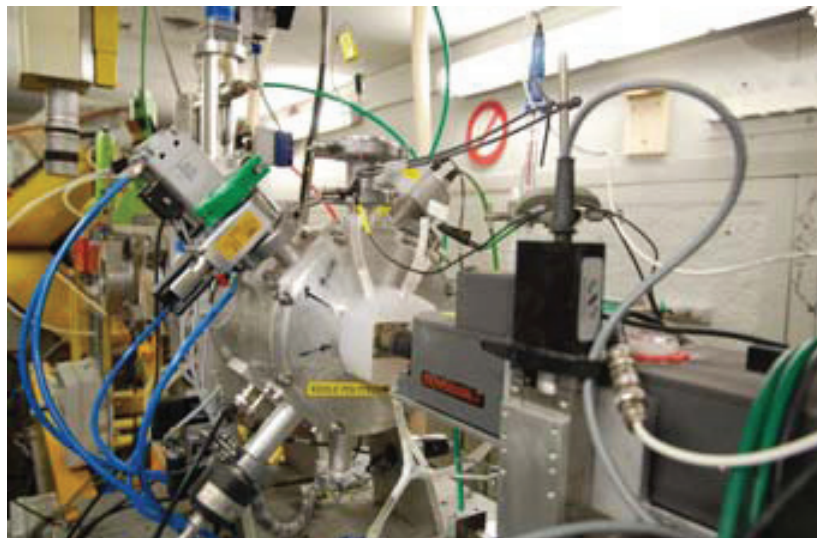


L'eau : un risque pour les déchets radioactifs

Actuellement, deux solutions existent pour la gestion des déchets nucléaires ; le retraitement (uranium, plutonium et actinides mineurs) et le stockage. Dans ce second cas, il est indispensable de prévoir les conséquences des infiltrations d'eau qui pourraient se produire après des milliers d'années de stockage en zones géologiques profondes.

De 1991 à 2006, la communauté scientifique a concentré ses efforts sur les 3 axes principaux de recherche sur la gestion des déchets à haute activité et à longue vie (HAVL) : la séparation et la transmutation des déchets (tri et transformation de certains éléments afin d'en diminuer la radioactivité à long terme), les procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface et enfin le stockage en formation géologique profonde. Ces voies de recherche prennent en compte la protection de l'environnement, de la santé, du droit des générations futures, de la réversibilité.

Le stockage a permis de proposer une technique de gestion du combustible usé en cours de validation. Le combustible usé est placé dans des conteneurs d'acier, eux-mêmes stockés dans une alvéole de béton. L'ensemble de l'installation est creusé dans une zone géologique stable, qui fait barrière naturelle entre le déchet et la biosphère, grâce à l'imperméabilité de l'argile. Toutefois, en cas d'infiltrations, les conditions réductrices qui règnent dans les couches géologiques profondes deviendraient au contraire très oxydantes : en effet le combustible enterré émet des rayonnements ionisants (α , β et γ) qui provoquent la radiolyse de l'eau. Il en découle la production de nombreuses espèces chimiques, majoritairement oxydantes, qui pourraient favoriser la dissolution du combustible nucléaire, d'ordinaire très peu soluble, et par conséquent une pollution de l'eau qui contaminerait la biosphère. Le combustible usé ne peut



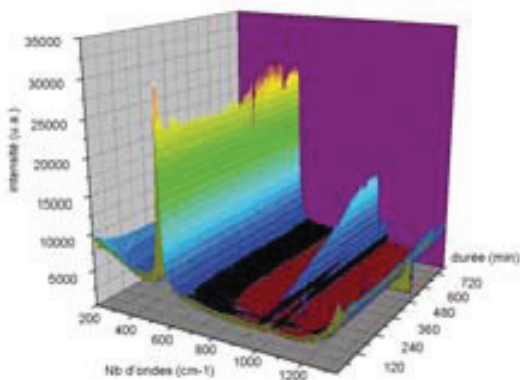
Mesure de diffusion Raman in situ sur un échantillon d'oxyde d'uranium pendant l'irradiation (particules α .)

théoriquement pas rencontrer d'eau, étant donné les différentes barrières qui l'en séparent. Mais comment être sûr de la stabilité géologique, ou du bon vieillissement des matériaux de protection, sur plusieurs dizaines de milliers d'années ? C'est pourquoi il est indispensable de mieux connaître les réactions de l'oxyde d'uranium s'il venait notamment à entrer en contact avec de l'eau.

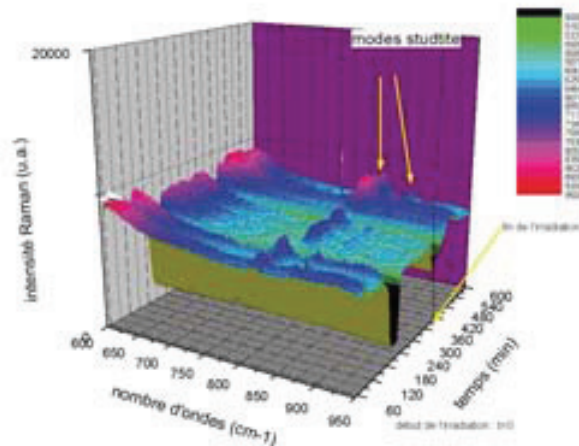
Les moyens d'étude du CEMHTI

Le CEMHTI possède et mobilise deux types d'outils et leur savoir-faire expérimentaux associés et collabore avec d'autres laboratoires (LSI, Palaiseau, LCPME Nancy) pour rassembler les connaissances scientifiques nécessaires à l'étude de l'effet de la radiolyse alpha de l'eau sur l'altération du combustible : l'effet des rayonnements alpha (α) sur

les interactions déchet/eau est simulé avec des particules α accélérées par le cyclotron, et le suivi de ces interactions est réalisé *in situ* en temps réel par des mesures de diffusion Raman couplées à des mesures d'électrochimie. Le cyclotron est un accélérateur de particules (protons, deutons, hélions, α). Ces particules chargées sont placées dans un champ magnétique et suivent une trajectoire en forme de spirale. Elles sont accélérées (grâce à un champ électrique alternatif) à des énergies de quelques MeV à une quarantaine de MeV. Le faisceau de particules est ensuite dirigé vers une cible et permet d'irradier un échantillon afin d'en étudier ses propriétés, ses défauts, son usure, ou de simuler la désintégration nucléaire. La spectrométrie de diffusion Raman est une technique d'investigation non destructive de



Évolution de l'altération du combustible en fonction du temps dans une solution d' H_2O_2 .



Évolution de l'altération du combustible en fonction du temps sous irradiation de particules.

la matière, que celle-ci soit à l'état de gaz, de liquide ou de solide (cristallisé ou amorphe). Cette technique consiste à analyser le rayonnement diffusé par la matière lorsque celle-ci est soumise à un faisceau lumineux monochromatique excitateur (laser). Le « spectre Raman » ainsi obtenu (reflet des fréquences de vibration des atomes) est spécifique de la nature chimique de l'échantillon excité, de son état structural, de son orientation par rapport au faisceau excitateur, de paramètres d'environnement tels que la température ou la pression, etc. La spectrométrie Raman peut être réalisée sous microscope et de ce fait sur des volumes limités au micromètre-cube. Effectuée point par point, elle conduit à l'imagerie Raman qui peut ainsi fournir une cartographie chimique, structurale, tridimensionnelle jusqu'à une résolution micrométrique. Les deux techniques de caractérisations utilisées, non-destructives, permettent ainsi de suivre en temps réel et pendant l'irradiation, l'altération du solide grâce à la spectrométrie Raman, et de caractériser les espèces radiolytiques en solution par voltampérométrie cyclique via une sonde électrochimique

Un modèle théorique des déchets

Certains laboratoires travaillent directement sur le combustible usagé. Mais ces expériences sont très contraignantes en raison de la radioactivité du maté-

riau. Le Laboratoire CEMHTI utilise pour sa part un modèle théorique du combustible pour déterminer par l'expérience les processus élémentaires régissant l'altération du déchet.

Lors de cette première campagne de mesures Raman *in situ*, les conditions ont été les suivantes : sur un échantillon de dioxyde d'uranium appauvri, le faisceau de particules α simule l'émission de rayons α par les radio-isotopes du combustible usagé. Les rayons β et γ ne sont par contre pas simulés car leur durée de vie est plus courte (10 000 ans). On étudie les interactions combustible/eau pure, et non pas eau naturelle (riche en électrolyte), afin de simplifier la simulation, en diminuant, au moins dans une première étape, le nombre de paramètres.

On peut faire varier l'énergie d'accélération des particules α (afin de faire varier la pénétration dans le matériau et l'eau), ainsi que leur flux (nombre de particules par unité de temps et ainsi se rapprocher au maximum de la radioactivité réelle du combustible usagé.

La formation de studtite

Au laboratoire, les chercheurs ont observé l'apparition et la croissance d'une couche d'altération (studtite : $UO_4 \cdot 4H_2O$) du solide UO_2 pendant et après l'irradiation. Une couche également composée de studtite apparaît aussi lorsqu'on met de l'eau oxygénée

au contact de l'échantillon. Dans l'avenir, les chercheurs du CEMHTI prévoient de développer des techniques de diffusion Raman résolues en temps réel. Couplées à des irradiations pulsées, elles donneront accès aux espèces transitoires créées lors de l'irradiation et ainsi à un champ de connaissances sur les phénomènes et les espèces radiolytiques transitoires, pour lesquels très peu de méthodes sont aujourd'hui opérationnelles.

Ces résultats constituent un premier pas dans le processus de compréhension de l'altération du combustible : ils attestent que la radiolyse de l'eau induite par le rayonnement α est à l'origine de la formation de cette couche de studtite. Restent à analyser *ex-situ* les échantillons grâce aux techniques d'imagerie Raman, afin de caractériser l'homogénéité de cette couche. Il conviendra également de corréler les résultats Raman obtenus dans des conditions variables de flux, et de fluence avec ceux relatifs à l'électrochimie afin de déterminer les processus majeurs qui contrôlent cette altération de la surface qui conduit à la dissolution de l'uranium dans l'eau pure. ■

Contact : Aurélien CANIZARES
aurelien.canizares@cnr-orleans.fr