

# Etude de l'altération de la matrice (U<sub>x</sub>,Pu<sub>1-x</sub>)O<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) par radiolyse de l'eau, elle-même induite par l'irradiation provenant du combustible irradié.

## **II. Principaux résultats**

### **1. Les UO<sub>2</sub> dopés Pu**

Des lixiviations de longue durée permettent d'étudier la dissolution de pastilles d'UO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> dopé Pu indiquent qu'à très faible activité (10000 ans) la dissolution oxydante de l'UO<sub>2</sub> n'a pas lieu quel que soit le milieu de lixiviation.

A plus forte activité (50 ans), la dissolution oxydante de l'UO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>, 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<sub>2</sub>. Un mécanisme de dissolution d'UO<sub>2</sub> dopé Pu en eau du COx en présence de fer est proposé : la présence de Fe(II) inhibe la dissolution oxydante en consommant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produit par radiolyse et en précipitant un hydroxyde de Fe(III) à l'extrême surface de l'UO<sub>2</sub>.

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<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par radiolyse à la surface de l'UO<sub>2</sub>, la dissolution oxydante d'UO<sub>2</sub>, 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.

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<sub>2</sub>.

## 2. Les combustibles MOX

### 2.1. MOX 7% non irradié

Les mêmes types de lixiviations que celles réalisées sur les UO<sub>2</sub> dopés Pu ont été menés sur du combustible MOX 7% non irradié. Malgré son hétérogénéité (matrice UO<sub>2</sub> contenant des amas enrichis en Pu) et son activité alpha plus élevée, ce combustible présente le même comportement que les UO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> du MOX s'altère préférentiellement aux amas enrichis en Pu. Ceci peut expliquer le comportement similaire entre les MOX non irradiés et les UO<sub>2</sub> 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 (<sup>137</sup>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<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans tout le bulk entraîne le déplacement du front redox H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/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<sub>2</sub> 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.