

# Actinides et stockage des déchets.

**Chimie des actinides**  
pour la gestion de  
**déchets radioactifs**

**Hélène Capdevila**  
**Christophe Poinssot**  
**Pierre Vitorge**  
pierre.vitorge AT cea.fr

**CEA DEN**  
Direction de l'Energie Nucléaire  
**Saclay/DPC**  
Département de Physico-Chimie  
**SCPA/LCRE**  
Laboratoire d'Etudes du  
Comportement des Radioéléments  
dans leur Environnement

**UMR 8587**  
**Université d'Evry / CNRS / CEA**



SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHYSIQUE

---

**JOURNÉES DE LA DIVISION  
PHYSIQUE NUCLÉAIRE**

---

5 ET 6 MARS 2002  
CAEN

*Physique Nucléaire  
Fondamentale*



*Physique Nucléaire  
et Interdisciplinarité*

*Physique Nucléaire  
et Communication*

<http://caeinfo.in2p3.fr/sfp2002/sfp2002.html>

Inscription avant le 10 février 2002  
auprès de  
Christiane Malot - LPC Caen  
6, bd Mal Juin - 14000 Caen  
[sfp2002@caelav.in2p3.fr](mailto:sfp2002@caelav.in2p3.fr)  
tel/fax: 02 31 45 29 92 / 25 49



5-6 mars 2002

Société Française de Physique, Journées de la Division de Physique Nucléaire  
Actinides et stockage des déchets. Pierre Vitorge CEA DEN Saclay DPC/SCPA/LCRE

**Plan :**  
**Actinides**  
**et**  
**stockage des déchets.**

- **Les déchets radioactifs dits "de haute activité"**  
**les 3 solutions que la loi de 1991 demandent d'étudier**  
**pour que le parlement puisse en débattre (et choisir ?) en 2006**
- **Migration de radionucléides dans les eaux souterraines :**  
**influence de la "spéciation"**
- **Chimie des actinides pour modéliser la "spéciation":**  
**sélection et mesure de données thermodynamiques**

## Ordres de grandeur sur les déchets radioactifs:

### Masse de déchets produits par personne et par an en France

Déchets inertes et ménagers	2200	kg
Déchets industriels	800	kg
dont déchets fortement toxiques :	100	kg
Déchets de l'industrie nucléaire	1	kg
dont déchets de haute activité :	0,01	kg

### Expositions à la radioactivité

#### Relâchement dans l'atmosphère de $^{239}\text{Pu}$

Essais nucléaires aériens :	4 200	kg
Accident de Tchernobyl :	12	kg
Accident de Windscale :	0,6	kg

#### Radioactivité (en curie, 1 curie = $3,7 \cdot 10^{10}$ Bq)

injection annuelle de radon dans l'atmosphère :	$1,7 \cdot 10^9$
Bilan 1976 des essais aériens pour $^{90}\text{Sr}$ :	$1,6 \cdot 10^7$
$^{90}\text{Sr}$ de Tchernobyl :	$1,4 \cdot 10^5$
émission de $^{210}\text{Po}$ par les volcans :	$5 \cdot 10^4$

## Les 3 catégories de déchets radioactifs

activité	activité (%)	m <sup>3</sup> en 2020	période < 30 ans	période > 30 ans
<b>très faible</b>			<b>déclassement ?</b>	<b>loi du 30/12/91 ?</b>
<b>A faible</b>	<b>1</b>	<b>800 000</b>	<b>stockage en surface</b>	<b>loi du 30/12/91 ?</b>
<b>B moyenne</b>	<b>1</b>	<b>100 000</b>	<b>stockage en surface</b>	<b>loi du 30/12/91</b>
<b>C haute</b>	<b>98</b>	<b>&lt; 10 000</b>	<b>loi du 30/12/91</b>	<b>loi du 30/12/91</b>

## Le Centre de l'Aube de stockage de déchets de faible activité

Fûts métalliques pour les déchets les moins nocifs (gants, masques, chiffons...).

Coques en béton pour les déchets moyennement radioactifs.

Caissons en béton, contenant des fûts métalliques compacts ou des filtres de centrales nucléaires.

Caissons métalliques pour les déchets les plus volumineux (tubes, ferrailles...)



### Début de l'exploitation janvier 1992



## La loi Bataille de 1991 : 3 axes de recherche

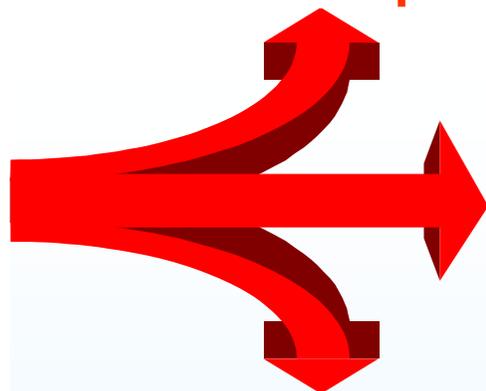
Article L542-1 à L542-14 du code de l'environnement, Livre 5

Importance de l'aspect socio-politique  
Mener des études et les évaluer avant de décider  
d'industrialiser une solution

[www.legifrance.gouv.fr](http://www.legifrance.gouv.fr)  
[www.cea.fr/](http://www.cea.fr/)  
[www.andra.fr/](http://www.andra.fr/)

15 ans pour la recherche française (→ 2006) :  
Sortie de l'ANDRA du CEA

**Axe 1** : «la **séparation** et **transmutation** des déchets à vie longue...» **CEA**

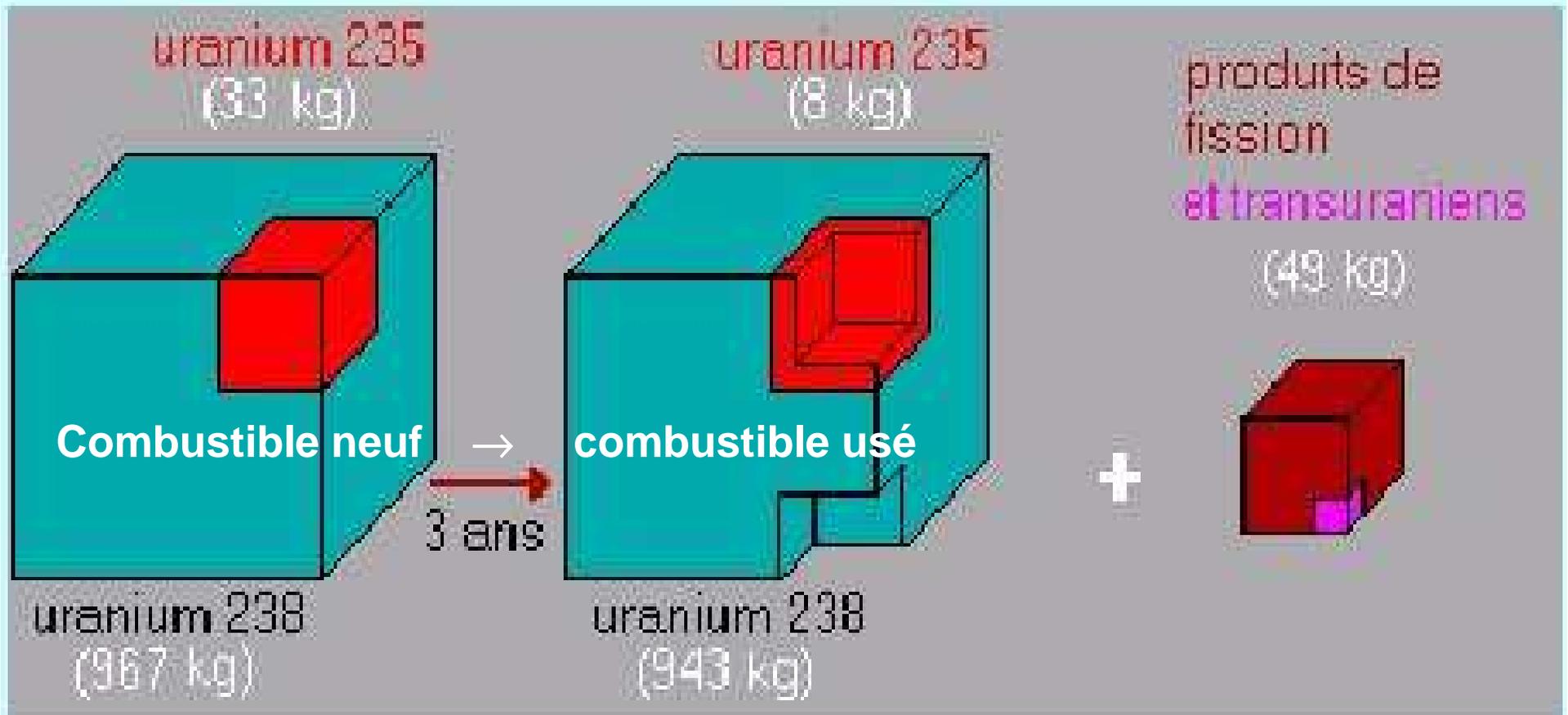


**Axe 2** : «l'étude des possibilités de **stockage réversible** ou **irréversible** dans les **formations géologiques profondes**, notamment grâce à la réalisation de **laboratoires souterrains...**» **ANDRA**

**Axe 3** : «l'étude de procédés de **conditionnement** et de **entreposage de longue durée** en surface...» **CEA**

**Examen annuel et final par la commission nationale d'évaluation**

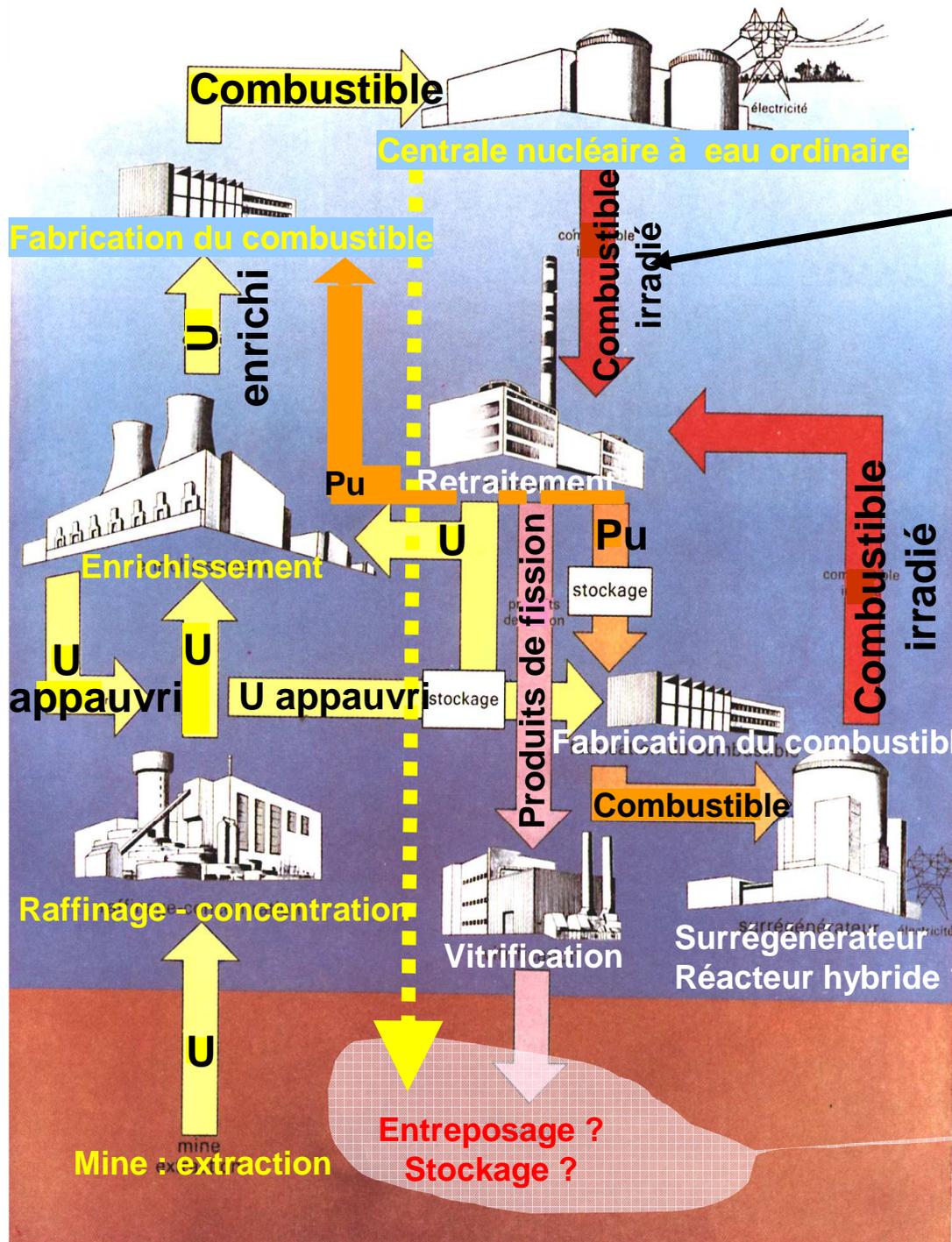
## Plus de 90 % du combustible irradié est réutilisable



### Réactions nucléaires :



**$^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ , et  $^{239}\text{Pu}$  sont réutilisables (sinon il s'agit de déchets)**



## Axe 1 : Recycler les déchets Cycle du combustible

On sort le combustible du réacteur quand sa gaine est usée

En jaune :  
principal "cycle" actuel

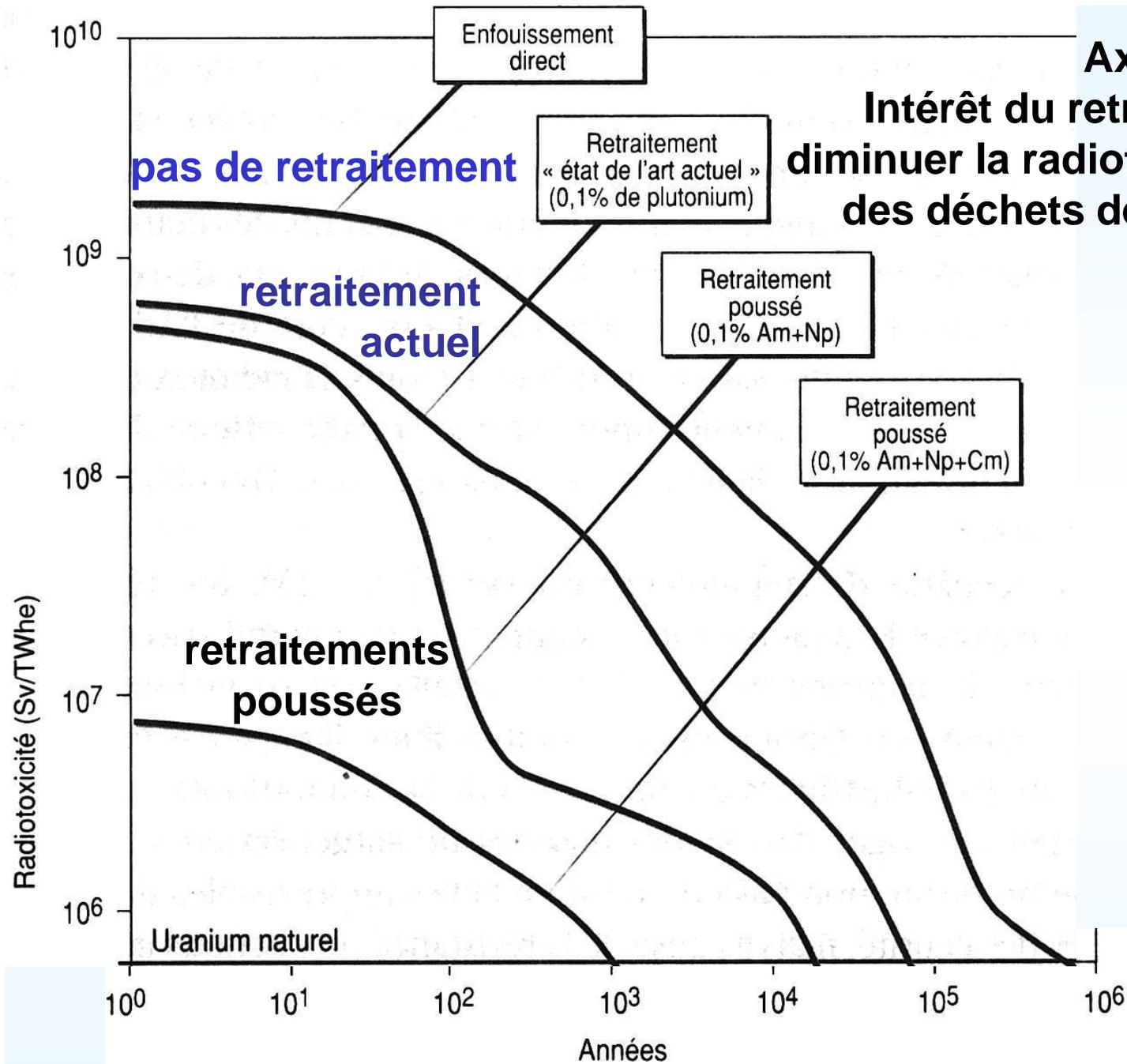
Retraitement et surrégénérateur ont initialement été développés pour utiliser complètement l'uranium... cela permet aussi de transmuter les transuraniens, principaux radioéléments à vie très longue

Chaque opération industrielle génère des effluents et déchets technologiques soumis à la législation et des contrôles.

**Déchets ultimes : produits de fission (+ transuraniens ?)**

## Axe 1

Intérêt du retraitement pour diminuer la radiotoxicité potentielle des déchets de haute activité.



## Axe 1 : Recycler les déchets. **Problèmes à résoudre.**

1- **transmutation** (déjà démontrée avec les surgénérateurs ?)

2- **en plus de U et Pu, retraiter au moins Np, Am et Cm.** Le retraitement est une séparation chimique industrielle avec des contraintes inédites (pureté, rendement, gestion complète des déchets).

**Np** est un analogue chimique de U et Pu ce qui explique qu'on puisse certainement le retraiter en modifiant les usines actuelles;

mais comme **Am et Cm** sont analogues chimiques des lanthanides, la séparation est très difficile.

Recherches en cours :

- réactivité chimique (calculs ab initio)
- essais de nouvelles molécules sélectives
- développement de procédés

Etape suivante : industrialisation ?

## Axe 3 : Entreposage provisoire réversible

Etudier des **conteneurs**

qui puissent servir à la manutention même après un entreposage long.

**Ne pas retraiter ?**

pour entreposer (comme actuellement avant retraitement) sous eau ?

sinon (ou ensuite) entreposage à sec

mais la gaine est en mauvais état, le combustible également,

il faut se protéger de produits de fission labiles, pour cela :

**reconditionner le combustible usé** (= début de retraitement...) ?

Prévoir de **transformer un entreposage en stockage** ?

voir donc axe 2 (stockage géologique)

mais réversibilité et site géologique profond sont **plutôt contradictoires**.

... la réversibilité signifie-t-elle faire confiance aux générations futures  
pour trouver de meilleures solutions ?

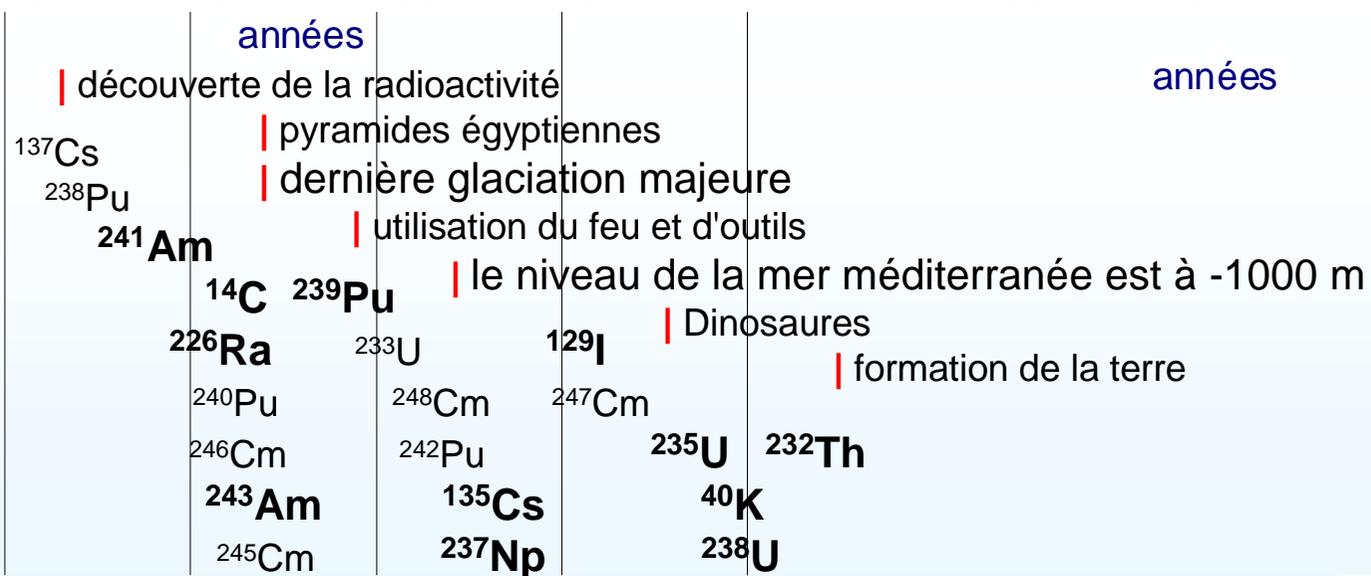
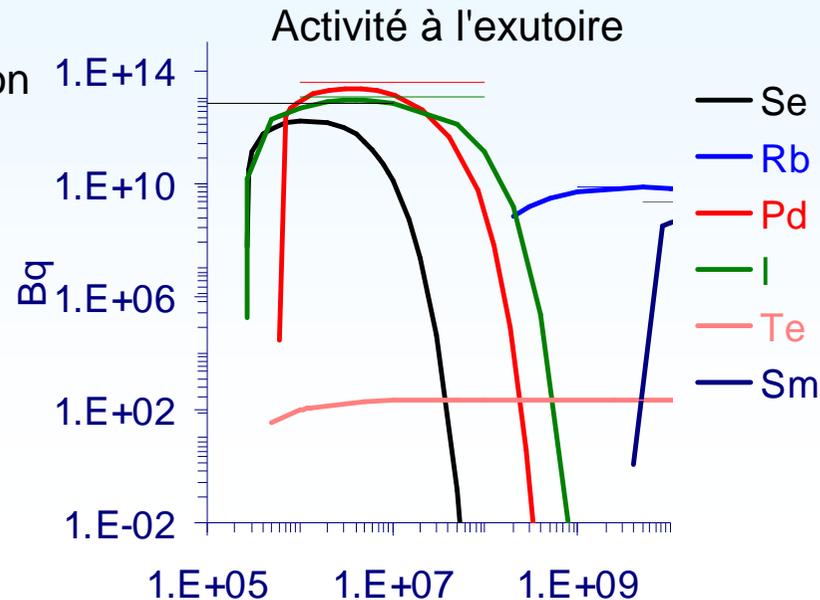
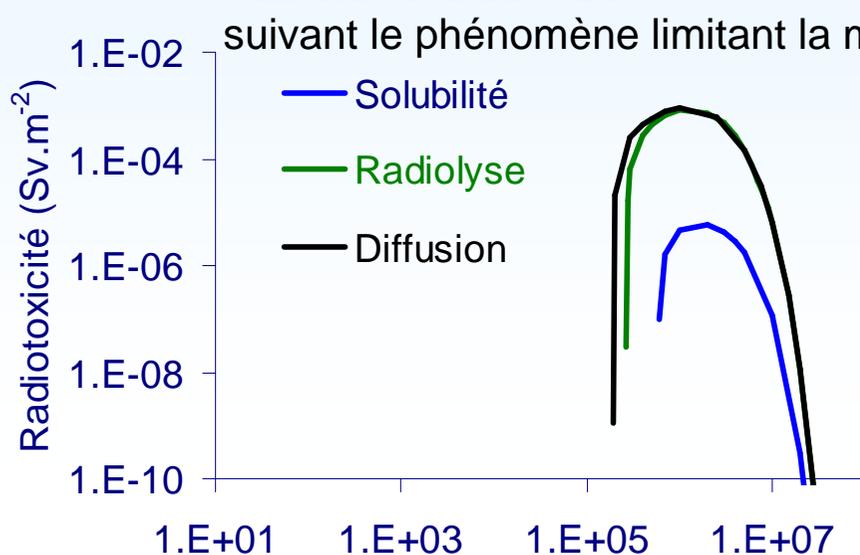
et leur laisser donc nos déchets...

## Axe 2 : Radio-toxicité potentielle à long terme

Marie-Hélène Fauré, Serge Maillard

La diffusion d'un radionucléide est retardée par sa rétention sur le matériau traversé

Radiotoxicité de  $^{79}\text{Se}$





# Exemple d'étude de migration avec sorption et complexation

Np(V) est élué par une solution aqueuse 1M Na<sup>+</sup>, 0.2M (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Le **K<sub>d</sub>** est déduit d'expériences de migration en colonne,

**K<sub>d</sub><sup>o</sup>** est le **K<sub>d</sub>** de NpO<sub>2</sub><sup>+</sup> calculé à partir de **K<sub>d</sub>** et du **coefficient de complexation, α**, lui-même calculé à partir des constantes de complexation connues indépendamment.

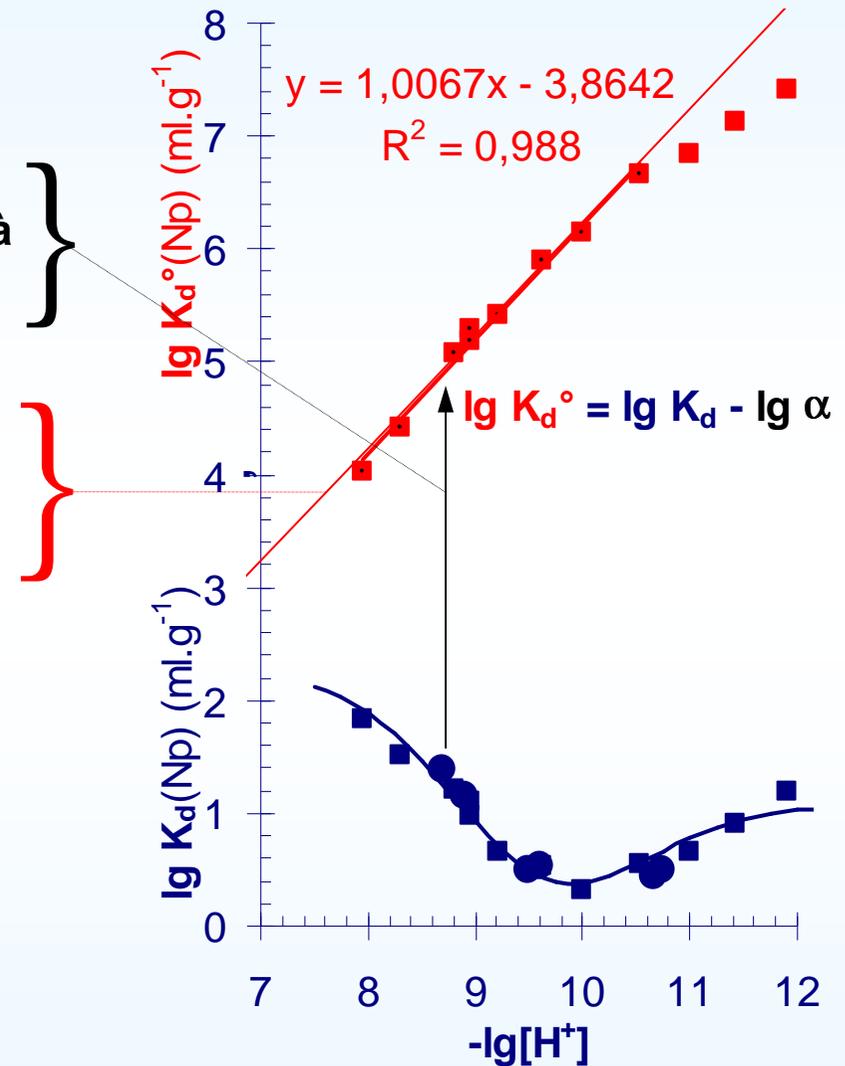
La pente 1 de **lg K<sub>d</sub><sup>o</sup>** en fonction de **-lg[H<sup>+</sup>]** met en évidence l'échange des ions NpO<sub>2</sub><sup>+</sup>/H<sup>+</sup> :



$$K_{\text{H}^+/\text{NpO}_2^+} = \frac{[\text{H}^+][\overline{\text{NpO}_2^+}]}{[\overline{\text{H}^+}][\text{NpO}_2^+]} = \frac{[\text{H}^+]}{[\overline{\text{H}^+}]} K_d^o \approx \frac{[\text{H}^+]}{\text{CEC}} K_d^o$$

$$C = \lg(\text{CEC} K_{\text{H}^+/\text{NpO}_2^+})$$

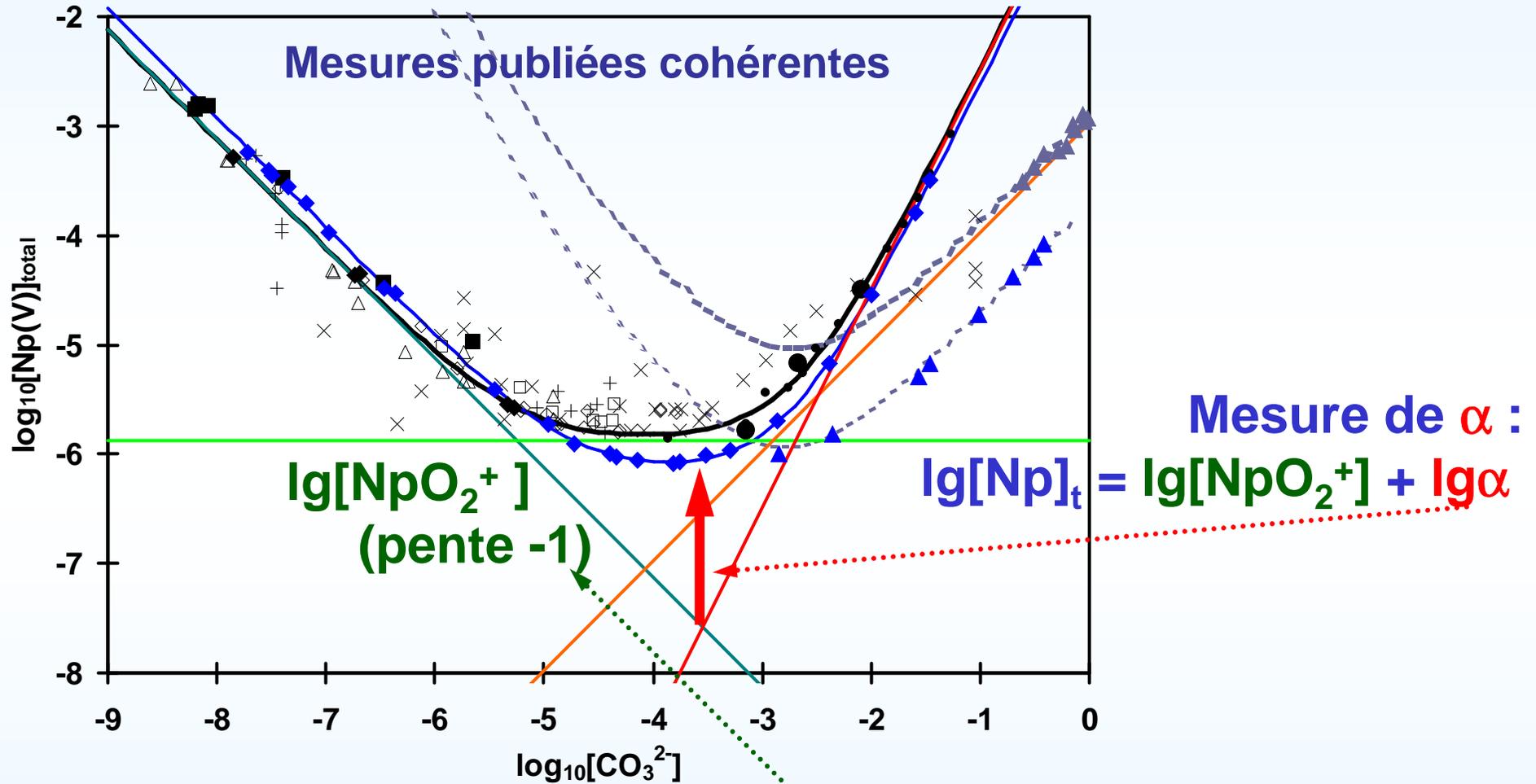
$$\lg K_d^o = C + (-\lg[\text{H}^+])$$



# Solubilité et complexation de Np(V) en solution 3M Na<sup>+</sup> (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)

Pierre Vitorge, Christian Dautel (1984, 1985, 1986, 1991, 1998, 2000)

Simakin (1977), Kim *et al.* (1991, 1994, 1995)

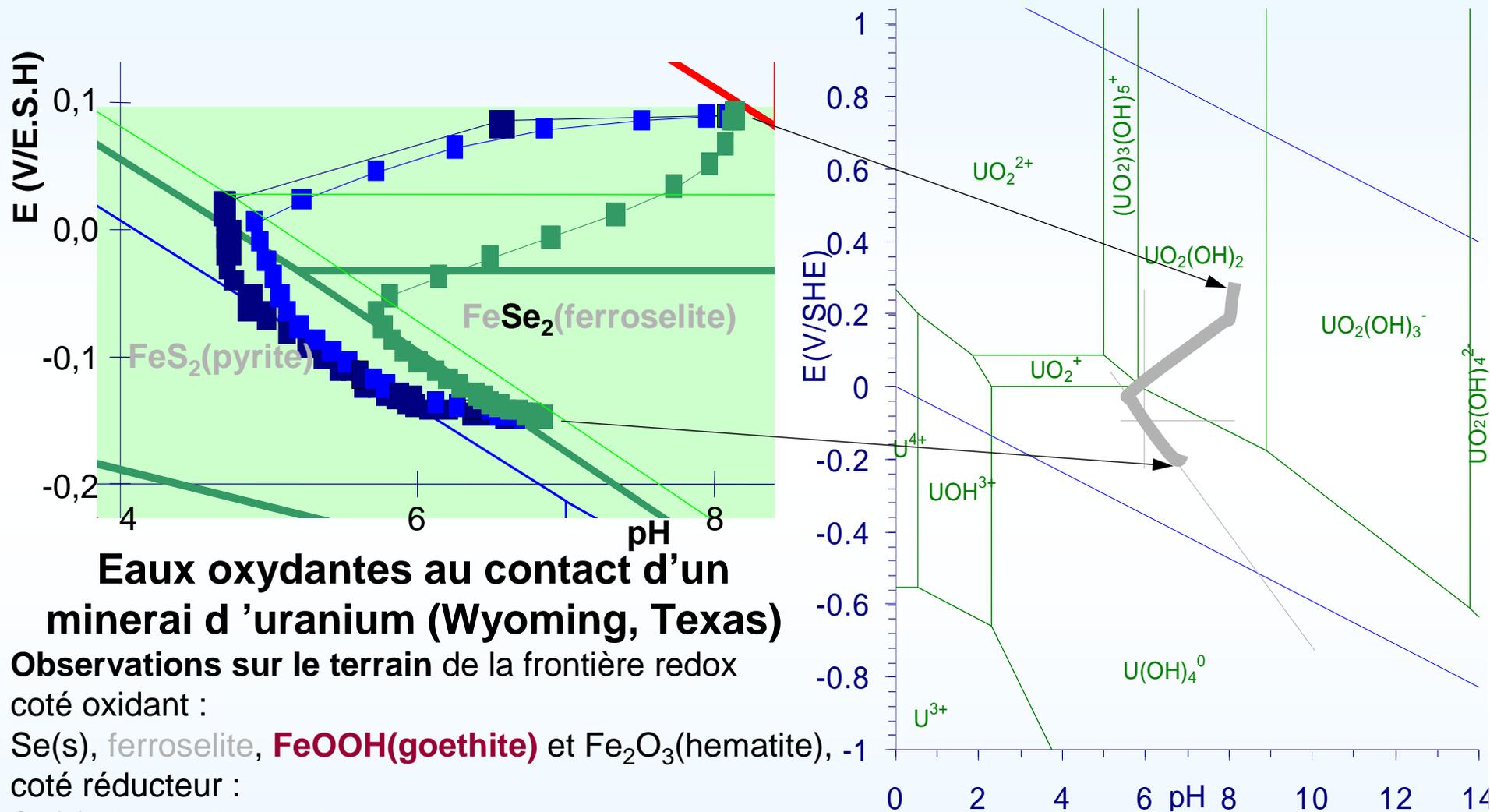


La loi d'action de masse s'applique



# Conditions redox et pH d'eaux souterraines

Marie-Hélène Fauré



## Eaux oxydantes au contact d'un minerais d'uranium (Wyoming, Texas)

Observations sur le terrain de la frontière redox coté oxydant :

Se(s), ferroselite, **FeOOH(goethite)** et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (hematite), -1

coté réducteur :

Se(s), ferroselite, pyrite.

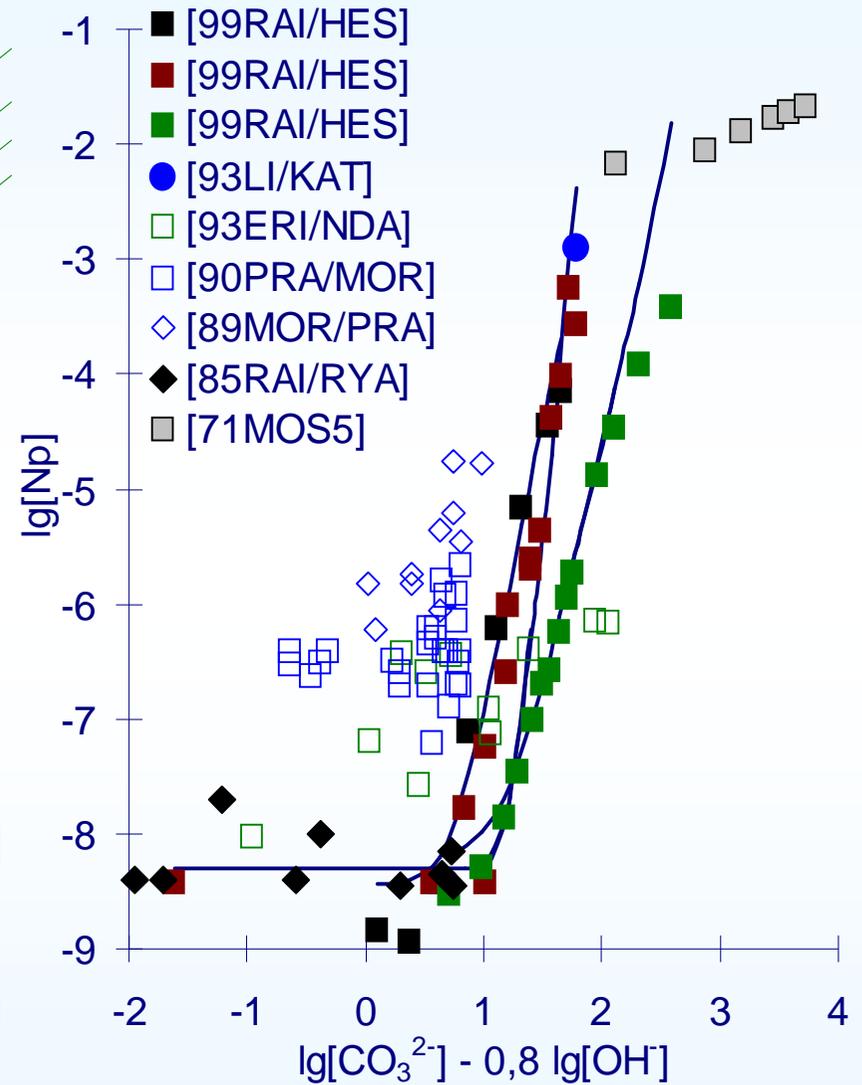
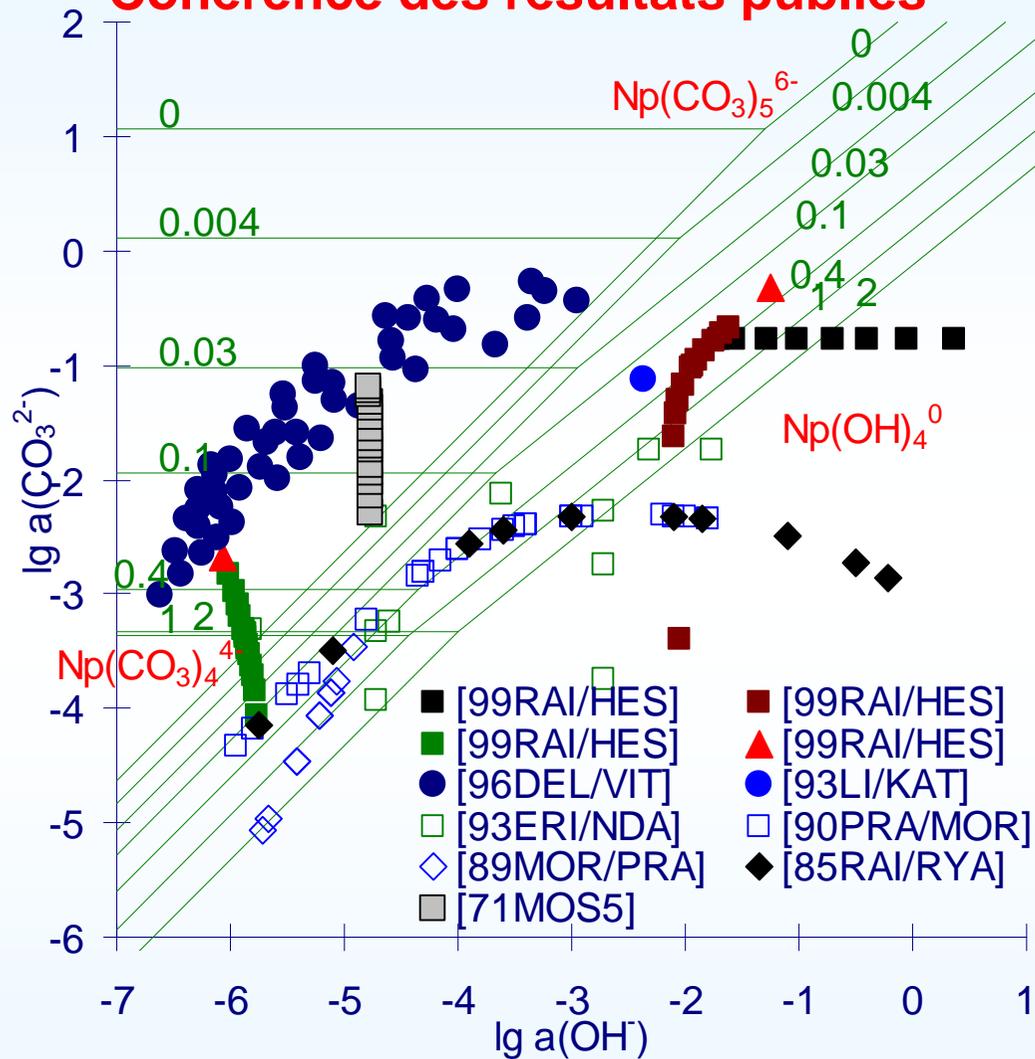
**Simulations** avec le code IMPACT



# Bibliographie critique sur la complexation de Np(IV) en milieux $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$

Pierre Vitorge

## Cohérence des résultats publiés



## Analyse de sensibilité

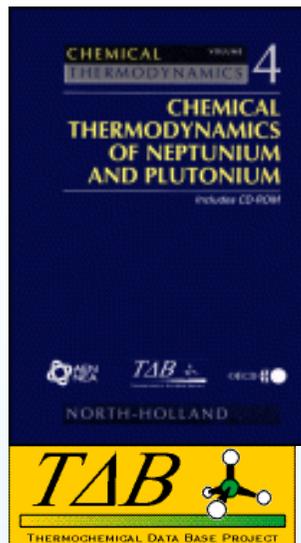
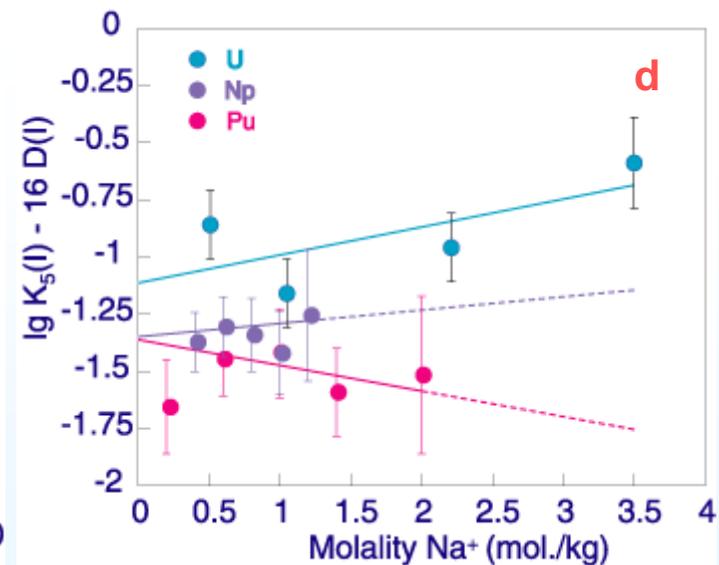
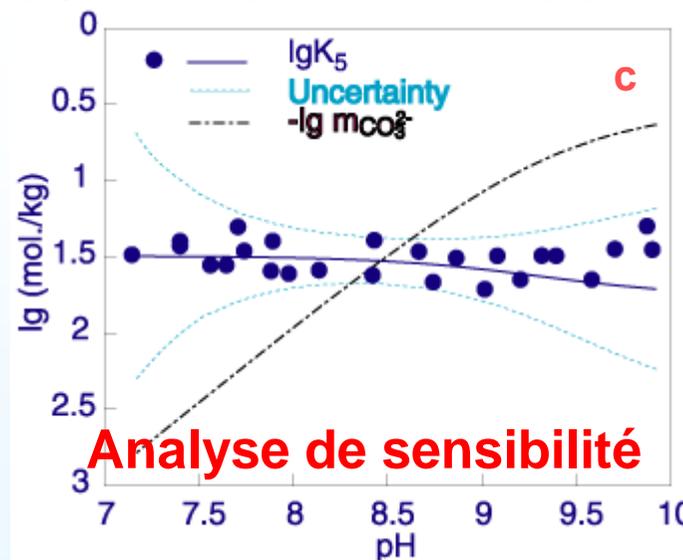
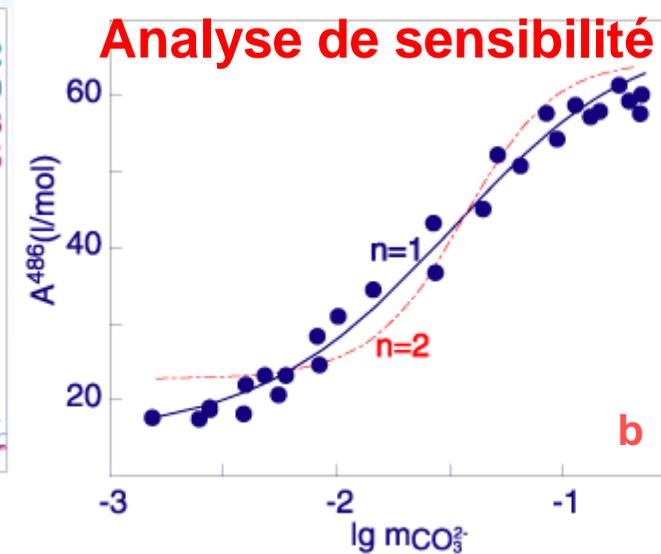
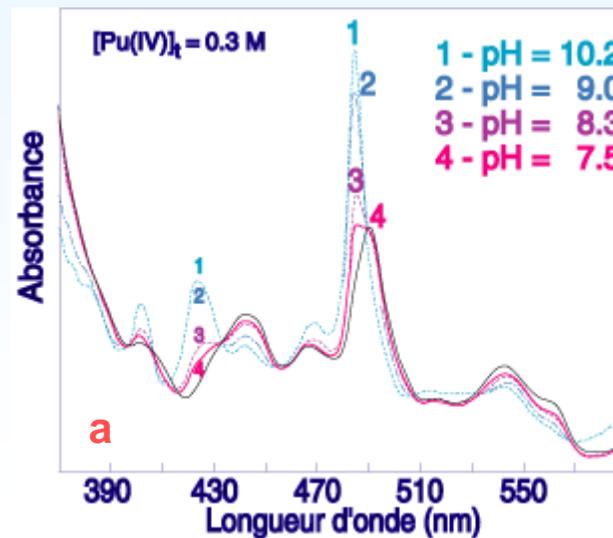


# Complexation de Pu(IV) en milieu bicarbonate / carbonate

Hélène Capdevila, Pierre Vitorge (1994)

Des solutions de Pu(IV) en milieu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  concentré sont dosées par  $\text{CO}_2(\text{gaz})$ .

- a spectres
- b échange de 1  $\text{CO}_3^{2-}$
- c pas d'échange d' $\text{OH}^-$
- d extrapolation à  $I=0$



5-6 mars 2002

Société Française de Physique, Journées de la Division de Physique Nucléaire  
Actinides et stockage des déchets. Pierre Vitorge CEA DEN Saclay DPC/SCP/LCRE

