Etude de l'altération de la matrice (U_x,Pu_$1-x$)O_2 du combustible irradié en conditions de stockage géologique approche expérimentale et modélisation géochimique

M. Odorowski

▶ **To cite this version:**

M. Odorowski. Etude de l'altération de la matrice (U_x,Pu_$1-x$)O_2 du combustible irradié en conditions de stockage géologique approche expérimentale et modélisation géochimique. 15èmes Journées Scientifiques de Marcoule, Jun 2015, Bagnols sur Cèze, France. cea-02489542

HAL Id: cea-02489542
https://cea.hal.science/cea-02489542

Submitted on 24 Feb 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Etude de l'altération de la matrice $(U_x,Pu_{1-x})O_2$ du combustible irradié en conditions de stockage géologique : approche expérimentale et modélisation géochimique

Nom, Prénom : Odorowski Mélina
Responsable CEA : Christophe Jégou
Directeur universitaire : Laurent De Windt
Laboratoire d'accueil : DTCD/SECM/LMPA
Date de début de thèse : 15/10/2012

Contrat : CEA
Organisme co-financeur : ANDRA, EDF
Université d'inscription : MINES ParisTech
Ecole doctorale : GRNE (ED 398)
Master : M2R H2SE Université Toulouse III

I. Contexte et objectif

Des recherches sont menées sur le comportement à long terme des combustibles nucléaires irradiés (UOX et MOX) en stockage géologique en couche profonde. Le stockage direct des combustibles irradiés n'est actuellement qu'une solution alternative pour la France, mais représente la solution de référence pour certains pays comme la Suède.

L'objectif de cette thèse est d'étudier le comportement du combustible en stockage géologique dans les conditions du site français (site de Bure). La formation géologique considérée par l'ANDRA est une couche d'argilites du Callovo-Oxfordien (COx) constituant un milieu anoxique et réducteur, intéressant au regard de la faible solubilité de l'uranium et du plutonium dans ces conditions redox. Cependant, la présence du combustible peut perturber ces conditions réductrices suite à l'apparition d'espèces oxydantes (telles que H_2O_2) par radiolyse de l'eau, elle-même induite par l'irradiation provenant du combustible irradié.

II. Principaux résultats

1. Les UO_2 dopés Pu

Des lixiviations de longue durée permettent d'étudier la dissolution de pastilles d'UO_2 dans différents milieux complexifiés progressivement : eau carbonatée [1], eau du COx puis eau du COx en présence d'une lame de fer (cette thèse). Les pastilles d'UO_2 sont dopées en émetteurs alpha (Pu) afin de représenter l'activité qu'aurait un combustible UOX après 50 ou 10000 ans de décroissance radioactive.

Les résultats obtenus sur UO_2 dopé Pu indiquent qu'à très faible activité (10000 ans) la dissolution oxydante de l'UO_2 n'a pas lieu quel que soit le milieu de lixiviation.
A plus forte activité (50 ans), la dissolution oxydante de l'UO_2 se produit et on note une influence de l'environnement. L'eau synthétique du COx diminue les concentrations en U en solution par rapport à l'eau carbonatée. La présence de fer abaisse encore ces concentrations à la limite de solubilité d'UO_2, et les caractérisations de surface ont révélé la précipitation de carbonates de calcium (calcite, aragonite) sur la lame de fer et d'hydroxyde de fer (akaganeite) et silicates sur l'UO_2. Un mécanisme de dissolution d'UO_2 dopé Pu en eau du COx en présence de fer est proposé : la présence de Fe(II) inhibe la dissolution oxydante en consommant H_2O_2 produit par radiolyse et en précipitant un hydroxyde de Fe(III) à l'extrême surface de l'UO_2.

Parallèlement, un modèle de transport réactif a été développé à l'aide du code CHESS HYTEC et de la base de données ThermoChimie développée par l'ANDRA [2]. Il prend en compte les principaux mécanismes chimiques tels que la production d'H_2O_2 par radiolyse à la surface de l'UO_2, la dissolution oxydante d'UO_2, et la corrosion anoxique du fer. Des cinétiques ont également été introduites sur ces phénomènes à partir de données de la littérature ou de calculs.

Document propriété du CEA – Reproduction et diffusion externes au CEA soumises à l'autorisation de l'émetteur

En eau du COx, le modèle prédit la précipitation de silicate d'uranyle, mais ce type de phase n'a pas été mis en évidence expérimentalement. En présence de fer, le modèle reproduit correctement la concentration en uranium en solution, les précipitations de carbonates sur la lame de fer et d'hydroxydes de fer sur l'UO_2.

2. Les combustibles MOX

2.1. MOX 7% non irradié

Les mêmes types de lixiviations que celles réalisées sur les UO_2 dopés Pu ont été menés sur du combustible MOX 7% non irradié. Malgré son hétérogénéité (matrice UO_2 contenant des amas enrichis en Pu) et son activité alpha plus élevée, ce combustible présente le même comportement que les UO_2 dopés Pu 50 ans vis-à-vis des concentrations en U en solution.
Des caractérisations de surface (MEB, microsonde, Raman) de pastilles de MOX lixiviées en eau carbonatée ont mis en évidence que la matrice UO_2 du MOX s'altère préférentiellement aux amas enrichis en Pu. Ceci peut expliquer le comportement similaire entre les MOX non irradiés et les UO_2 dopés Pu.

2.2. MOX irradié

Le MOX irradié (activité beta/gamma dominante) n'est certes pas représentatif de l'activité alpha dominante en stockage mais il a l'avantage de comporter un traceur de l'altération (^{137}Cs). Ce traceur indique que la dissolution oxydante du MOX se poursuit en eau synthétique du COx ainsi qu'en présence de fer. Les résultats en présence de fer montrent qu'en présence de radiolyse gamma, la production d'H_2O_2 dans tout le bulk entraine le déplacement du front redox H_2O_2/Fe(II) et donc la précipitation d'hydroxyde de Fe(III) dans la solution.

III. Perspectives

La prochaine étape de la complexification progressive du milieu de lixiviation serait l'ajout de produits de corrosion du fer dans le système. De plus, la fabrication d'UO_2 dopés Pu contenant un traceur de l'altération serait intéressante pour aider à la compréhension des mécanismes de dissolution. Enfin, des expériences sur combustible MOX homogène sont envisagées pour acquérir les données nécessaires au développement de la modélisation sur les combustibles MOX.

[1] Muzeau, B. (2007). Mécanismes d'altération sous eau du combustible irradié de type UOX. Université Paris XI Orsay, Paris, France.

[2] Giffaut E., et al. (2014) Andra thermodynamic database for performance assessment: ThermoChimie. Applied Geochemistry 49, 225-236.

Document propriété du CEA – Reproduction et diffusion externes au CEA soumises à l'autorisation de l'émetteur