la diffusion de ^{129}I , ^{36}Cl et ^{79}Se dans la bentonite compactée est 100 à 1 000 fois plus lente que la diffusion de tritium.

La rétention des cations augmente avec la valence des radionucléides. Des interprétations mécanistiques des constantes de rétention K_d et de leur dépendance vis-à-vis

des paramètres géochimiques (pH, $p\text{CO}_2$, Eh...) ont été développées et principalement basées sur la formation des complexes de surface aux sites silanol et aluminol de bordure et sur l'échange ionique des cations de charge 1-3 avec des cations compensateurs de charge dans l'espace interfoliaire. Des complexes neutres de cations tétravalents font des complexes forts de sphère interne avec des sites de bordure. La vitesse de diffusion des éléments tétravalents est entre 10^3 et 10^4 fois plus lente que la diffusion de tritium [22]. Ce qui implique, par exemple, que le plutonium va disparaître par décroissance radioactive dans la bentonite d'une épaisseur de seulement 30 cm sans être capable de diffuser vers l'interface de la roche d'accueil. De même, le technétium ne peut pas non plus migrer plus de 2 m avant de décroître. Si la solubilité d'un radionucléide dans l'eau à l'interface déchet/bentonite est faible, le flux à travers la bentonite est aussi très faible : considérant par exemple que la solubilité de l'uranium est d'environ 10^{-9} M dans le cas des combustibles irradiés comme déchets, le flux d'uranium (IV) à travers 30 cm de bentonite compactée serait seulement de 10^{-11} $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$.

Transport et confinement par le milieu géologique

Transport diffusif et transport convectif

Les mécanismes conduisant à la migration de radioéléments appartiennent à deux familles de processus, qui sont d'ailleurs souvent couplés. Ces processus de transport se produisent en phase aqueuse, qui remplit dans les milieux profonds les moindres porosités, interstices et fissures, ou en phase gazeuse. L'existence d'une phase gazeuse individualisée, à des profondeurs dépassant 500 m, correspond à des scénarios d'évolution encore assez hypothétiques où le champ proche (colis, conteneurs) serait le siège d'une production massive de gaz (corrosion, radiolyse) mal évacués par le milieu. On identifie tout d'abord les processus diffusifs, qui correspondent à la migration dans un gradient de concentration sous l'effet de l'agitation brownienne. Le fluide peut être globalement immobile. C'est un processus lent, et la distance parcourue évolue en racine du temps. Ce transport est régi par la loi de Fick. Le coefficient de diffusion d'une espèce dans un liquide libre est généralement bien connu, ou peut s'estimer par la relation de Stokes Einstein. On le note D_0 .

Dans un liquide homogène, la première loi de Fick s'écrit :

$$\vec{J} = -D_0 \vec{\text{grad}}(C)$$

Dans un milieu poreux de porosité connectée ω , on introduit un coefficient de diffusion effectif, D_e , en le corrigeant par un coefficient fonction de la texture du milieu. Si un composé se répartit entre le milieu poreux et le solide avec un coefficient de répartition K_D (supposé constant si le composé est à l'état de trace), on introduit un coefficient de diffusion apparent D_a fonction de D_e , de K_D et de la porosité.

La figure 9 permet d'avoir une idée des temps de diffusion de certains radionucléides en fonction de l'épaisseur et de leur K_D . On se rend compte que si le temps de diffusion est élevé par rapport à la période, l'élément radioactif « s'éteint » en cours de route.

L'autre mécanisme de transport en milieu poreux est la convection, les radioéléments étant transportés en même temps que le fluide qui est animé d'une certaine vitesse

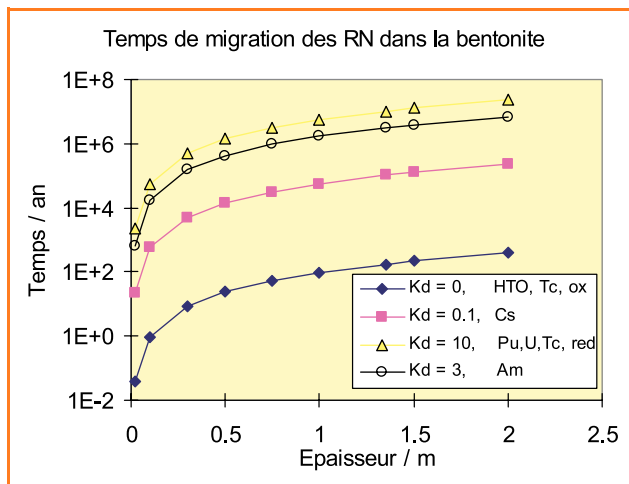


Figure 9 - Temps de migration des radionucléides dans une bentonite compactée d'une densité de $1\ 800\ \text{kg/m}^3$. Le coefficient de diffusion du tritium (HTO) est $5,5 \cdot 10^{-11}\ \text{m}^2/\text{s}$ [22], la porosité est 0,235. L'hypothèse faite pour le calcul estime que le K_D en milieu compacté est similaire à celui mesuré en milieu dispersé.

dépendant du gradient de charge hydraulique et de la perméabilité K :

$$\vec{u} = -K \vec{\text{grad}} H$$

Le champ de vitesse en 3D peut être évalué à partir de mesures de perméabilité *in situ* (forages) ou sur carottes, de mesures de pression ou de charges hydrauliques.

Ces processus de transport coexistent. Dans les milieux très peu perméables, et où existent de très faibles gradients hydrauliques, le flux convectif est parfois plus faible que le flux diffusif. C'est le cas des milieux argileux où divers pays envisagent de stocker leurs déchets : argile de Boom (Belgique), argile Opalinus (Suisse), argile du Callovo-Oxfordien (France). Dans les milieux fracturés, comme les milieux granitiques, les écoulements sont plus difficiles à appréhender. Au sein des fractures, et parallèlement, le transport est convectif et obéit également aux lois classiques des écoulements, mais les parois des fractures peuvent aussi jouer un rôle dans le retard des radioéléments (sorption, précipitation). De même, la roche entre les fractures présente une microporosité qui peut être le siège d'un transport convectif, mais surtout diffusif, à partir de la fracture : c'est ce que l'on appelle la diffusion dans la matrice (« matrix diffusion »).

Si l'on souhaite appréhender les processus de transport dans les eaux naturelles, on est donc amené à combiner ces différents ingrédients :

- flux convectif + dispersion cinématique,
- flux diffusif,
- processus d'adsorption/désorption (irréversible ou non),
- processus de précipitation ou dissolution, amenant un terme source (puits) dans l'équation de bilan,
- processus de décroissance radioactive ou de filiation, amenant également un terme source (ou puits) dans l'équation de bilan.

A l'échelle de la barrière ouvragée (métrique), on voit que les coefficients de retard liés à la rétention augmentent parfois dans des proportions très importantes les temps de transport des radioéléments. Ceci bien sûr est encore bien plus accentué à l'échelle de la barrière géologique si le processus diffusif est dominant, car la distance parcourue évolue comme $\sqrt{D_a t}$.

Les colloïdes : sont-ils retenus ou filtrés ?

Dans certains cas, on peut penser que certains radioéléments seront transportés sous forme de colloïdes, particules de taille comprise entre $1\ \mu\text{m}$ et $1\ \text{nm}$. Ces colloïdes peuvent provenir tout d'abord de la polymérisation d'ions hydroxo à des stades avancés de l'hydrolyse, précédant une précipitation sous forme d'hydroxydes amorphes puis cristallisés. Ils peuvent aussi correspondre au détachement de nanofragments de minéraux sur lesquels peuvent être fixés des radioéléments (nanoparticules d'argiles) ou de gels d'altération recouvrant certains minéraux ou matériaux de confinement. Enfin, ils sont parfois associés à de la matière organique, notamment aux acides humiques.

Dans certains milieux fracturés, on a pu mettre en évidence des transferts non négligeables dans des fractures de radioéléments sous forme colloïdale [23-24]. Certaines eaux profondes, qu'on peut collecter dans des conditions très propres, transportent principalement sous forme colloïdale des éléments comme le Th, le Zr et les terres rares [25]. Au sein des milieux argileux, où les processus diffusifs sont dominants, le transport colloïdal n'est pas envisageable [26]. En effet, plusieurs raisons peuvent être invoquées : le coefficient de diffusion dans l'eau est déjà bien plus faible, il dépend du rayon R de la particule par une loi en $1/r$ (loi de Stokes Einstein), mais surtout, les milieux argileux présentent trop d'étranglements à l'échelle microscopique, ce qui fait que les colloïdes dans la gamme 1 à $1\ 000\ \text{nm}$ sont inévitablement filtrés.

Le transport colloïdal des radioéléments, et des actinides en particulier, n'est donc à envisager que dans un certain nombre de scénarios qui correspondent tous à un fonctionnement dégradé d'un stockage, mais dont la probabilité d'occurrence est très faible :

- en milieu argileux : intrusion humaine par forage au droit du stockage, avec établissement d'un court-circuit avec les aquifères supérieurs ;
- en milieu granitique : défaut de confinement précoce des conteneurs et de la barrière ouvragée, associé à la présence d'une fracture aquifère conductrice au droit du stockage, ou intrusion humaine.

Les études de sûreté actuelles [27-28] montrent que vu le faible nombre de colis concernés, les impacts globaux sur la sûreté sont faibles, dans la mesure où le stockage est conçu de manière bien compartimentée et que les colis de déchets HA sont protégés pendant longtemps par leurs conteneurs et surconteneurs métalliques. En effet, tant que ceux-ci ne sont encore que partiellement corrodés, il est peu probable qu'ils puissent être traversés par un dispositif de forage classique. Les impacts les plus forts correspondraient au cas d'une intrusion dans une chambre de stockage de grand volume de déchets de type MAVL*, quelques centaines d'années après la fermeture du stockage, ce qui conduit les concepteurs de stockage à rechercher plus de modularité ou de compartimentage pour les colis MAVL.

En résumé, le transport colloïdal n'est pas pris en compte actuellement dans la plupart des évaluations de sûreté qui correspondent à des scénarios d'évolution « normale » ou « de référence ». Ceci est lié à l'existence de barrières diffusives filtrant les éventuels colloïdes dans les concepts de stockage de la plupart des pays. La situation de Yucca Mountain (E.-U.) est à part pour deux raisons : le stockage est implanté dans une zone certes insaturée, mais fracturée (tufs volcaniques), les conditions sont oxydantes et il n'y a pas de barrière diffusive durable. Les scénarios de transport colloïdal des actinides ont donc été pris en compte.

Solubilité

La composition chimique des eaux au voisinage des stockages est de mieux en mieux appréhendée, même s'il reste encore quelques points d'ombre. On peut donc estimer la solubilité des radioéléments importants à partir de la composition des eaux et des bases de données thermodynamiques. Cette solubilité va fixer la concentration totale maximale en solution à l'équilibre avec une phase solide donnée. Ces estimations sont souvent des approximations car il existe plusieurs sources d'incertitudes :

- la phase solide qui détermine la solubilité n'est pas toujours connue et peut aussi évoluer au cours du temps ;
- les données thermodynamiques sont imprécises, notamment pour les hydroxydes insolubles dont les données sont difficiles à acquérir à cause de la formation de colloïdes et de l'évolution des précipités (amorphes devenant microcristallins) ;
- certains paramètres chimiques ne sont pas connus avec précision (pH, pCO_2) ;
- certains radioéléments peuvent co-précipiter, entraînés par des éléments homologues en concentration supérieure ; cela pourrait se produire dans les gels d'altération de verres nucléaires par exemple.

Cette solubilité est introduite comme contrainte dans les calculs de transport. Au voisinage des colis, tant qu'il restera un inventaire suffisant de radioéléments à lixivier, la concentration sera fixée à cette valeur, puis chutera dès l'épuisement du « réservoir ».

A titre d'exemple, on peut se référer aux estimations de PSI/LES⁽¹⁾ pour le stockage de déchets HA dans la formation argileuse Opalinus [20], ainsi qu'à d'autres cas, notamment Yucca Mountain. On s'aperçoit que pour les actinides, les solubilités estimées sont faibles à très faibles (de 10^{-4} à 10^{-10} mol.L⁻¹), sauf pour U, Np et Pu en conditions oxydantes comme à Yucca Mountain. Les coefficients de rétention sont aussi estimés à partir des propriétés des matériaux du champ proche et du milieu géologique et compilés dans des bases de données : on peut en avoir un aperçu dans la figure 10.

Les processus de rétention contribuent au ralentissement de la migration, qui peut s'exprimer par un coefficient de retard, dans des conditions où le coefficient de répartition K_D est constant (concentrations faibles, chimie constante). Si une représentation plus précise du K_D est disponible (modèles de complexation de surface ou d'échange d'ions), on peut être amené à utiliser des codes de calcul couplant la chimie et le transport. Ils utilisent des méthodes numériques (éléments finis) et procèdent de la manière suivante : à chaque pas de temps, un calcul complet de spéciation est effectué (concentrations en solution, quantités adsorbées, quantités précipitées ou dissoutes). Le transport est alors simulé en prenant en compte les équations de bilan classiques, puis on itère à nouveau sur le temps, l'espace étant divisé en volumes élémentaires, en 2D ou 3D. Les études produites par les évaluations de sûreté ne sont pas à ce niveau de raffinement et sont basées sur une prise en compte d'une solubilité, d'un K_D et de la filtration dans les équations de transport.

Les évaluations intégrées des performances d'un stockage et quelques résultats

Chaque pays fixe des niveaux d'exposition maximaux pour les populations. En France, par exemple, la limite de 0,25 mSv/an ne doit pas être dépassée. Les agences responsables de la conception des stockages profonds ont été amenées à développer des calculs visant à estimer les doses annuelles reçues par une population témoin de l'environnement du stockage. Les données prises en compte sont les inventaires des colis avec les vitesses d'altération, les barrières ouvragées et leurs propriétés de transport et de rétention, la barrière géologique, puis l'exutoire au sein duquel la dose est délivrée à la population témoin. Ces calculs sont menés d'abord dans un scénario de référence, ou scénario « normal », qui correspond au comportement attendu à long terme de l'ensemble des compartiments, chacun assurant la fonction qui lui est dévolue. D'autres études reposent sur des scénarios dits dégradés, où certaines fonctions ne seront plus assurées, ou encore sur des scénarios de réalisation d'un forage d'alimentation en eau au contact des colis. Dans chaque cas, un calcul d'impact est réalisé. Les enseignements de ces calculs sont intéressants et donnent des résultats assez comparables pour les concepts de stockage implantés dans des formations géologiques profondes de type granite (Suède) ou argile (Belgique, France, Suisse) [27-30] (figures 11 et 12).

Les doses annuelles délivrées sont en dessous des limites recommandées ou prescrites. La plus grande part de la dose provient des produits de fission à vie longue les plus solubles ou de certains produits d'activation comme ¹²⁹I, ⁷⁹Se, ³⁶Cl ou ¹⁴C. Les actinides interviennent à des niveaux très faibles et généralement à des temps très longs, et restent piégés en champ proche.

A partir des études réalisées par la Nagra⁽²⁾ (figure 12) ou l'ONDRAF⁽³⁾, par exemple sur le cas d'un stockage de déchets HA dans l'argile Opalinus, on peut schématiser la répartition des principaux radioéléments à long terme et le rôle des différentes barrières :

- 1) Les actinides restent piégés et décroissent dans le champ proche, principalement dans la barrière ouvragée, et dans la formation argileuse hôte. Une quantité extrêmement faible finit par sortir et atteindre l'exutoire, essentiellement parmi

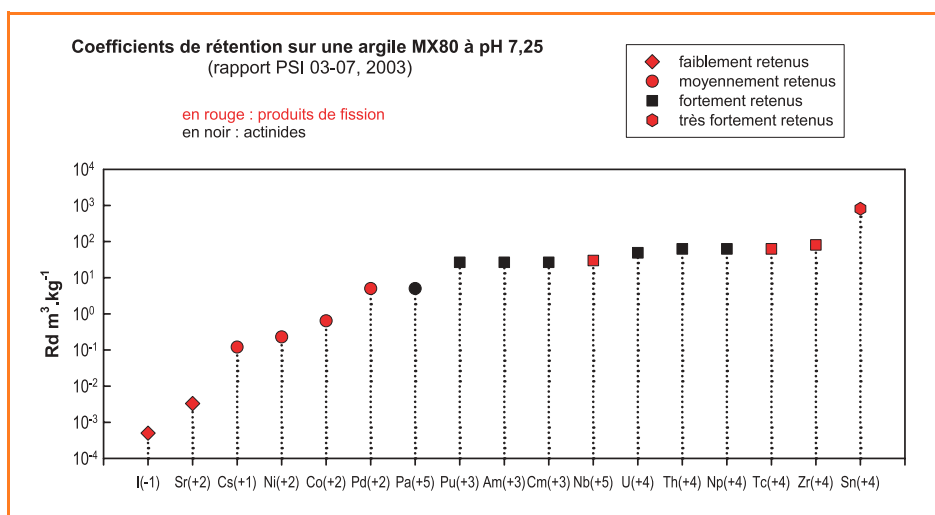


Figure 10 - Coefficients de rétention sur l'argile MX80 à pH 7,25 (Rapport PSI 03-07, 2003).

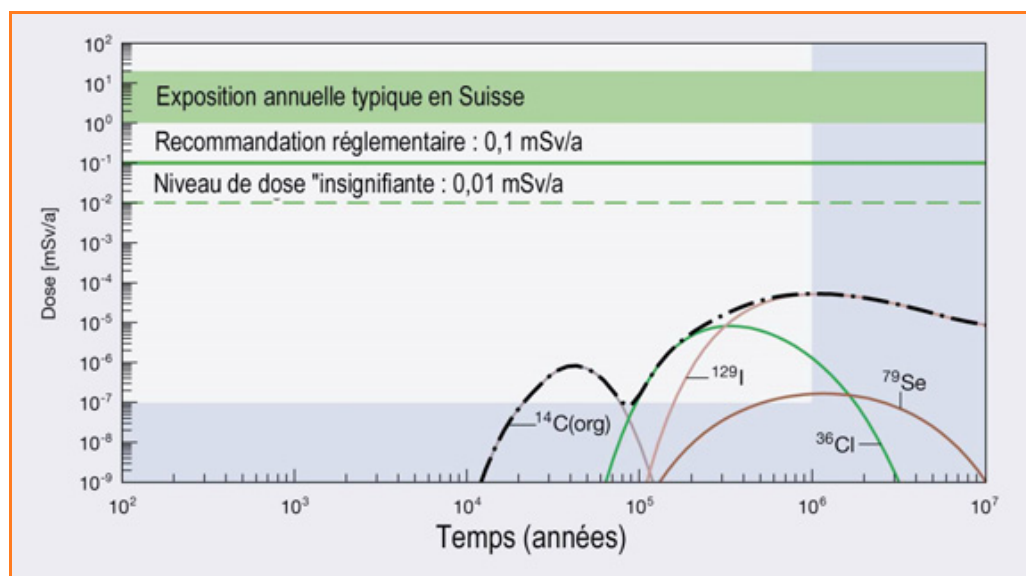


Figure 11 - Évaluation des débits de dose annuels à l'exutoire : cas du stockage profond des déchets de haute activité (combustible usé + verres + coques et embouts) (cas dit « de référence », Nagra, 2003).

La contribution de la dose est essentiellement due aux produits de fission solubles et au carbone 14. Les débits de dose sont très largement inférieurs aux débits de dose maximaux recommandés.

ceux qui ont les périodes les plus longues. Ceci s'explique avant tout par leur faible solubilité et leur importante adsorption en milieu réducteur.

2) Les produits de fission ou d'activation les plus réactifs sont piégés dans la barrière ouvragée et dans la formation hôte et y décroissent.

3) Seuls les produits de fission et d'activation dont la solubilité n'est pas limitée (ou à un niveau très haut) et qui s'adsorbent peu, atteignent la biosphère, mais avec un effet d'étalement temporel et de dilution.

Ces résultats permettent de vérifier qu'en scénario normal, les propriétés de confinement du système sont conformes à ce que l'on attend et permettent d'envisager un stockage en toute sécurité. En scénario dégradé, différents effets sont attendus. Parmi ceux qui sont envisagés, le fonçage* d'un puits au niveau du stockage est l'un des plus représentatifs. Nous avons évoqué la problématique des colloïdes à ce sujet. Ce genre de scénario ne peut être imaginé que pour un petit nombre de colis de déchets HA, mais peut intéresser d'éventuelles chambres où seraient regroupés des colis de déchets de faible et moyenne activités. Dans la mesure où ce genre de court-circuit peut s'accompagner d'une contamination en oxygène, il peut en résulter une mise en solution accrue de certains actinides sensibles à l'oxydation. Néanmoins, les doses globales délivrées restent très faibles et les doses annuelles délivrées à l'exutoire restent en deçà des prescriptions [27].

férentes échelles est encore attendue, compte tenu de la complexité des processus couplés. La connaissance des roches d'accueil, de leurs propriétés géochimiques, hydrauliques, thermiques, structurales et mécaniques s'est développée, grâce notamment à la réalisation des laboratoires souterrains.

Conclusion

Les recherches depuis plus de vingt ans sur la chimie et le transport des radionucléides dans l'environnement d'un stockage profond ont permis de faire énormément de progrès. Tout d'abord, les connaissances des données de base, en particulier thermodynamiques, se sont étendues et font l'objet d'un consensus de plus en plus étroit au niveau international. Parallèlement, la compréhension des processus chimiques à l'échelle atomique et moléculaire (spéciation, rétention, etc.), grâce notamment au progrès des différentes spectroscopies, s'est beaucoup développée, permettant de fonder des bases rationnelles pour la prédiction du comportement des radionucléides. L'évolution du champ proche, siège de nombreux gradients spatiaux et temporels, est mieux comprise, mais une description intégrée et séquentielle des processus à dif-

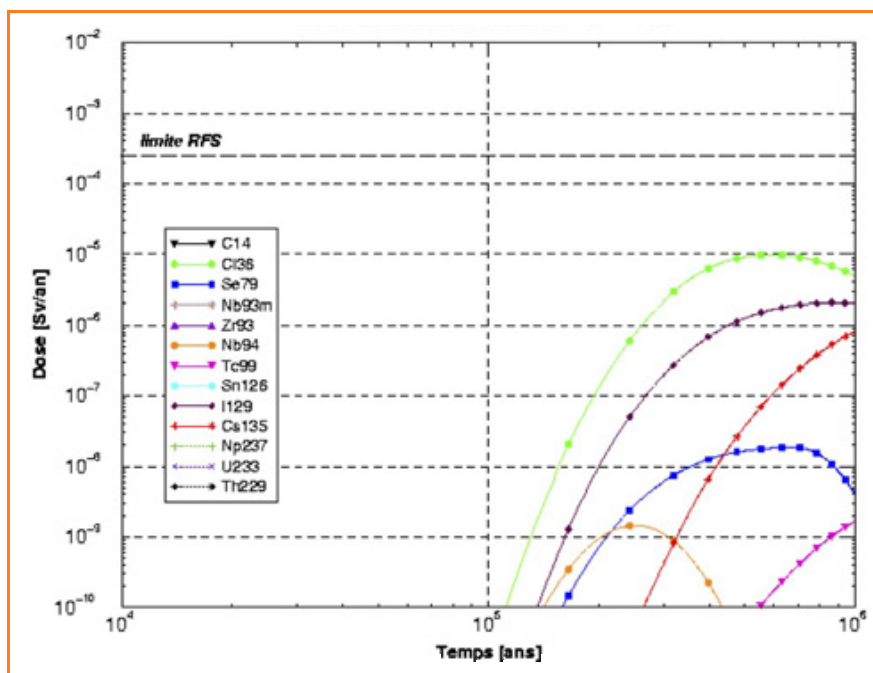


Figure 12 - Débit de dose annuel à l'exutoire Marne-Rognon, scénario d'évolution normale (SEN), déchets vitrifiés.

Figure issue du Dossier Argile 2001, publié par l'Andra. Seuls les radioéléments les plus solubles présentent des flux non nuls à l'exutoire. Les impacts radiologiques sont notablement inférieurs à ceux recommandés par la règle fondamentale de sûreté RFS III 2f (0,25 mSv/an). Dans le cas du combustible usé, cette limite est atteinte pour l'iode 129.

Cet ensemble de connaissances permet d'élaborer avec une confiance qui s'accroît d'année en année des études d'impact des stockages souterrains envisagés. Les principaux pays engagés dans ce type de recherche ont fait paraître leur résultats (Suède, États-Unis, Japon, Suisse, Belgique, France). On constate tout d'abord qu'en situation d'évolution normale, les stockages fonctionnent comme attendu, et les doses annuelles délivrées aux exutoires sont largement en deçà des doses maximales prescrites par les autorités de sûreté. Pour les stockages qui seraient réalisés dans des formations profondes où règnent des conditions réductrices (argiles, granites), les actinides restent piégés par précipitation ou sorption dans le champ proche. Seuls les produits de fission à vie longue les plus solubles (iode, chlore) sont susceptibles d'atteindre l'exutoire, mais les flux sont très faibles. Ces résultats ne sont pas transposables à des sites construits en zone insaturée où la présence de conditions oxydantes induit une mobilité accrue des actinides. Le rôle des barrières ouvragées et du conditionnement est dans ce cas prééminent. Le bon choix du site (propriétés de la formation d'accueil) garantit qu'en scénario normal, une fois que les barrières ouvragées auront perdu leur fonction de confinement, toutes les conditions seront réalisées pour minimiser les débits de dose aux exutoires. Le choix du site doit aussi minimiser les risques dus aux instabilités géologiques à long terme. L'analyse de scénarios dégradés (intrusion humaine, défaillance prématurée des ouvrages) permet d'apprécier l'importance des options de conception des ouvrages de stockage : compartiments indépendants, barrières redondantes.

Notes et références

- PSI : Paul Scherrer Institut, Suisse ; LES : Labor für Entsorgung (Laboratory of waste management).
- Nagra : Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle, Société coopérative nationale pour l'entreposage de déchets radioactifs, Suisse.
- ONDRAF/NIRAS : Organisme National des Déchets Radioactifs et des matières Fissiles enrichies/Nationale Instelling voor Radioactief Afval en Verrijkte Splijtstoffen, équivalent à l'Andra en Belgique.
- Toulhoat P., Confinement and migration of radionuclides in a nuclear waste repository, *C. R. Physique*, **2002**, 3, p. 975.
- Latimer W.M., *The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solution*, Prentice Hall, New Jersey, **1952**.
- Fanghanel T., Neck V., Aquatic chemistry and solubility phenomena of actinide oxides/hydroxides, *Pure Appl. Chem.*, **2002**, 74(10), p. 1895.
- Vitorge P., *Chimie des actinides*, Techniques de l'Ingénieur, BN 35 20, Paris, **1999**.
- Guillaumont R., Fanghanel T., Fuger J., Grenthe I., Neck V., Palmer D.A., Rand M.H., Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium, *NEA-TDB Chem. Thermodyn. Series*, vol. 5, Elsevier, **2003**.
- Ordóñez-Regil E., Simoni E., Drot R., Ehrhardt J.J., Sorption studies of uranium (VI) onto lanthanum phosphates surfaces, *Langmuir*, **2002**, 18(21), p. 7977.
- Lomenech C., Simoni E., Drot R., Ehrhardt J.J., Mielczarski J., Sorption of uranium (VI) species on zircon: structural investigation of the solid/solution interface, *J. of Colloid and Interface Science*, **2003**, 261, p. 221.
- Stumm W., *Aquatic surface chemistry*, John Wiley, New York, **1987**.
- Davis J.A., Hayes K.F., *Geochemical processes at mineral surfaces*, Am. Chem. Soc., Washington D.C., **1986**.
- Wanner H., Albinson Y., Wieland E., A thermodynamic surface model for caesium sorption on bentonite, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1996**, 354, p. 763.
- Bradbury M.H., Baeyens B., Modelling the sorption on Zn and Ni on Ca-montmorillonite, *Geochim. & Cosmochim. Acta*, **1999**, 63, p. 352.
- Papelis C., Hayes K.F., Distinguishing between interlayer and external sorption sites of clay minerals using X-ray absorption spectroscopy, *J. of Colloid and Interface Science*, **1996**, 107, p. 98.
- Chisholm Brause C.J., O'Day P.A., Brown G.E., Parks G.A., Evidence for multinuclear metal-ion complexes at solid/water interfaces from x-ray absorption spectroscopy, *Nature*, **1990**, 348, p. 528.
- Kowal-Fouchard A., Simoni E., Drot R., Ehrhardt J.J., The use of spectroscopic techniques for U(VI)/montmorillonite interaction modeling. Evidence for multinuclear metal-ion complexes at solid/water interfaces from x-ray absorption spectroscopy, *Environ. Sci. Technol.*, **2004**, 38(5), p. 1399.
- Hay P.J., Martin R.L., Ab initio studies of the electronic structure of UF₆, UF₆⁺ and UF₆⁻ using relativistic effective core potential, *J. Chem. Phys.*, **1979**, 71(4), p. 1767.
- Hay P.J., Martin R.L., Theoretical studies of the structure and vibrational frequencies of actinide compounds using relativistic effective core potentials with Hartree-Fock and density functional methods: UF₆, NpF₆ and PuF₆, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 109(10), p. 3875.
- Nakazawa T., Yokoyama K., Grismanovs V., Katano Y., An ab-initio study on formation and desorption reactions of H₂O molecules from surface hydroxyl groups in silicates, *J. of Nuclear Materials*, **2001**, 297, p. 69.
- Berner U., A thermodynamic description of the evolution of the pore water chemistry and uranium speciation during the degradation of cement, *NAGRA TR 90-12 et PSI Ber. n° 62*, **1990**.
- Neck V., Kim J.I., Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides, *Radiochim. Acta*, **2001**, 89, p. 1.
- Berner U., Project opalinus clay: radionuclide concentration limits in the near-field of a repository for spent fuel and vitrified high-level waste, *PSI Bericht Nr. 02-22, Nagra NTB 02-10*, **2002**.
- Berner U., Project opalinus clay: radionuclide concentration limits in the cementitious near-field of an ILW repository, *PSI Bericht Nr. 02-26, Nagra NTB 02-22*, **2002**.
- Pocachard J., Mourzagah D., Melkior T., Alberto J.C., Barthes V., Thoby D., Abdelkader D., Duding B., Andre C., Marmier N., Étude méthodologique de l'influence d'additif et de l'influence du degré de compaction sur les propriétés de la barrière ouvragée de type argile gonflante, *Rapport C RP 3CEA 00-0052004*, **2000**.
- Mori A., Alexander W.R., Geckeis H., Hauser W., Schafer T., Eikenberg J., Fierz T., Degueldre C., Missana T., The colloid and radionuclide retardation experiment at the Grimsel Test Site: influence of bentonite colloids on radionuclide migration in a fractured rock, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2003**, 217(1-3), p. 33.
- Vilks P., Baik M.-H., Laboratory migration experiments with radionuclides and natural colloids in a granite fracture, *Journ. of Contaminant Hydrol.*, **2001**, 47(2-4), p. 197.
- Alaux-Négrel G., Beaucaire C., Michard G., Toulhoat P., Ouzounian G., Trace metals behaviour in natural granitic waters, *Journ. of Contaminant Hydrol.*, **1993**, 13, p. 309.
- Voegelin A., Kretzschmar R., Stability and mobility of colloids in Opalinus clay, Institute of Terrestrial Ecology, ETH Zurich, *Technical Report - Nagra 02-14, i-xi 1-33*, **2002**.
- Project Opalinus clay safety report demonstration of disposal feasibility for spent fuel, vitrified high-level waste and long-lived intermediate-level waste (Entsorgungsnachweis), *Nagra Technical Report NTB 02-05*, **2002**.
- Dossier 2001 : Argile sur l'avancement des études et recherches relatives à la faisabilité d'un stockage de déchets à haute activité et à vie longue en formation géologique profonde, *Rapport de synthèse Andra*, déc. **2001**.
- Safety Assessment and Feasibility Interim Report 2 (SAFIR 2)*, Belgian Agency for radioactive waste and enriched fissile materials, NIROND 2001-06 E, déc. **2001**.
- Deep repository for spent nuclear fuel SR 97 - Post-closure safety*, SKB KBS Technical Report TR-99-06, nov. **1999**.



P. Toulhoat

Pierre Toulhoat
est directeur de recherche
au CEA Saclay et chef de
projet au CNRS Institut des
Sciences Analytiques *



B. Grambow

Bernd Grambow
est professeur à Subatech/
École des Mines de Nantes **



E. Simoni

Éric Simoni
est professeur à l'Université Paris 11,
l'IN2P3 IPNO à Orsay ***

* CNRS-ISA, UFR de Chimie-Biochimie, UCB
Lyon 1, 43 bd du 11 Novembre 1918, 69622
Villeurbanne Cedex.

Courriel : pierre.toulhoat@univ-lyon1.fr

** 4 rue Alfred Kastler, BP, 44307 Nantes Cedex.

Courriel : grambow@subatech.in2p3.fr

*** Groupe de Radiochimie, 91400 Orsay Cedex.

Courriel : simoni@ipno.in2p3.fr