



HAL
open science

Apport de l'étude de matériaux modèles $U_{1-x}Pu_xO_2$ à la compréhension des mécanismes d'altération des combustibles UO_x et MO_x en stockage géologique

Valentin Kerleguer

► To cite this version:

Valentin Kerleguer. Apport de l'étude de matériaux modèles $U_{1-x}Pu_xO_2$ à la compréhension des mécanismes d'altération des combustibles UO_x et MO_x en stockage géologique. Ingénierie de l'environnement. Université Paris sciences et lettres, 2020. Français. ⟨NNT : 2020UPSLM061⟩. ⟨tel-03191303⟩

HAL Id: tel-03191303

<https://pastel.hal.science/tel-03191303v1>

Submitted on 7 Apr 2021

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.



HAL Authorization



THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à MINES ParisTech

Apport de l'étude de matériaux modèles $U_{1-x}Pu_xO_2$ à la compréhension des mécanismes d'altération des combustibles UOx et MOx en stockage géologique

UOx and MOx fuels corrosion processes under geological disposal conditions through the study of $U_{1-x}Pu_xO_2$ model materials

Soutenue par

Valentin KERLEGUER

Le 21 septembre 2020

Ecole doctorale n° 398

**Géosciences, Ressources
Naturelles et Environnement**

Spécialité

**Hydrologie et hydrogéologie
quantitatives**

Composition du jury :

Nathalie, MONCOFFRE Directeur de Recherche, CNRS	<i>Présidente</i>
Nicolas, DACHEUX Professeur, Université de Montpellier	<i>Rapporteur</i>
Gilles, MONTAVON Directeur de Recherche, CNRS	<i>Rapporteur</i>
Enzo, CURTI Chercheur, PSI (CH)	<i>Examineur</i>
Christophe, JEGOU Ingénieur de Recherche, CEA	<i>Examineur</i>
Laurent, DE WINDT Directeur de Recherche, MINES ParisTech	<i>Directeur de thèse</i>
Christelle, MARTIN Ingénieur de Recherche, ANDRA	<i>Invitée</i>
Florent, TOCINO Ingénieur de Recherche, EDF	<i>Invité</i>

Remerciements

« C'est une bonne situation doctorant ? Vous savez, moi, je ne pense pas qu'il y ait de bonne ou de mauvaise situation. Si je devais résumer ma vie aujourd'hui, avec vous, je dirais que c'est d'abord des rencontres. Des gens qui m'ont tendu la main, peut-être à un moment où je ne pouvais pas, où j'étais seul chez moi. Et c'est assez curieux de se dire que les hasards, les rencontres, forment une destinée. Parce que quand on a le goût de la chose, quand on a le goût de la chose bien faite, le beau geste, parfois on ne trouve pas l'interlocuteur en face je dirais, le miroir qui vous aide à avancer. Alors ça n'est pas mon cas, comme je disais là, puisque moi au contraire, j'ai pu : et je dis merci à la vie, je lui dis merci, je chante la vie, je danse la vie... je ne suis qu'amour ! Et finalement, quand beaucoup de gens aujourd'hui me disent « Mais comment fais-tu pour avoir cette humanité ? », et bien je leur réponds très simplement, je leur dis que c'est ce goût de l'amour ce goût, donc, qui m'a poussé hier à entreprendre une thèse, mais demain qui sait ? Peut-être simplement à me mettre au service de la communauté, à faire le don, le don de soi... »

Cette citation d'un grand sage (Nexisis, *Astérix et Obélix : Mission Cléopâtre*) me semble tout à fait adaptée pour commencer avec les remerciements. En effet, cette belle aventure qu'a été la thèse n'a pas été uniquement la mienne, mais la nôtre. Rien n'aurait été possible sans vous tous qui, de près ou de loin, avez croisé ma route.

Je voudrais tout d'abord remercier l'ensemble du jury pour l'intérêt et le temps consacré pour juger ce travail de thèse, en particulier les deux rapporteurs, ainsi que pour les discussions pertinentes qui ont eu lieu durant la soutenance.

Je voudrais ensuite remercier Laurent De Windt et Christophe Jégou, mon directeur de thèse et mon encadrant, qui m'ont recruté et accompagné au cours de cette expérience. Je sais que ce n'était pas toujours facile de m'encadrer et je vous remercie d'avoir persisté jusqu'au bout ! J'ai énormément appris à vos côtés et j'ai grandement apprécié cette expérience de la thèse.

Je tiens à remercier Véronique Broudic, mon encadrante « officieuse », sans qui rien n'aurait été possible. Merci pour ce temps passé en manip, en relecture, en discussions... Merci également pour les légumes, qui m'ont permis de très bien manger (et les copains aussi !!). Merci pour tout, vraiment, et j'espère de tout cœur que nous ne perdrons pas contact.

Je tiens également à remercier particulièrement le L30, Caroline Marques, Nathalie Vaissières et il n'y a pas si longtemps Philippe Rigaux. Vous avez toujours été là pour moi, et j'ai adoré pousser la chansonnette et travailler dans la bonne humeur de ce laboratoire (merci à Divers-Divers pour les recettes ! Je vous enverrai quelques-unes de mes recettes également à ajouter au répertoire !).

Merci également à tout le LMPA pour votre accompagnement et votre soutien constant. Sandrine, Loick, Sarah, Magaly, Sylvain, Maxime, Julien, Manu, Bruno, Jean-Marc, Thierry. Ah, n'oublions pas notre « petit nouveau » Gauthier, sans qui je n'aurais jamais pu avoir mes analyses MEB, et avec qui je sais que le labo va s'éclater !

Merci à l'équipe de MINES ParisTech, à Fontainebleau, Véronique Lachasse et son soutien administratif précieux, et toute l'équipe HR pour le développement du code HYTEC.

Un grand merci à l'équipe du L3MR, du CEA Saclay, pour m'avoir accueilli plusieurs semaines afin de découper l'argilite, et merci à Romain Dagnélie qui m'a apporté (et continue de m'apporter) beaucoup d'informations lors de nos discussions!

Remerciements

Un grand merci également à L. Jolly et P. Berthou pour m'avoir accueilli une semaine dans une très bonne ambiance dans leur laboratoire au CEA Valduc afin de faire les analyses XPS.

Merci à tous les thésards et post-doc également (anciens ou actuels) : Trilce, Fabien, Sarah, Alexandre, Célia. Bon courage pour la suite Célia, je sais que tu arriveras au bout de cette aventure.

Presque dans la même catégorie, merci aux postdoc et CDDOD : Lola, Neila, Francois, Pierrick.

Bon... Maintenant, que dire du « hors boulot » ... J'ai eu la chance d'avoir une super expérience avec l'association AISTHER. De superbes visites scientifiques mais également des événements récréatifs. De nombreuses super-rencontres, certaines pour la vie.

Merci aux copains d'Avignon, en partie issus de l'AISTHER : Pierre-François, Maxence, Clément, David, Charly, Marin, Valentin, Lulu, Seb, Lola, François, Angel, David, Adrian (avec un accent), Lucas, Asmae, Joël, Julien, Ambre, Roman, Julie, Antonin et évidemment mon p'tit Yohann ! Merci pour toutes les soirées en villes, les repas ensemble, les dégustations de bières, de rhum, les jeux de sociétés, etc...

Je remercie également les copains de la confrérie de la petite poche, c'est dur d'être loin de vous, mais je sais qu'à chaque fois qu'on se retrouve, rien n'a changé !

Merci aux copains de Genas aussi (plutôt copains de Lyon maintenant d'ailleurs). Plus de weekend « Retour Avignon » maintenant, mais je vous attends pour le weekend « Retour à Bruxelles » !

Merci aux copains de césure/école également.

Allez, plus que deux paragraphes. Le premier, pour ma famille... Je remercie mes parents pour m'avoir toujours encouragé et m'avoir toujours aidé à réaliser mes objectifs. Je vous note le mot ici pour que vous n'oubliez pas : « Lixiviation ». Merci à mes frères également, restez comme vous êtes ! Je ne remerciais également jamais assez mes oncles, tantes, cousins, cousine : merci pour votre aide, votre bonne humeur et toutes les bonnes choses que vous apportez dans ma vie !

Finalement, merci à ma copine, Louise. Je ne sais pas si j'aurais eu la force de me supporter aussi longtemps ! Tu as su m'accompagner jusqu'au bout de la thèse, et même plus loin jusqu'en Belgique. Je sais que j'ai pu être (et que je peux être) difficile à vivre. Je ne te remerciais jamais assez d'être à mes côtés dans la vie, et je sais qu'ensemble on pourra tout affronter.

Pour finir, une autre citation : « Tempora mori, tempora mundis recorda » (*Roi Loth, Kaamelott, Livre III, L'assemblée des rois 2^{ème} partie*). Ça ne veut rien dire, mais c'est quand même classe de finir en latin.

Table des matières

Remerciements	3
Table des matières	5
Liste des figures.....	8
Liste des tableaux	13
Introduction générale.....	15
I. Contexte de l'étude	19
A. Généralités sur le cycle nucléaire français	19
1. L'amont du cycle.....	20
2. L'aval du cycle.....	20
3. L'alternative au cycle : le stockage direct du combustible irradié	20
B. Le concept du stockage géologique profond	21
1. Configuration et concept.....	21
2. L'argilite du Callovo-Oxfordien.....	21
C. Le combustible nucléaire.....	23
1. Le combustible avant irradiation.....	23
2. Le combustible après irradiation en réacteur	24
D. Les mécanismes d'altération de la matrice du combustible en conditions de stockage	27
1. Radiolyse de l'eau.....	27
2. La dissolution oxydante de la matrice UO_2	28
1. Effet de l'environnement sur la dissolution oxydante	29
2. Différences attendues pour l'altération du combustible MOx	33
II. Matériaux et Méthodes.....	35
A. Les matériaux étudiés	35
1. Les matériaux modèles $U_{1-x}Pu_xO_2$	35
2. Les matériaux d'environnement	44
B. Protocoles des expériences de lixiviation	47
1. Préparation du milieu d'étude et des matériaux d'environnement	48
2. Préparations des échantillons $U_{1-x}Pu_xO_2$	51
3. Protocole de lixiviation.....	52
4. Protocole de fin d'expérience	52
C. Les méthodes d'analyses et de caractérisations	54
1. Analyses des solutions et des gaz.....	54

2.	Les méthodes de caractérisation du solide	58
D.	Traitement des résultats	60
1.	Bilan massique et répartition des éléments.....	60
2.	Suivi de l'altération : méthode de la perte de masse normalisée.....	60
III.	Modélisation des processus hydrogéochimiques et du transport réactif.....	63
A.	Introduction aux codes de calcul CHESS et HYTEC.....	63
1.	Le code CHESS	63
2.	Le code HYTEC	66
B.	Données thermodynamiques et spéciation des éléments d'intérêts	67
1.	Ajouts à la base de données.....	67
2.	Spéciation de l'uranium.....	70
3.	Spéciation du plutonium	72
4.	Spéciation du fer	72
5.	Récapitulatif des phases sélectionnées et ajoutées dans la base de données	74
C.	Cinétiques intégrées au modèle.....	75
1.	Production radiolytique de H ₂ O ₂ et H ₂	75
2.	Décomposition de H ₂ O ₂	76
3.	Dissolution de la matrice U _{1-x} Pu _x O ₂	77
4.	Corrosion anoxique du fer.....	79
D.	Modélisation des protocoles de lixiviation	80
IV.	Influence de l'argilite du COx sur l'altération de UO ₂	83
A.	Introduction bibliographique sur le rôle de la roche hôte sur l'altération des combustibles UOx 83	
1.	Les argiles : Définitions, types et structures.....	83
2.	Propriétés d'adsorptions des argiles	85
3.	Interaction de l'argile avec H ₂ O ₂	88
4.	Conclusion	90
B.	Etude de l'intégration de l'argilite dans les expériences d'altération du combustible.....	91
1.	Sélection de la morphologie de l'argilite pour son intégration dans les expériences d'altérations	92
2.	Equilibration de l'eau synthétique du COx avec l'argilite	93
3.	Evaluation de l'uranium présent naturellement dans l'argilite	95
4.	Etude de la sorption/désorption de l'uranium sur/de l'argilite du COx	97
5.	Etude du comportement de H ₂ O ₂ en présence de l'argilite du COx	100

C.	Etude de l'effet de l'argilite du COx sur la dissolution des combustibles UOx : lixiviations de matériaux modèles en présence d'argilite du COx	102
1.	Etude de l'effet de l'argilite du COx sur l'altération de la matrice UO ₂ dans les conditions de stockage géologique profond	102
2.	Etude de l'effet de l'argilite du COx sur la dissolution d'une couche oxydée	115
D.	Conclusion sur l'altération de UO ₂ en présence d'argilite du COx	122
V.	Etude de l'altération d'un MOx homogène en conditions environnementales	125
A.	Etude des mécanismes et cinétiques de dissolution des amas enrichis en plutonium	125
1.	Analyses en solution	125
2.	Caractérisations de surface	128
3.	Modélisation et discussion	132
4.	Effet de la répartition du plutonium sur la dissolution oxydante : comparaison entre les MOx homogène et hétérogène	135
5.	Conclusion sur l'altération en eau carbonatée	136
B.	Etude de l'effet de l'environnement du stockage sur l'altération des amas enrichis en plutonium	137
1.	Effet de l'eau du COx synthétique sur l'altération des amas enrichis en plutonium	137
2.	Effet du fer métal sur l'altération des amas enrichis en plutonium	143
C.	Conclusion sur l'altération des amas enrichis en Pu	168
VI.	Conclusions et perspectives	171
A.	Etudes sur UO ₂ dopé à faible teneur en plutonium en présence d'argilite	171
B.	Etudes sur le combustible MOx homogène	173
C.	Conséquences pour le comportement des combustibles en stockage	175
D.	Perspectives	175
	Références bibliographiques	179
	Annexes	189
A.	Etude de l'effet de H ₂ sur l'altération du MOx MIMAS	189
B.	Caractérisations de la surface d'une pastille UO ₂ 10 000 ans altérée en eau du COx en présence d'argilite du COx	191
C.	Exemple de fichier d'entrée CHESS de la dissolution oxydante du MOx homogène en eau carbonatée	193
D.	Exemple de fichier d'entrée HYTEC de l'altération du MOx homogène en présence de fer ..	195

Liste des figures

Figure I-1 : Schéma du cycle nucléaire français ©Orano.	19
Figure I-2 : Evolution de la puissance résiduelle des combustibles UOx et MOx en fonction du temps [3].	21
Figure I-3 : Coupe géologique du site du laboratoire de Meuse / Haute-Marne [2]	22
Figure I-4: A gauche : Image MEB d'un combustible UO ₂ . A droite, microstructure d'un MOx MIMAS par microsonde électronique [7].	24
Figure I-5 : Schéma en coupe longitudinale d'un tronçon de combustible irradié	26
Figure I-6 : Schémas des trois étapes du relâchement des radionucléides d'un combustible irradié dans l'eau en conditions oxydantes [10]	26
Figure I-7 : Schéma de l'altération de combustible irradié et des mécanismes contrôlant la concentration des radioéléments en solution dans l'environnement proche du combustible incluant l'eau porale, le conteneur de stockage corrodé et la roche hôte [11].	27
Figure I-8 : Evolution des activités α et β en fonction du temps pour un combustible UOx à 55 GWj.t ⁻¹ [14].	28
Figure I-9 : Mécanisme général de la dissolution oxydante du combustible [14]	29
Figure I-10 : Mécanismes d'altération de la matrice UO ₂ en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer [31].	30
Figure I-11 : Mécanismes d'altération du combustible irradié en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer [31].	31
Figure I-12 : Mécanismes d'inhibition de la dissolution oxydante par H ₂ [35]	32
Figure II-1 : Schéma des différences étapes de fabrication des pastilles de UO ₂ dopées en Pu et en Sr [53].	36
Figure II-2 : Organigramme du procédé de fabrication du combustible MOx MIMAS [7].	37
Figure II-3 : Organigramme du procédé de fabrication du combustible MOx COCA [54].	38
Figure II-4 : Analyse par microsonde électronique de la répartition en plutonium pour les échantillons a) UO ₂ dopé Pu b) MOx MIMAS c) MOx COCA. % mass. Pu dans l'oxyde U _{1-x} Pu _x O ₂	39
Figure II-5 : Analyses de U, Pu et O par microsonde électronique d'une pastille de MOx COCA sur deux profils avec un pas de 35 μ m.	41
Figure II-6 : Comparaison de la T2g du MOx COCA avec les données de Elorrieta et al. [55] sur l'évolution de la T2g en fonction de la teneur en plutonium dans les matériaux U _{1-x} Pu _x O ₂	41
Figure II-7 : Activités alpha des matériaux étudiés par rapport aux activités alpha de différents combustibles irradiés au cours du temps.	43
Figure II-8 : Photos des différents éléments constitutif du réacteur de lixiviation.	47
Figure II-9 : Schéma général du déroulement d'une expérience de lixiviation.	47
Figure II-10 : Installation du porte-argilite sur les cannes plongeantes avant la fermeture du réacteur de lixiviation.	50
Figure II-11 : Relâchements en uranium lors des pré-lixiviations en eau carbonatée (NaHCO ₃ = 10 ⁻³ mol.L ⁻¹) des pastilles de combustibles MOx homogène (à gauche), UO ₂ dopées Pu 50 et 10 000 ans (à droite).	51
Figure I-12: Schéma général représentant le protocole de fin d'expérience de lixiviation	53
Figure III-1 : Diagrammes de phases de l'uranium en fonction du potentiel Redox (Eh) : a) en eau carbonatée ([NaHCO ₃] = 10 ⁻² mol.L ⁻¹) à pH 9,4 b) en eau du COx à pH 8 sans complexe ternaire Ca-UO ₂ -CO ₃ c) en eau du COx à pH 8 avec les complexes ternaires Ca-UO ₂ -CO ₃	71
Figure III-2 : Diagrammes de phases du plutonium en fonction du potentiel Redox (Eh) : a) en eau carbonatée ([NaHCO ₃] = 10 ⁻² mol.L ⁻¹) à pH 9,4 b) en eau du COx à pH 8	72
Figure III-3 : Diagramme de Pourbaix simplifié du fer dans l'eau du COx (tot Fe = 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹)	73

Figure III-4 : Maillage des simulations HYTEC.....	80
Figure IV-1 : Schématisation des couches tétraédrique T (a) et octaédrique O (b) des feuillets des argiles.	84
Figure IV-2 : Différents agencements de feuillets argileux interstratifiés illite et smectite [89]	85
Figure IV-3 : Sites d'adsorption présents à la surface de minéraux argileux présentant une charge structurale.	86
Figure IV-4 : Schéma présentant l'ensemble des mécanismes de sorption des actinides sur les argiles [90]	87
Figure IV-5 : Evolution de la concentration en solution de H ₂ O ₂ en fonction du temps à différents rapports m/V en montmorillonite [92] : a) Montmorillonite non traitée b) Montmorillonite traitée avec H ₂ O ₂ c) Montmorillonite purifiée.	89
Figure IV-6 : Schéma des sources d'uranium : seul l'uranium provenant des pastilles d'UO ₂ doit être comptabilisé dans le bilan des relâchements.	91
Figure IV-7 : Photos de la carotte d'argilite dans son emballage initial et lors de la découpe en boîte à gants sous gaz inerte (L3MR).	92
Figure IV-8 : Photos du « porte-argilite » en titane développé lors de cette thèse afin de contraindre mécaniquement l'argilite.	93
Figure IV-9 : Evolution de la composition de l'eau du COx synthétique en contact avec une pastille d'argilite du COx au cours du temps. Les traits continus représentent les valeurs théoriques des concentrations dans l'eau du COx synthétique à 25 °C [5].	94
Figure IV-10 : Photo du dégagement de CO ₂ lors de l'acidification d'une pastille d'argilite.	95
Figure IV-11 : Uranium naturel récupéré lors des expériences d'acidification d'argilite non lixiviée. .	96
Figure IV-12 : a) Evolution de la concentration d'uranium au cours du temps en présence d'eau du COx et d'argilite du COx. b) Concentration brute, filtrée, ultra-filtrée et acidifiée une nuit.	97
Figure IV-13 : Répartition de l'uranium récupéré pendant l'expérience de sorption/désorption : à gauche, répartition et bilan global ; à droite, répartition et bilan de l'uranium sorbé.....	98
Figure IV-14 : Masse d'uranium retrouvée sur l'argilite en fonction de la quantité de CaCO ₃ dissoute par l'ajout de HNO ₃ lors de l'expérience préliminaire de sorption/désorption de l'uranium sur l'argilite du COx.	99
Figure IV-15 : Evolution de [H ₂ O ₂]/[H ₂ O ₂] ₀ au cours du temps selon l'environnement.	100
Figure IV-16 : Evolution des concentrations chimiques de l'eau du COx au cours des expériences de lixiviation de UO ₂ 10 000 ans et UO ₂ 50 ans en présence d'argilite du COx. Les traits continus représentent les valeurs théoriques des concentrations dans l'eau du COx synthétique à 25°C [5].	103
Figure IV-17 : Comparaison des teneurs en uranium obtenues lors des expériences réalisées au cours de cette thèse avec argilite et la thèse de Mélina Odorowski (sans argilite) [20].	105
Figure IV-18 : Concentrations de l'uranium en solution brute, filtrée et ultra-filtrée lors du prélèvement de fin d'expérience et concentration de l'uranium dans le reste du lixiviat après acidification à 1 mol.L ⁻¹ de HNO ₃ pendant une nuit. A gauche, expérience UO ₂ 10 000 ans, à droite expérience UO ₂ 50 ans.	105
Figure IV-19 : Répartition de l'uranium lors de l'expérience de lixiviation du lot UO ₂ 10 000 ans en présence d'eau du COx et d'argilite du COx.....	107
Figure IV-20 : Répartition de l'uranium lors de l'expérience de lixiviation du lot UO ₂ 50 ans en présence d'eau du COx et d'argilite du COx.	107
Figure IV-21: Masse d'uranium retrouvée sur l'argilite en fonction de la quantité de CaCO ₃ dissoute par l'ajout de HNO ₃ lors de l'expérience de lixiviation en présence d'argilite de pastilles : a) UO ₂ 10 000 ans b) UO ₂ 50 ans.....	108
Figure IV-22 : Image MEB et spectre EDS obtenus à la surface d'une pastille d'UO ₂ 50 ans lixiviée en eau du COx en présence d'argilite du COx. Les caractérisations obtenues pour UO ₂ 10 000 ans sont identiques et sont présentées en annexe C.	109

Figure IV-23: Spectres Raman obtenus à la surface d'une pastille de UO ₂ 50 ans après un an d'altération en eau du COx en présence d'une pastille d'argilite du COx. Les caractérisations obtenues pour UO ₂ 10 000 ans sont identiques et sont présentées en annexe C.....	110
Figure IV-24 : Evolution des concentrations de l'eau du COx au cours de l'expérience de lixiviation de UO ₂ 50 ans oxydé en présence d'argilite du COx. Les traits continus représentent les valeurs théoriques des concentrations dans l'eau du COx synthétique à 25°C [5].	115
Figure IV-25 : A gauche, concentration de l'uranium au cours du temps lors de l'expérience de lixiviation d'UO ₂ 50 ans oxydé en présence d'eau du COx et d'argilite du COx, en comparaison avec l'expérience sans argilite du COx [20]. A droite, concentrations brute, filtrée et ultra-filtrée du dernier prélèvement, et concentration après une nuit d'acidification du reste de lixiviat.....	116
Figure IV-26 : Répartition de l'uranium lors de l'expérience de lixiviation d'UO ₂ 50 ans oxydé en présence d'eau du COx et d'argilite du COx.....	117
Figure IV-27 : Masse d'uranium retrouvée sur l'argilite en fonction de la quantité de CaCO ₃ dissoute par l'ajout de HNO ₃ lors de l'expérience de lixiviation de pastilles UO ₂ 50 ans oxydées en présence d'argilite.....	118
Figure IV-28 : Image MEB et spectre EDS obtenus à la surface une pastille d'UO ₂ 50 ans oxydée en eau du COx en présence d'argilite du COx.	119
Figure IV-29 : Spectres Raman obtenus à la surface d'une pastille d'UO ₂ 50 ans oxydée lixiviée en eau du COx en présence d'argilite du COx.	120
Figure V-1 : Concentrations de U et Pu au cours de l'expérience de lixiviation de pastilles de MOx homogène en eau carbonatée ([NaHCO ₃] = 10 ⁻² mol.L ⁻¹) en atmosphère désaérée PO ₂ ~5 ppm.	127
Figure V-2 : Répartition de l'uranium et du plutonium entre les fractions soluble, colloïdale et sorbée ou précipitée sur les surfaces en TiO ₂ à la fin de l'expérience de lixiviation du MOx homogène en eau carbonatée ([NaHCO ₃] = 10 ⁻² mol.L ⁻¹) en atmosphère désaérée.....	127
Figure V-3 : Diagrammes de phases de l'uranium et du plutonium en eau carbonatée (act(NaHCO ₃) = 10 ⁻² mol.L ⁻¹) à pH 9,3 et à 25°C réalisés avec le code CHESS et la base de données «ThermoChimie» de l'ANDRA. Comparaison des données obtenues lors de l'altération du MOx homogène (rouge) et hétérogène (bleu).	127
Figure V-4 : Observations MEB de la surface du MOx homogène après un an de lixiviation en eau carbonatée ([NaHCO ₃] = 10 ⁻² mol.L ⁻¹) ; à droite, un des rares cratères de dissolution observés.....	128
Figure V-5 : A gauche, observation MEB de la surface du MOx hétérogène (MIMAS) après un an de lixiviation en eau carbonatée ([NaHCO ₃] = 10 ⁻² mol.L ⁻¹) ; à droite, cartographie élémentaire de la même zone par WDS (U = vert et Pu = rouge). Des cratères de dissolution sont visibles et correspondent aux zones à faibles teneurs en plutonium.	128
Figure V-6: Schématisation de deux mécanismes envisagés pour expliquer l'observation d'une teneur en plutonium (Pu/(U+Pu)) de 39%mass., contre 27 %mass. initialement. Notons que seul l'uranium et le plutonium sont considérés.	129
Figure V-7 : Spectre Raman typique à la surface du MOx homogène avant et après un an de lixiviation en eau carbonatée ([NaHCO ₃] = 10 ⁻² mol.L ⁻¹).	131
Figure V-8 : Modélisation CHESS de l'altération à long terme du combustible MOx homogène en eau carbonatée. Modèle A : $kUox = 8,8.10^{-4} \text{ L.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et $k^{dism} = 1,1.10^{-1} \text{ L.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Modèle B : $kUox = 1,4.10^{-2} \text{ L.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et $k^{dism} = 1,7 \text{ L.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	134
Figure V-9 : Comparaison des pertes de masses normalisées d'U et des concentrations de H ₂ O ₂ lors des expériences d'altération du MOx homogène et du MOx hétérogène dans l'eau carbonatée.	135
Figure V-10 : Suivis de la concentration d'uranium au cours du temps au cours des expériences de lixiviation d'un MOx homogène en présence d'eau du COx synthétique (Ar-CO ₂ 3000 ppm) et comparaison avec l'expérience en eau carbonatée.....	138

Figure V-11 : Répartition de l'uranium relâché au cours de l'expérience de lixiviation du MOx homogène en eau du COx en atmosphère désaérée.....	138
Figure V-12 : Observations MEB et EDS d'une pastille de MOx homogène altérée un an en eau du COx en atmosphère désaérée.	140
Figure V-13 : Spectres Raman obtenus sur un MOx homogène non altéré et un MOx homogène altéré 1 an en eau synthétique du COx en atmosphère désaérée.	140
Figure V-14 : Suivi des concentrations en Ca, Si, Sr et Fe au cours de l'expérience de lixiviation d'un MOx homogène en eau du COx synthétique et en présence de fer métal en atmosphère désaérée.	144
Figure V-15 : Suivi de la concentration d'uranium en solution au cours du temps de l'ensemble des expériences de lixiviation du MOx homogène en atmosphère désaérée.....	144
Figure V-16 : Répartition de l'uranium entre les fractions soluble, colloïdale, sorbée/précipitée sur les surfaces de TiO ₂ ou sorbée/coprécipitée sur la lame de fer.	146
Figure V-17 : Observations MEB de la surface du MOx homogène après un an de lixiviation en eau du COx synthétique en présence de fer métal en atmosphère désaérée.....	147
Figure V-18 : Observations MEB et spectre EDS obtenues sur la pastille de MOx homogène après un an de lixiviation en eau du COx synthétique en présence de fer métal en atmosphère désaérée.	148
Figure V-19 : Spectre Raman de la magnétite obtenu expérimentalement (rouge) et référence RRUFF - R060191 (en vert).	149
Figure V-20 : Evolution du spectre Raman de la magnétite en fonction de la puissance du laser. Spectre de référence de la magnétite issue de RRUFF - 060191, spectre de référence de l'hématite issue de RRUFF – 040024.	149
Figure V-21 : Observations MEB de la surface de la lame de fer après un an de lixiviation des pastilles de MOx homogène en eau du COx synthétique en atmosphère désaérée.	150
Figure V-22 : Observation MEB et spectres EDS obtenus sur la surface de la lame de fer après un an de lixiviation des pastilles de MOx homogène en eau du COx synthétique en atmosphère désaérée... ..	150
Figure V-23 : Spectres Raman de la chukanovite (gauche) et de l'Aragonite (droite). En rouge, les spectres obtenus expérimentalement, en vert les spectres de références ([119], RUFF - R080142).	151
Figure V-24 : Evolution du spectre Raman de la chukanovite en fonction de la puissance du laser. Spectre référence de la chukanovite issu de Saheb et al. [119], spectre de référence de l'hématite issu de RRUFF – 040024, spectre référence de la maghémite issu de Sousa et al. [120].	151
Figure V-25 : Observation MEB et cartographies élémentaires à la surface de la lame de fer après un an de lixiviation des pastilles de MOx homogène en eau synthétique du COx en atmosphère désaérée : a) Image MEB b) Fer c) Calcium d) Soufre, magnésium, chlore et silicium.....	152
Figure V-26 : Modélisation HYTEC de l'altération du MOx homogène en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer métal à 400 jours en atmosphère désaérée. Le maillage HYTEC est redonné par souci de clarté, r et h étant le rayon et la hauteur du réacteur de lixiviation, respectivement. ...	154
Figure V-27 : Superposition des diagrammes potentiel/pH du système fer - eau - carbonate incluant la sidérite ou la chukanovite à 25°C avec une activité en ions carbonate de 0,1 [127]. Les équilibres engageants la chukanovite sont représentés en pointillés.....	155
Figure V-28 : Modélisation HYTEC de l'altération du MOx homogène en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer métal à 400 jours en atmosphère désaérée avec une production radiolytique maximale sans dismutation de H ₂ O ₂	156
Figure V-29 : Précipitation de la magnétite et/ou de la goethite selon le pH et la production de H ₂ O ₂ radiolytique selon les modèles décrits dans le Tableau V-4.	158
Figure V-30 : Diagramme de Pourbaix du fer pour une concentration totale en fer de 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ à 25°C en eau du COx tracé avec le logiciel CHESS et la base de données Thermochimie.	159

Figure V-31 : Comparaison des concentrations d'uranium en solution obtenues expérimentalement et par la modélisation HYTEC.	161
Figure V-32 : Modélisation HYTEC de l'altération du MOx homogène en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer à 400 jours en atmosphère désaérée: étude de sensibilité sur la constante cinétique de dissolution de la matrice en milieu réducteur et sur la constante de dismutation de H ₂ O ₂	162
Figure V-33 : Diagramme de solubilité du plutonium dans l'eau du COx synthétique à pH 8 tracé avec CHESS et la base de données ThermoChimie. Le point rouge représente la concentration du plutonium dans l'expérience en eau du COx sans fer. Les points bleus représentent la concentration du plutonium dans l'expérience en eau du COx en présence de fer avec le Eh expérimentale de -0,1 V, avec le Eh calculé de -0,3 V, et avec le Eh calculé de -0,3 V en bloquant la réduction du plutonium IV en plutonium III.	163
Figure V-34 : Modélisation HYTEC de l'altération du MOx homogène en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer métal à 400 jours en atmosphère désaérée : étude de sensibilité sur la solubilité de Pu(OH) ₃	165
Figure V-35 : Comparaison des concentrations du plutonium en solution obtenues expérimentalement et par la modélisation HYTEC (L.Q. = Limite de Quantification).....	166
Figure V-36 : Schéma présentant les mécanismes couplés de dissolution du MOx homogène en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer métal.....	166
Figure V-37 : Comparaison des concentrations d'uranium lors des altérations du MOx homogène et du MOx hétérogène dans trois environnements différents en atmosphère désaérée : eau carbonatée, eau du COx synthétique et eau du COx synthétique + fer métal.....	168
Figure VI-1 : Schéma présentant les mécanismes couplés de dissolution du MOx homogène en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer métal.....	174
Figure 1 : Suivie de la concentration en uranium au cours du temps. Comparaison entre les expériences d'altération en eau carbonatée d'un MOx hétérogène (MIMAS) avec et sans H ₂	189
Figure 2 : Répartition de l'uranium et du plutonium lors de l'expérience de lixiviation de MOx hétérogène (MIMAS) en eau carbonatée (10 ⁻² mol.L ⁻¹) avec 3 bars d'un mélange Ar/H ₂ 30%.	190
Figure 3 : Image MEB et spectre EDS obtenus à la surface des pastilles d'UO ₂ 10 000 ans lixiviée en eau du COx en présence d'argilite du COx.	191
Figure 4 : Spectres raman obtenus à la surface d'une pastille d'UO ₂ 10 000 ans lixiviée en eau du COx en présence d'argilite du COx.	192

Liste des tableaux

Tableau 0-1 : Tableau récapitulatif de la matrice expérimentale mise en œuvre depuis 15 ans au CEA dans le cadre du projet PRECCI puis COSTO.....	16
Tableau 0-2 : Tableau récapitulatif de la matrice expérimentale mise en œuvre depuis 15 ans au CEA dans le cadre du projet PRECCI puis COSTO et intégrant les essais menés dans cette thèse.	17
Tableau I-1 : Composition minéralogique de la couche d'argilite du COx (%mass.) [2]	23
Tableau I-2 : Compositions massique (mg.L ⁻¹), valeurs de pH et pressions partielles de CO ₂ de l'eau du COx modélisées à différentes températures par le BRGM.	23
Tableau I-3 : Composition (%mass.) du combustible UOx irradié en REP 900 MW à différents taux de combustion (après 3 ans de refroidissement) [8].	25
Tableau I-4 : Distributions massiques des principaux groupes d'éléments dans les combustibles UOx et MOx irradiés à 60 GWj.t ⁻¹ après 50 ans de refroidissement [9].....	25
Tableau I-5 : Rendements radiolytiques des principales espèces radicalaires et moléculaires générées lors de la radiolyse de l'eau pure à pH 7 et 25°C selon le type de rayonnement [12].....	28
Tableau II-1 : Caractéristiques des pastilles U _{1-x} Pu _x O ₂ utilisées dans les expériences	39
Tableau II-2 : Répartition du PuO ₂ dans le MOx MIMAS, déterminé par microsonde, issue de la thèse de A. Bouloré [56].....	40
Tableau II-3 : Compositions isotopiques massiques dans le métal (sans O ₂) des différents matériaux modèles lors de leurs fabrications.	43
Tableau II-4 : Compositions isotopiques massiques dans le métal (sans O ₂) des différents matériaux modèles recalculées avec CALDERA en 2016.	43
Tableau II-5 : Débits de doses alpha, bêta et gamma calculés à différentes distances de la surface pour chacun des matériaux	44
Tableau II-6 : Compositions massiques des minéraux majeurs de 3 lots d'argilite du COx [66,68].....	46
Tableau II-7 : Composition attendue de l'eau du COx synthétique du COx à 25 et 50°C préparé selon le protocole BRGM-ANDRA de 2008.	48
Tableau II-8: Masse des réactifs utilisés dans la préparation de 1 L d'eau synthétique du COx (protocole du BRGM-ANDRA de 2008)	49
Tableau III-1 : Energies libres standards de formation des espèces considérées [74].....	68
Tableau III-2 : Phases ajoutées afin de représenter les matériaux modèles U _{1-x} Pu _x O ₂ et leurs équations de formation.....	68
Tableau III-3 : Réactions et constantes thermodynamiques associées aux minéraux considérés en modélisation géochimique.	74
Tableau III-4 : Activités et débits de doses α des matériaux considérés dans l'étude.....	75
Tableau III-5 : Constantes de production radiolytique de H ₂ O ₂ et de H ₂ calculées pour les matériaux considérés dans l'étude.....	76
Tableau IV-1 : Classification des argiles et exemples pour chaque familles [89]. En gras, les argiles d'intérêt pour cette étude.....	84
Tableau IV-2 : Evaluation du protocole de désorption de l'argilite : essais sur pastilles d'argilite non lixiviées	96
Tableau IV-3: Bilan massique de l'uranium en fin d'expérience de sorption/désorption sur/de l'argilite du COx.	98
Tableau IV-4 : Nombre de moles de H ₂ produites expérimentalement et théoriquement lors des expériences de lixiviation de pastilles d'UO ₂ 10 000 ans et UO ₂ 50 ans.	104
Tableau IV-5 : Bilan de l'uranium relâché lors de l'expérience d'altération d'UO ₂ 10 000 ans en eau du COx en présence d'argilite du COx.	106

Tableau IV-6 : Bilan de l'uranium relâché lors de l'expérience d'altération d'UO ₂ 50 ans en eau du COx en présence d'argilite du COx.	106
Tableau IV-7 : Résultats des analyses élémentaires obtenues avec 35 spectres sur 3 zones d'analyses.	109
Tableau IV-8 : Bilan de l'uranium relâché lors de l'expérience d'altération d'UO ₂ 50 ans oxydé en eau du COx en présence d'argilite du COx.....	117
Tableau IV-9 : Résultats des analyses élémentaires obtenues avec 80 spectres sur 3 zones d'analyses.	119
Tableau IV-10 : Récapitulatif des valeurs de coefficient de sorption de l'uranium	122
Tableau V-1 : Composition massique en uranium et en plutonium déterminée par WDS à la surface d'une pastille de MOx homogène lixiviée pendant un an en eau carbonatée.	129
Tableau V-2 : Constantes cinétiques utilisées dans les modèles géochimique CHESS d'altération du combustible MOx homogène en eau carbonatée.....	134
Tableau V-3 : Teneurs en % massique en Si, Ca, U et Pu déterminées par EDS à la surface d'une pastille de MOx homogène lixiviée pendant un an en eau synthétique du COx en atmosphère désaérée. ..	141
Tableau V-4 : Caractéristiques et résultats des différents tests de sensibilité HYTEC visant à étudier l'effet du pH et de la production radiolytique de H ₂ O ₂ sur la précipitation des phases de fer.	157
Tableau V-5 : Bilan de l'uranium relâché par le MOx après 400 jours.....	161
Tableau V-6 : Calculs HYTEC de la concentration en solution en fonction de la constante de formation de Pu(OH) ₃ d'une part, et de l'inhibition de la réduction de Pu(IV) en Pu(III) d'autre part.....	164
Tableau VI-1 : Récapitulatif des principaux résultats concernant le comportement de UO ₂ dopé en émetteurs alpha en conditions environnementales	172
Tableau VI-2 : Récapitulatif des principaux résultats concernant le comportement du combustible MOx homogène (U _{0.73} Pu _{0.27} O ₂) en conditions environnementales	173
Tableau 1 : Résultats des analyses élémentaires obtenues avec 48 spectres sur 3 zones d'analyses.	191

Introduction générale

En France, près de 72 % de l'électricité est produite par le biais de l'énergie nucléaire au moyen des Réacteurs à Eau Pressurisée, dits REP. Ces réacteurs fonctionnent avec du combustible constitué de dioxyde d'uranium UO_2 . Après son passage en réacteur, ce combustible irradié (UOx) a subi de nombreuses transformations physico-chimiques. Ainsi, bien qu'il soit toujours composé majoritairement de UO_2 (95% massique), il contient également des produits de fission (3,5% mass.), du plutonium (1% mass.) et des actinides mineurs (0,8% mass.). Aujourd'hui, le choix de référence de la France est de recycler le combustible irradié afin de récupérer l'uranium et le plutonium qui permettent de faire un nouveau combustible appelé MOx (Mélange d'Oxydes), les produits de fissions et actinides mineurs étant, quant à eux, confinés dans une matrice vitreuse destinée au stockage géologique profond.

Un second choix possible est la voie du stockage direct. Le combustible n'est alors pas recyclé et est considéré comme un déchet. Il est alors directement destiné au stockage géologique profond. Cette option est étudiée en France dans le cadre du Plan National de Gestion des Matières et Déchets Radioactifs (PNGMDR) afin de s'assurer que le site de stockage retenu par l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA) soit également compatible avec le combustible irradié, qu'il s'agisse des combustibles UOx ou MOx.

Le site de stockage sélectionné est une couche de roche argileuse indurée (argilite) âgée de 155 millions d'années, le Callovo-Oxfordien (COx), située entre 400 et 600 mètres de profondeur. Le concept de stockage qui découle de celui étudié pour les déchets vitrifiés HA [134] repose sur un conteneur de stockage dans lequel serait disposé le combustible irradié avant d'être enfoui dans des alvéoles de stockage horizontaux creusés dans la roche hôte.

Le conteneur de stockage doit notamment protéger les combustibles d'une arrivée de l'eau porale de la roche hôte (appelée eau du Cox) pendant une phase dite thermique qui dure plusieurs centaines d'années.

L'altération du combustible en contact avec l'eau conduit à un relâchement des radionucléides dans l'environnement. Afin de quantifier ces relâchements, et ainsi valider la sûreté du concept de stockage géologique profond, il est nécessaire d'étudier les mécanismes et cinétiques d'altération des combustibles UOx et MOx dans les conditions physico-chimiques du stockage.

Pour les combustibles UOx , un consensus international existe sur les mécanismes d'altération. Cependant, ces mécanismes généraux doivent être étudiés afin d'intégrer les spécificités du site français. Pour les combustibles MOx et en particulier le MOx MIMAS (le MOx utilisé en France) qui présente une microstructure hétérogène, les études sont beaucoup moins nombreuses et doivent aussi prendre en compte l'environnement du stockage français. Pour ce faire, depuis 15 ans environ une démarche expérimentale de complexification pas à pas a été mise en place au CEA dans le cadre du projet COSTO (COLis en STOcage), démarche articulée autour de deux axes : le combustible et l'environnement du stockage.

A l'heure actuelle, il n'existe pas de combustible irradié suffisamment vieux pour rendre compte des conditions d'irradiation alpha attendues en situation de stockage géologique profond. Ainsi, il est nécessaire de faire appel à des matériaux modèles en complément du combustible irradié. Trois matériaux modèles principalement émetteurs alpha ont été utilisés lors des études précédentes :

- Des pastilles d'UO₂ dopées avec une activité alpha correspondant à un combustible UOx 47 GWj. t_{MLI}⁻¹ après 50 ans de refroidissement,
- Des pastilles d'UO₂ dopées avec une activité alpha correspondant à un combustible UOx 47 GWj. t_{MLI}⁻¹ après 10 000 ans de refroidissement,
- Des pastilles de MOx MIMAS non irradié en réacteur avec 7% massique en plutonium.

Ainsi, ces trois matériaux permettent d'étudier spécifiquement l'effet de l'activité alpha sur la dissolution de la matrice UO₂, mais également de la microstructure hétérogène du combustible MOx.

Ces matériaux ont été lixiviés jusqu'à présent dans trois environnements de complexité croissante afin de se rapprocher des conditions du stockage, à savoir l'eau carbonatée, l'eau du COx et l'eau du COx en présence de fer. Un récapitulatif de la matrice expérimentale déjà réalisée au CEA est présenté dans le Tableau 0-1.

Tableau 0-1 : Tableau récapitulatif de la matrice expérimentale mise en œuvre depuis 15 ans au CEA dans le cadre du projet PRECCI puis COSTO.

Séquence	Eau carbonatée	Eau du COx	Eau du COx + Lame de fer
UO ₂ 10 000 ans	Etudes antérieures		
UO ₂ 50 ans			
MOx hétérogène			

Ces trois environnements ont permis l'étude de :

- La cinétique de la dissolution oxydante de la matrice UO₂ sous radiolyse alpha. En effet, les ions carbonate sont de bons complexants de l'uranium VI, permettant de limiter la précipitation de phases secondaires ; les essais en eaux carbonatées permettent ainsi d'accéder aux constantes cinétiques de dissolution.
- L'effet de la composition chimique de l'eau du site de stockage.
- L'effet du conteneur en acier non allié, assimilé au fer métal et des produits de corrosion.

A la suite de ces études, il a été démontré que l'influence de l'environnement était la même pour les différents matériaux étudiés, avec une diminution des relâchements en uranium de deux ordres de grandeur en eau du COx, diminution accentuée en présence de fer. Concernant les MOx Mimas, un effet de la microstructure a pu être observé lors de l'altération du MOx hétérogène en eau carbonatée, avec une dissolution préférentielle des zones faiblement enrichies en plutonium.

En parallèle des études expérimentales, un travail de modélisation géochimique et de transport réactif a également été initié avec les codes CHESS-HYTEC afin de rendre compte des mécanismes mis en jeu. L'objectif était de valider un modèle sur les expériences pour, à terme, permettre de définir un modèle plus global d'altération des combustibles UOx et MOx en situation de stockage géologique profond.

Cette thèse qui vise à compléter les connaissances sur l'altération des deux types de combustibles français UOx et MOx s'articule selon deux axes afin d' :

- évaluer l'effet de la roche hôte du site de stockage - l'argilite du COx - sur l'altération des matériaux modèles de la matrice UOx (des pastilles frittées de UO₂ dopé en plutonium simulant les activités alpha d'un combustible UOx47 après 50 ans ou 10 000 ans de décroissance radioactive),

- étudier le comportement des amas riches en Pu, spécifiques des combustibles Mox Mimas. Pour ce faire, l'altération d'un combustible MOx homogène, non irradié en réacteur, à 24 % massique en plutonium est étudiée dans les environnements déjà décrits pour les UOx, à savoir : en eau carbonatée, en eau du COx et en eau du COx en présence de fer.

La matrice expérimentale complétée avec les essais menés dans cette étude est résumée dans le tableau suivant :

Tableau 0-2 : Tableau récapitulatif de la matrice expérimentale mise en œuvre depuis 15 ans au CEA dans le cadre du projet PRECCI puis COSTO et intégrant les essais menés dans cette thèse.

Séquence	Eau carbonatée	Eau du COx	Eau du COx + Lame de fer	Eau du COx + Argilite du COx
UO ₂ 10 000 ans	Etudes précédentes			Cette étude
UO ₂ 50 ans				
MOx hétérogène	Cette étude			X
MOx homogène				

La méthodologie expérimentale est similaire pour ces deux volets d'étude, avec la mise en œuvre d'expériences de lixiviation en mode statique et en atmosphère désaérée. L'altération est suivie par des analyses régulières de la solution et des caractérisations de surface des matériaux lixiviés sont également mises en place en fin d'expérience.

En parallèle des expériences, la modélisation géochimique et de transport réactif est poursuivie à l'aide des codes CHESSE et HYTEC respectivement. L'objectif de ces modèles ; couplant cinétiques, équilibres thermodynamiques et transport pour HYTEC, est de rendre compte des mécanismes principaux se déroulant lors des expériences de lixiviation. A terme, l'objectif est de pouvoir modéliser l'altération des combustibles UOx et MOx dans les conditions de stockage géologique profond. Notons que la modélisation a porté sur l'altération du MOx homogène, le travail avec l'argilite étant principalement exploratoire et expérimental.

Dans ce manuscrit de thèse, une fois rappelés des éléments de contexte et les principaux mécanismes d'altération des combustibles irradiés, le chapitre II présentera les matériaux utilisés et les méthodes expérimentales mises en œuvre. Les concepts à la base de la modélisation géochimique ainsi que les lois cinétiques intégrées au modèle géochimique sont présentés dans le Chapitre III. Le chapitre IV traite des combustibles UOx et présente les résultats obtenus lors des expériences de lixiviation en présence d'argilite. Le chapitre V est dédié aux combustibles MOx avec l'étude du comportement des amas enrichis en plutonium en lixiviation. Les principales conclusions de cette étude et les perspectives de recherche font l'objet du dernier chapitre.

I. Contexte de l'étude

Dans un premier temps, ce chapitre présente succinctement le cycle nucléaire français, de l'extraction de l'uranium au stockage géologique profond des verres. L'alternative au cycle nucléaire de base, le stockage direct des combustibles irradiés, est ensuite présenté. Le concept du stockage géologique profond sera détaillé pour finalement nous concentrer sur le combustible et ses mécanismes d'altération. Cependant, ce chapitre a pour vocation de s'appropriier le contexte et ne constitue pas un chapitre bibliographique. Celle-ci sera intégrée directement aux analyses et discussions associées à ce travail de thèse.

A. Généralités sur le cycle nucléaire français

L'amont du cycle correspond à la gestion du combustible nucléaire avant sa sortie de réacteur, c'est-à-dire l'extraction de l'uranium, l'enrichissement et la fabrication des assemblages. Le cœur du cycle est la production d'électricité dans les centrales nucléaires d'EDF. L'aval du cycle correspond à la gestion du combustible après sa sortie du réacteur. La notion de cycle apparaît à ce moment avec le retraitement du combustible et la fabrication du combustible MOx qui alimente une partie des réacteurs actuels. Les déchets ultimes issus du retraitement du combustible irradié sont, quant à eux, confinés dans une matrice vitreuse et entreposés avant le stockage ultime en couche géologique profonde. Ce cycle est représenté dans son intégralité en Figure I-1 et détaillé en deux sous-parties : l'amont et l'aval du cycle nucléaire français. Il faut cependant noter qu'aujourd'hui, les MOx ne sont pas recyclés. Ainsi, une voie alternative est étudiée : le stockage direct des combustibles irradiés qui fait l'objet de la dernière sous-partie.

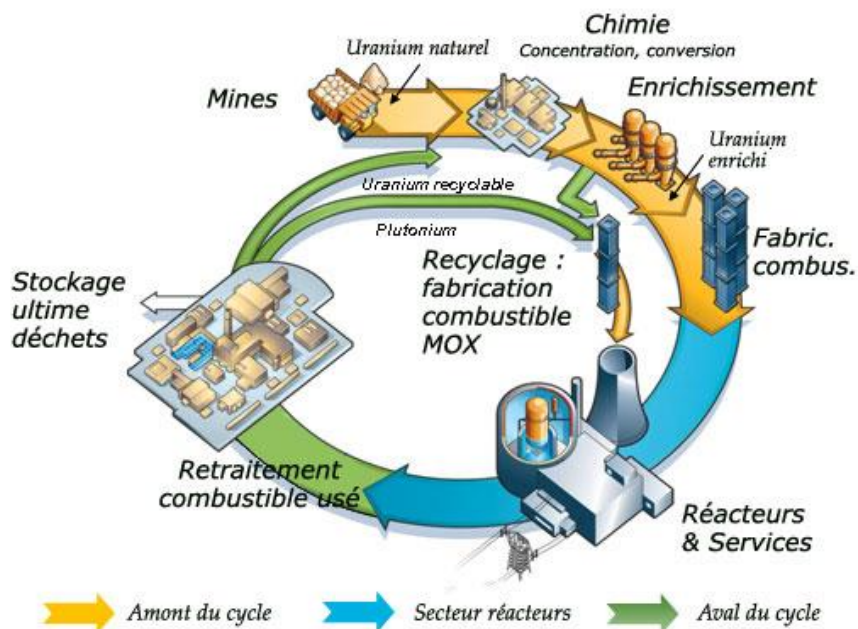


Figure I-1 : Schéma du cycle nucléaire français ©Orano.

1. L'amont du cycle

En sortie de mine, le minerai d'uranium a une concentration comprise entre 0,1 et 10 % massique. Celui-ci doit donc subir plusieurs étapes visant à concentrer l'uranium, à l'issue desquelles le « yellow-cake » contenant environ 70 % d'uranium est obtenu. Des étapes de raffinage et de conversion sont ensuite réalisées afin de purifier l'uranium et le convertir en UF_6 . L'enrichissement en ^{235}U peut alors se réaliser soit par diffusion gazeuse, soit désormais par ultracentrifugation. A l'issue de ces traitements, l'enrichissement en ^{235}U est d'environ 3 à 5 % selon le type de combustible désiré, contre 0,72 % naturellement. Une dernière transformation par voie humide ou sèche permet d'obtenir l'oxyde UO_2 sous forme de poudre. La poudre d' UO_2 est alors compactée et frittée à haute température (1973 K) sous atmosphère réductrice Ar/H_2 pour obtenir des pastilles.

Les pastilles d' UO_2 sont rectifiées pour atteindre 15 mm de hauteur et 8,2 mm de diamètre. Elles sont empilées dans des tubes d'environ 4m de long dont la gaine métallique est en Zircaloy et fermée sous pression d'hélium : ce sont les crayons. Enfin, les crayons sont réunis en assemblages carrés de 17 par 17 crayons (264 crayons de combustible, 24 tubes guides, et un tube d'instrumentation). Ce sont ces assemblages qui sont introduits dans les réacteurs nucléaires.

2. L'aval du cycle

En sortie de réacteur, le combustible est dans un premier temps refroidi sur place pendant 1 à 2 ans. Ensuite, le combustible est retraité à l'usine de la Hague par le procédé PUREX afin de récupérer les matières valorisables, à savoir l'uranium et le plutonium, qui seront réutilisées pour fabriquer un nouveau combustible, le MOx (Mélange d'Oxydes). Aujourd'hui, le MOx n'est pas encore retraité, cependant le plan de référence français prévoit son recyclage, que cela soit dans des REP de nouvelle génération ou bien dans des réacteurs à neutrons rapides.

Après recyclage, les actinides mineurs, les produits de fission et les produits d'activation constituent les déchets dits ultimes destinés au stockage géologique profond. Ils sont confinés dans une matrice vitreuse alumino-borosilicatée, nommée R7T7, coulée dans un conteneur en acier. Ensuite, ce colis est inséré dans un conteneur de stockage en acier non allié avant le stockage géologique profond.

3. L'alternative au cycle : le stockage direct du combustible irradié

Dans cette filière alternative au scénario de référence, le combustible irradié (UOx ou MOx) est considéré comme un déchet ultime et donc destiné au stockage géologique profond, après une période de refroidissement en piscine. Cette voie est le choix de plusieurs pays, tels que la Suède ou la Finlande, et est envisagée par de nombreux autres (Belgique, Suisse, Japon,...). En France, cette voie est étudiée dans le cadre du PNGMDR afin de s'assurer que le stockage direct est compatible avec le site de stockage géologique profond (Cigéo) prévu pour les déchets nucléaires de haute et moyenne activité à vie longue (HA et MA-VL).

Pour mémoire, les capacités de retraitement du combustible sont de l'ordre de 800 tonnes/an. En 2016, près de 14 000 tonnes de combustibles étaient entreposées en attente de retraitement, dont 2000 tonnes de combustibles MOx [1].

B. Le concept du stockage géologique profond

1. Configuration et concept

Le stockage du combustible irradié, présenté dans le Dossier Argile 2005 [2], est en cours d'actualisation dans le cadre des études dites d'adaptabilité, menées en cohérence avec le projet Cigéo. Le concept de stockage découle directement de celui développé pour les déchets vitrifiés de haute activité [134]. Ainsi, les assemblages combustibles seraient placés dans un conteneur de stockage avant d'être stockés dans des tunnels horizontaux creusés dans la roche hôte.

Le dimensionnement du conteneur de stockage doit notamment tenir compte des spécificités des assemblages combustibles, notamment leur puissance thermique.

En effet, en raison de la décroissance radioactive, les colis produisent une grande quantité de chaleur pendant de nombreuses années (Figure I-2). Le dimensionnement du stockage (dimensionnement du conteneur de stockage, nombre de colis par alvéole) tient compte de cette exo-thermicité afin, notamment, que la température au contact de la roche hôte ne dépasse pas 90 °C et éviter ainsi, tout endommagement de celle-ci (ex: transformation minéralogique susceptible de modifier ses propriétés de transfert). Le conteneur de stockage est également dimensionné afin de protéger les assemblages de l'eau porale de la roche hôte pendant la phase dite thermique, soit pendant au minimum quelques centaines d'années.

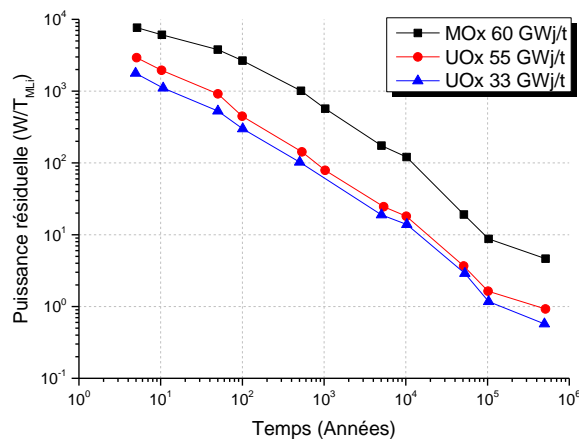


Figure I-2 : Evolution de la puissance résiduelle des combustibles UOx et MOx en fonction du temps [3].

2. L'argilite du Callovo-Oxfordien

La couche retenue pour le stockage géologique profond est l'argilite du Callovo-Oxfordien. C'est une couche d'une épaisseur de 130 m avec un pendage pratiquement nul. Cette couche s'est formée il y a 155 millions d'années et se situe entre 400 et 600 mètres de profondeur (Figure I-3) [2].

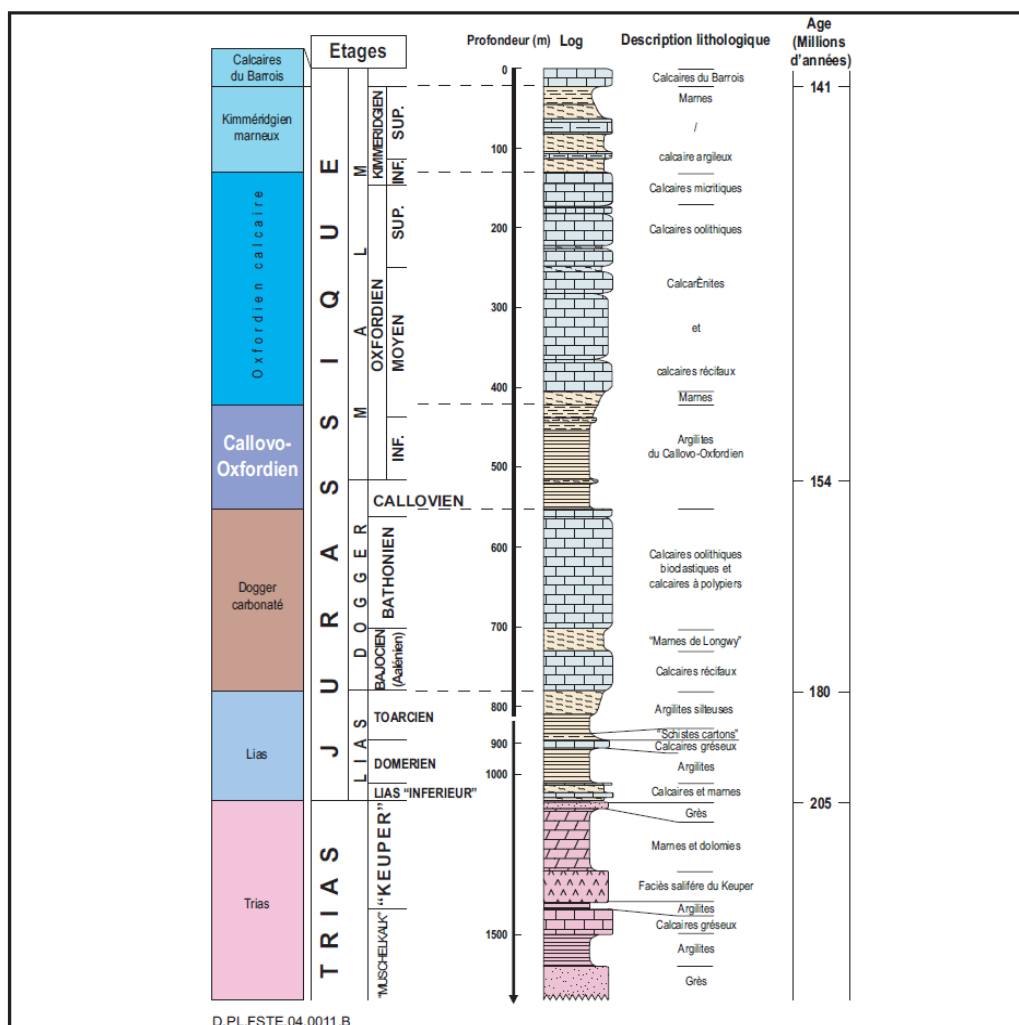


Figure I-3 : Coupe géologique du site du laboratoire de Meuse / Haute-Marne [2]

Les principaux arguments qui ont mené au choix de ce milieu sont les suivants :

- le contexte géologique est stable avec des couches géométriquement simples et régulières, et une absence de failles ;
- la couche argileuse est homogène sur une grande surface, très peu perméable et donc à forte capacité de confinement hydraulique ;
- la couche est géomécaniquement apte au creusement minier, mais ne présente pas de ressources naturelles exploitables ;
- les formations encadrant les argilites du COx présentent une faible perméabilité et des écoulements lents ;
- les exutoires sont connus et l'évolution hydrogéologique du système est prévisible ;
- les caractéristiques du milieu sont compatibles avec la réversibilité du stockage.

L'argilite du Callovo-Oxfordien est composée principalement de 4 groupes de minéraux, dont la composition peut évoluer en fonction de la profondeur. Les minéraux argileux, majoritairement des illites et interstratifiées illite/smectite, représentent 20 à 60 % massiques de la composition de la roche. Ensuite viennent les carbonates, tels que la calcite, couvrant 20 à 40 % mass. de l'argilite, suivis du quartz et des feldspaths avec 20 à 30 % massiques. Finalement, les minéraux de métaux lourds, comme la pyrite, représentent un faible pourcentage (0,5-1 %). La composition minéralogique de la couche d'argilite est donnée Tableau I-1.

Tableau I-1 : Composition minéralogique de la couche d'argilite du COx (%mass.) [2]

Séquence	Carbonates	Argiles	Quartz et feldspaths
Supérieure	42 %	25%	31%
Médiane	23%	55%	20%
Inférieure	28%	41%	29%

L'eau porale constitue également une composante importante de cet environnement. En effet, ses caractéristiques déterminent la solubilité et la spéciation des éléments en solution et, de fait, leurs mobilités. Du fait de son influence sur la complexation de l'uranium en solution, la composition de l'eau du COx est une donnée importante pour l'étude du comportement du combustible en situation de stockage. La composition de l'eau porale des argilites du COx déterminée par le BRGM [4,5] pour différentes températures est donnée dans le Tableau I-2. Il s'agit d'une eau porale de pH neutre, modérément minéralisée de type Na-Cl-SO₄.

Tableau I-2 : Compositions massique (mg.L⁻¹), valeurs de pH et pressions partielles de CO₂ de l'eau du COx modélisées à différentes températures par le BRGM.

Température (°C)	Si	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	P _{CO2} (atm)	pH
25	5,1	994	40,7	131	341	18,4	1453	1412	148	0,01	7,2
50	9,8	966	39,1	99,6	397	17,5	1453	1345	232	0,05	6,66
70	15,7	943	38,7	77,8	401	16,6	1453	1153	360	0,16	6,31
90	23,6	897	37,5	60,8	401	14,9	1453	961	610	0,50	6,01

On notera que des mesures réalisées in-situ par Vinsot *et al.* [6] ont également permis la détermination du potentiel d'oxydo-réduction (redox) de l'eau du COx, les valeurs mesurées étant comprises entre -200 mV et -65 mV. Ces conditions réductrices ont un rôle important sur la minimisation de l'altération des conteneurs en acier et de la matrice du combustible irradié.

C. Le combustible nucléaire

1. Le combustible avant irradiation

Les études réalisées dans cette thèse concernent deux combustibles différents : le combustible UOx et le combustible MOx. Comme expliqué précédemment, le combustible MOx est fabriqué à partir de l'uranium et du plutonium issus du retraitement du combustible UOx.

Le procédé de fabrication du combustible UOx permet l'obtention d'une microstructure homogène composée de grains d'UO₂ d'une taille d'environ 10 µm et de faible porosité (Figure I-4). Le combustible MOx utilisé dans les réacteurs français est, quant à lui, hétérogène. Il est produit à l'usine MELOX selon le procédé MIMAS (MIcronization of a MASTer blend). La Figure I-4 présente la microstructure de ce MOx.

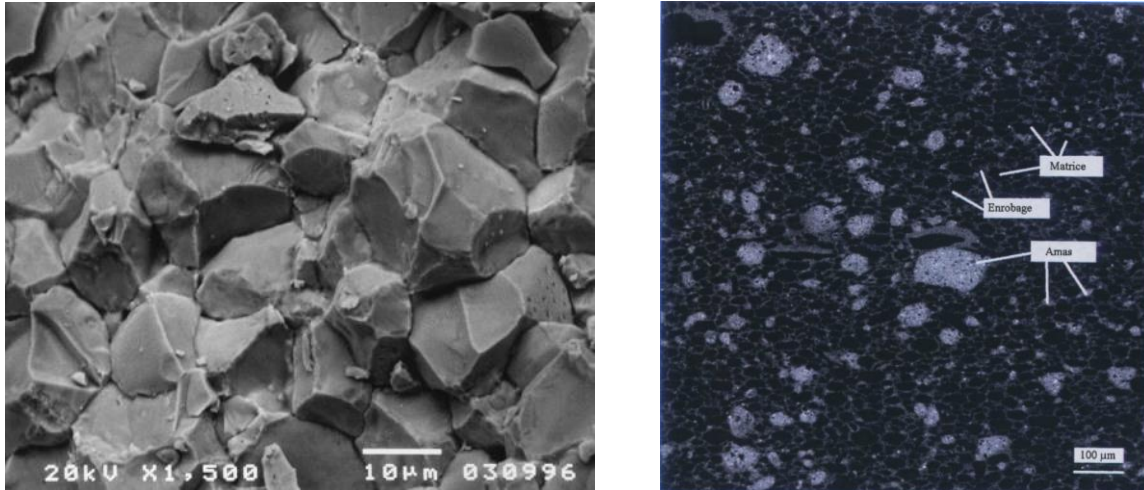


Figure I-4: A gauche : Image MEB d'un combustible UO_2 . A droite, microstructure d'un MOx MIMAS par microsonde électronique [7].

Trois zones différentes de répartition du plutonium sont visibles :

- Une zone appelée « matrice UO_2 », composée de grains de UO_2 contenant jusqu'à 2,7 %mass. de Pu ;
- Une zone appelée « amas enrichis en plutonium » contenant en moyenne 20,2 %mass. de Pu ;
- Une zone nommée « enrobage » contenant en moyenne une quantité de plutonium intermédiaire de 7,3 %mass. de Pu.

Cette microstructure particulière peut avoir un impact sur le comportement à long terme du combustible, il est donc nécessaire d'étudier son comportement. Par ailleurs, le MOx présente également une activité plus forte que les UOx (due à la présence du plutonium), ce qui jouera également sur son altération.

2. Le combustible après irradiation en réacteur

Le passage en réacteur impose d'importantes modifications physico-chimiques au combustible, dépendantes de son historique. En effet, outre la différence UOx/MOx , chaque combustible peut être caractérisé par un taux de combustion et une puissance linéique. La puissance linéique correspond à la production d'énergie par unité de longueur du combustible, tandis que le taux de combustion d'un combustible correspond à l'énergie fournie (GWj) par tonne de métal lourd (U et Pu) initialement présent dans le combustible (t_{MLI}).

Dans un premier temps, les réactions nucléaires se produisant au cours de l'irradiation entraînent des modifications chimiques. Ainsi, les éléments composant le combustible en sortie de réacteur peuvent être séparés en six familles principales :

- les actinides : Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf;
- les lanthanides : La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho ;
- les précipités d'oxydes : Zr, Nb, Rb, Cs, Sr, Ba ;
- les précipités métalliques (phases epsilon) : Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te ;
- les gaz et éléments volatiles : Br, Kr, I, Xe, Cs, Cl ;
- les métalloïdes : Ge, As, Se.

La composition d'un combustible dépend principalement de son taux de combustion : plus le taux de combustion est important, plus l'uranium est transformé, avec une augmentation des teneurs en Pu, actinide mineurs et produits de fissions, comme présenté dans le Tableau I-3.

Tableau I-3 : Composition (%mass.) du combustible UOx irradié en REP 900 MW à différents taux de combustion (après 3 ans de refroidissement) [8].

Taux de combustion	35 GWj.t _{Mli} ⁻¹	60 GWj.t _{Mli} ⁻¹
U	95,328	92,424
Pu	1,011	1,281
Actinides mineurs	0,080	0,160
Produits de fissions	3,582	6,135

Par ailleurs, les combustibles UOx et MOx irradiés, à même taux de combustion, ont des compositions différentes. Les compositions moyennes d'un combustible UOx et d'un combustible MOx sont présentées dans le Tableau I-4 à différents temps de refroidissement.

Tableau I-4 : Distributions massiques des principaux groupes d'éléments dans les combustibles UOx et MOx irradiés à 60 GWj.t⁻¹ après 50 ans de refroidissement [9]

Type de combustible		UOx (60 GWj.t _{Mli} ⁻¹)	MOx (60 GWj.t _{Mli} ⁻¹)
Temps de refroidissement (années)		50	50
Distributions massiques dans le combustible (% massiques excluant l'oxygène)	Actinides	93,78	93,86
	Lanthanides	1,86	1,692
	Précipités d'oxydes	1,609	1,401
	Précipités métalliques	1,679	2,055
	Gaz et éléments volatils	1,063	0,985
	Métalloïdes	0,00961	0,00748

Selon leurs affinités chimiques, et selon la puissance linéique du combustible (influant sur la température dans le combustible), ces espèces sont réparties en différents endroits du combustible comme l'illustre la Figure I-5.

Plusieurs effets physiques sont également observés selon la puissance linéique et le taux de combustion, avec notamment l'apparition de fissures radiales et un gonflement du combustible. Pour les plus hauts taux de combustion, une restructuration du combustible peut être observée en périphérie des pastilles UO₂, impliquant une porosité plus élevée et des tailles de grains plus petites. La zone où s'effectue cette restructuration est appelée zone de rim. Pour les combustibles MOx, la présence des amas enrichis en Pu implique localement des taux de combustion plus élevés. Les amas enrichis en Pu présentent donc une microstructure proche de la zone de rim.

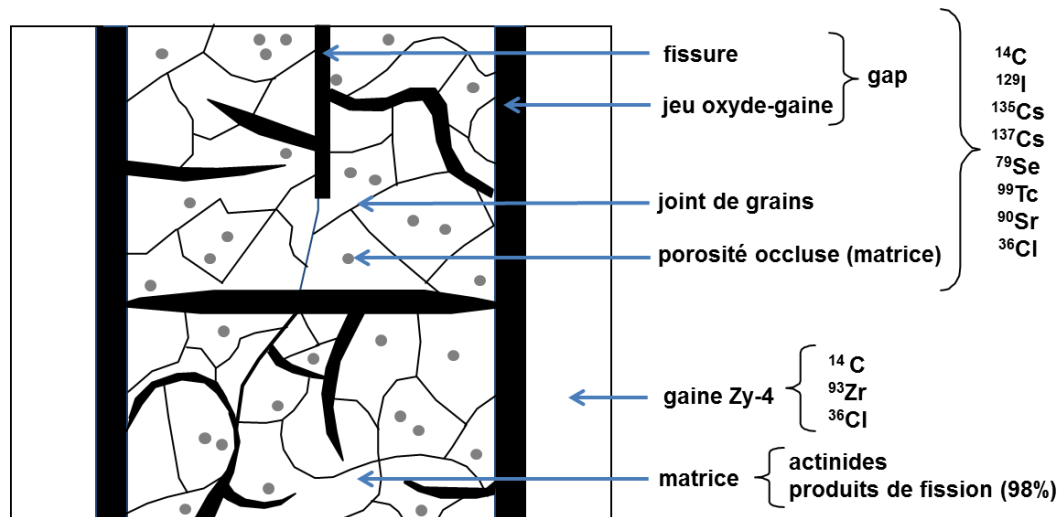


Figure I-5 : Schéma en coupe longitudinale d'un tronçon de combustible irradié

Cette nouvelle structure du combustible ainsi que la répartition des éléments vont induire plusieurs termes sources pour le relâchement des radionucléides. Dans un premier temps, les espèces gazeuses et volatiles, regroupées dans les vides (gap) et fissures vont être à l'origine d'un relâchement instantané. Ces relâchements, couplés à ceux des joints de grains, forment la partie dite « labile » de l'altération du combustible en conditions de stockage, le paramètre limitant étant l'accessibilité de l'eau. Le dernier terme source correspond à l'altération de la matrice UO_2 (grains), dont les relâchements sont plus faibles et continus dans le temps. La Figure I-6 présente ces différents termes sources pour des éléments comme le césium. Certains éléments, tel que les actinides ou lanthanides, sont principalement concernés par la dissolution de la matrice. Ce travail de thèse porte uniquement sur l'altération de la matrice du combustible et ne prendra pas en compte la fraction labile.

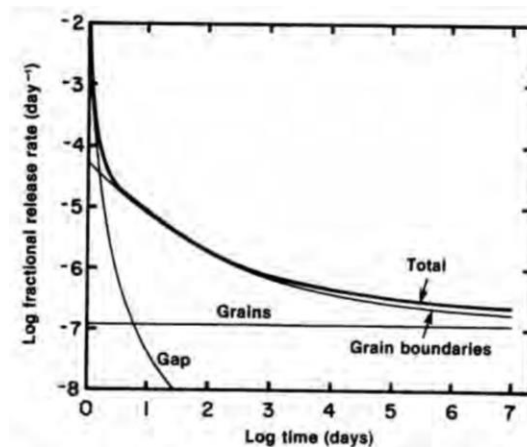


Figure I-6 : Schémas des trois étapes du relâchement des radionucléides d'un combustible irradié dans l'eau en conditions oxydantes [10]

D. Les mécanismes d'altération de la matrice du combustible en conditions de stockage

Un consensus international existe au sujet des mécanismes d'altération du combustible UOx [11]. L'ensemble de ces mécanismes, présenté Figure I-7, peut être décomposé en plusieurs parties :

- La radiolyse de l'eau et solutés ;
- La dissolution oxydante du combustible par les oxydants radiolytiques notamment ;
- Le rôle de l'environnement sur la complexation, solubilité et inhibition réductrice.

Pour les combustibles MOx, les études sont beaucoup moins nombreuses et, même si peu de différences sont attendues, la microstructure hétérogène particulière du MOx MIMAS (le MOx utilisé en France) doit être étudiée dans l'environnement du stockage français.

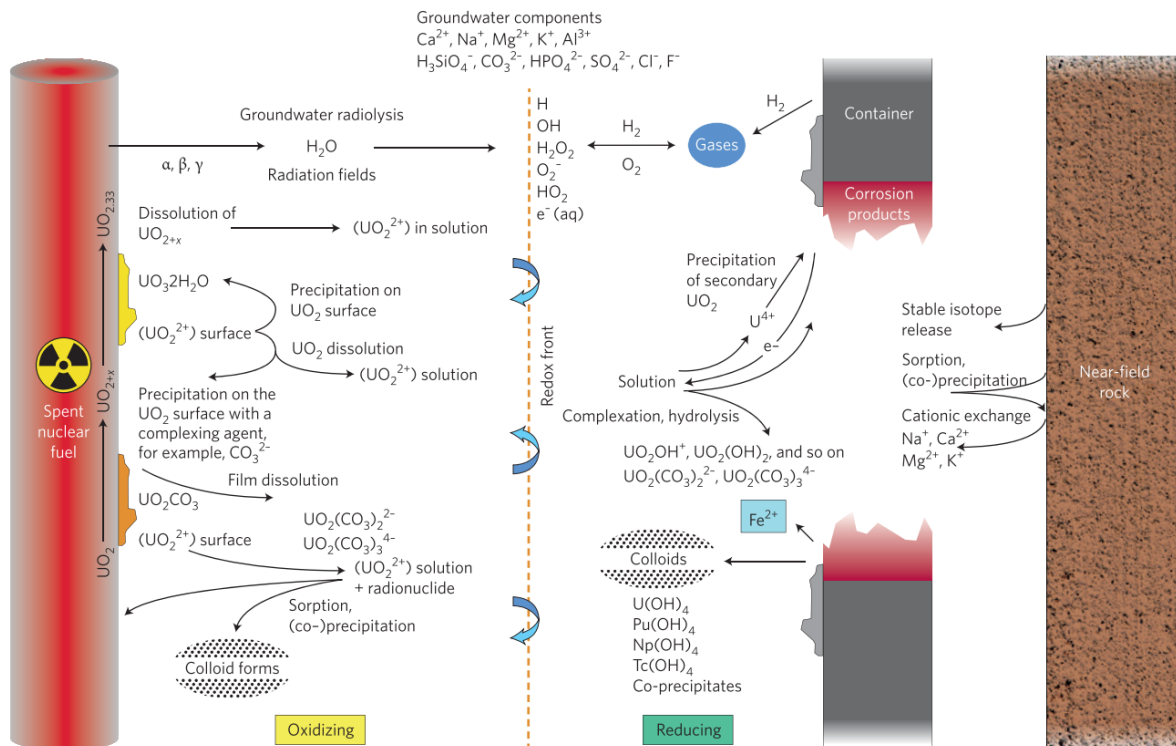


Figure I-7: Schéma de l'altération de combustible irradié et des mécanismes contrôlant la concentration des radioéléments en solution dans l'environnement proche du combustible incluant l'eau porale, le conteneur de stockage corrodé et la roche hôte [11].

1. Radiolyse de l'eau

Lorsqu'elle est exposée à des radiations, l'eau se décompose selon le mécanisme de radiolyse de l'eau. Cette décomposition crée un grand nombre de nouvelles molécules, quantifiées par un rendement radiolytique (G) représentant le nombre de molécules formées pour 100 eV d'énergie déposée. Celui-ci varie en fonction de nombreux paramètres tels que le pH, la température, la nature de l'irradiation, etc... Le Tableau I-5 regroupe les valeurs de rendements radiolytiques obtenues dans l'eau pure à pH 7 et à température ambiante selon le type de radiation.

Tableau I-5 : Rendements radiolytiques des principales espèces radicalaires et moléculaires générées lors de la radiolyse de l'eau pure à pH 7 et 25°C selon le type de rayonnement [12].

Radiation	TEL (keV.µm ⁻¹)	G(e _{aq} ⁻)	G(*OH)	G(H ₂)	G(H ₂ O ₂)
γ Electrons (0,1 – 10 MeV)	<1	2.66	2.67	0.45	0.72
Particules α (5,3 MeV)	140	0.06	0.24	1.30	0.99

De nombreuses espèces formées par radiolyse sont très réactives et sont donc consommées rapidement. Au final, les espèces les plus stables sont souvent prises en compte pour représenter la radiolyse de l'eau, à savoir H₂O₂ et H₂. Ces espèces sont les plus importantes vis-à-vis du mécanisme de dissolution oxydante de UO₂ [13], présenté dans le paragraphe suivant. Il est intéressant de noter que, dans les conditions de stockage, l'eau ne devrait arriver au contact de la matrice qu'après environ 500 ans au minimum. A cette échelle de temps, l'activité alpha sera majoritaire, comme présenté sur la Figure I-8.

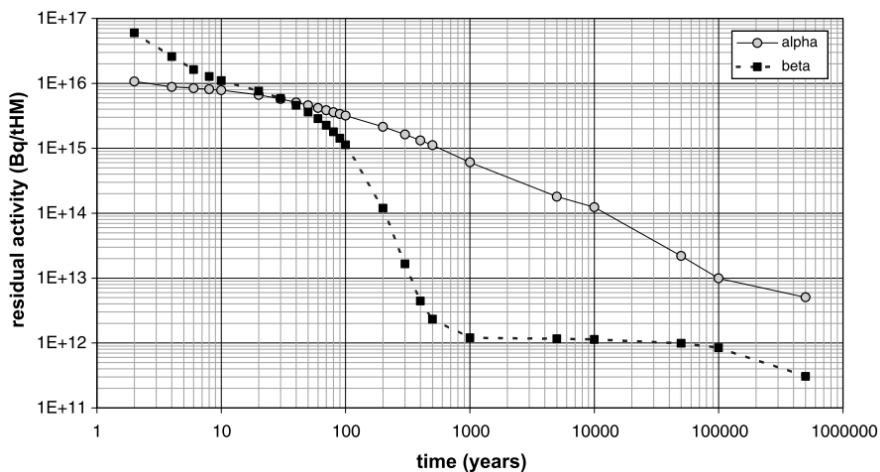


Figure I-8 : Evolution des activités α et β en fonction du temps pour un combustible UO_x à 55 GWj.t⁻¹ [14].

2. La dissolution oxydante de la matrice UO₂

Dans des conditions réductrices telles que celles imposées par le Callovo-Oxfordien, l'uranium est très peu soluble dans l'eau avec une concentration de l'ordre de 10⁻⁹ mol.L⁻¹. Cependant, la radiolyse de l'eau due au champ d'irradiation du combustible entraîne la production d'espèces oxydantes, notamment H₂O₂. Ces espèces, produites à la surface du combustible dans le cas de radiations α ou produites en solution pour les radiations β/γ, peuvent alors oxyder l'uranium +IV en uranium +VI. L'uranium sous son degré d'oxydation +VI est significativement plus soluble, ce qui entraîne la dissolution de la matrice et le relâchement des autres radioéléments qu'elle contient (Figure I-9).

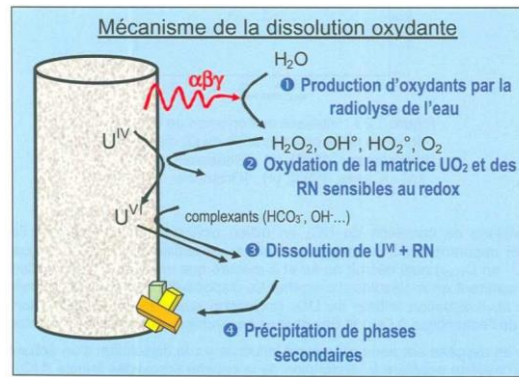


Figure I-9 : Mécanisme général de la dissolution oxydante du combustible [14]

Ce mécanisme peut alors être affecté par différents facteurs tels que la composition du matériau lixivié et son activité ou l'environnement et sa composition chimique.

Une fois en solution, les espèces relâchées (U et RN) peuvent alors précipiter sous forme de phases secondaires en fonction de leurs limites de solubilité, migrer, se sorber, etc. en fonction de l'environnement.

Comme présenté précédemment, cette étude se concentre sur l'altération de la matrice du combustible et plus particulièrement sur $U_xPu_{1-x}O_2$, les comportements des radioéléments autres que Pu et U ne seront donc pas présentés.

1. Effet de l'environnement sur la dissolution oxydante

a) Effet des eaux environnementales

Les eaux environnementales sont des eaux complexes pouvant comporter de nombreuses espèces chimiques susceptibles d'impacter le mécanisme de dissolution oxydante. Ainsi, de nombreuses eaux environnementales contiennent environ 10^{-3} à 10^{-2} mol.L⁻¹ d'ions carbonate, dont la bonne capacité à complexer l'uranium +VI accélère sa dissolution et augmente sa solubilité, limitant ainsi sa précipitation [15,16].

La présence d'autres espèces chimiques, notamment les ions calcium et silicium, semble également avoir un effet sur la dissolution de l'uranium. Lors d'expériences de dissolution en eaux granitiques ou argileuses [17–19], plusieurs auteurs ont observé une inhibition de la dissolution de l'uranium par rapport aux expériences en eau pure ou en eau carbonatée. Plusieurs hypothèses pourraient permettre d'expliquer ce comportement :

- La précipitation de phases secondaires telles que l'haiweeite ($Ca(UO_2)_2Si_6O_{15} \bullet 5H_2O$), la soddyite ($(UO_2)_2SiO_4 \bullet 2H_2O$), l'uranophane ($Ca(UO_2)_2(SiO_3(OH))_2 \bullet 5H_2O$) ou la coffinite ($USiO_4 \bullet nH_2O$) qui sont susceptibles de précipiter à des concentrations en Si ou Ca typiques des eaux environnementales. Toutefois, ces phases n'ont pas été observées, mais pourraient se former en couche mince [20,21] non détectables avec les appareils d'analyses utilisés.
- L'adsorption du calcium ou du silicium sur la surface de UO_2 inhibant ainsi l'oxydation de surface de l'uranium +V en uranium +VI [22,23]. Au degré d'oxydation +V, l'uranium est peu soluble, ce qui limiterait la dissolution de la matrice du combustible.

b) Effet du fer

Le fer est abondant dans le site de stockage notamment par la présence notamment des conteneurs de stockage en acier et du chemisage. Il a été montré que celui-ci peut avoir un impact important sur la chimie de l'uranium par le biais de plusieurs mécanismes :

- Adsorption et co-précipitation de l'uranium en solution avec des produits de corrosion du fer, tels que la goethite, la magnétite ou la pyrite [24–30]. Ce mécanisme intervient dans le cas où l'uranium aurait d'ores et déjà été dissout, permettant ainsi un piégeage de l'uranium et limitant ainsi sa migration.
- Inhibition de l'oxydation de l'uranium grâce au rôle réducteur du fer. En effet, les espèces oxydantes produites par radiolyse de l'eau réagissent préférentiellement avec le fer, pour des raisons cinétiques, limitant ainsi l'oxydation de l'uranium.

Plusieurs expériences de lixiviation en présence de fer métal ont été menées par Odorowski *et al.* [20,31]. Dans le cadre d'expériences de lixiviation de pastilles dopées alpha, la dissolution de l' UO_2 était complètement inhibée, indiquant ainsi que le fer bloque le mécanisme de dissolution oxydante. La Figure I-10 représente les mécanismes mis en jeux lors de ces expériences. Une précipitation massive de Fe^{3+} sous forme de goethite ($Fe^{3+}OOH$) était visible à la surface des pastilles de combustible, lieu de production des espèces oxydantes par radiolyse de l'eau, confirmant l'oxydation du Fe^{2+} et donc la consommation des espèces oxydantes.

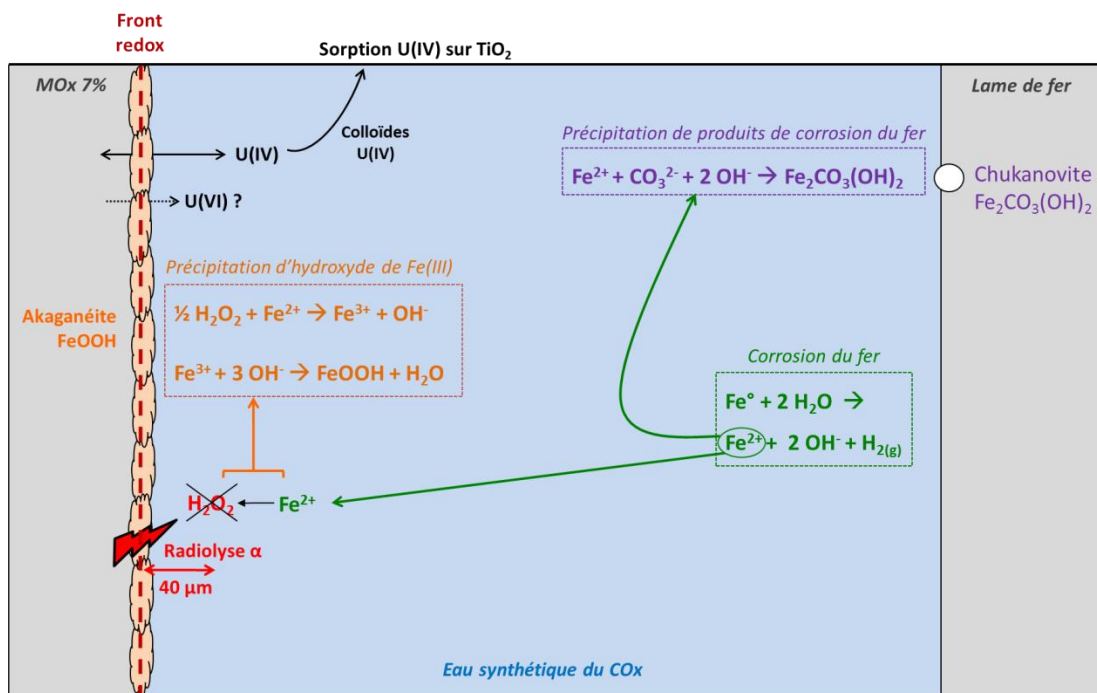


Figure I-10 : Mécanismes d'altération de la matrice UO_2 en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer [31].

Dans le cadre d'expérience avec du combustible irradié, les résultats indiquent à la fois une concentration très basse de l'uranium et la présence en solution de produits de fissions, prouvant ainsi que la dissolution oxydante continue d'avoir lieu. L'uranium +VI est alors réduit ailleurs par le fer et précipite. Par ailleurs, la précipitation de Fe^{3+} n'a pas été observée sur le combustible mais plutôt sous forme colloïdale en solution. Cette différence de comportement avec les matériaux non irradiés s'explique par la présence d'un champs d'irradiation β/γ pour le combustible irradié, dont l'énergie se

dépose dans la solution et non pas au contact des pastilles comme pour l'irradiation α . Le front redox, contrôlé par le fer et le H_2O_2 produit par radiolyse de l'eau, se situe alors loin de la surface du combustible et l'uranium peut être oxydé par les espèces produites en surface qui ne sont pas consommées par le fer. La Figure I-11 représente ces mécanismes.

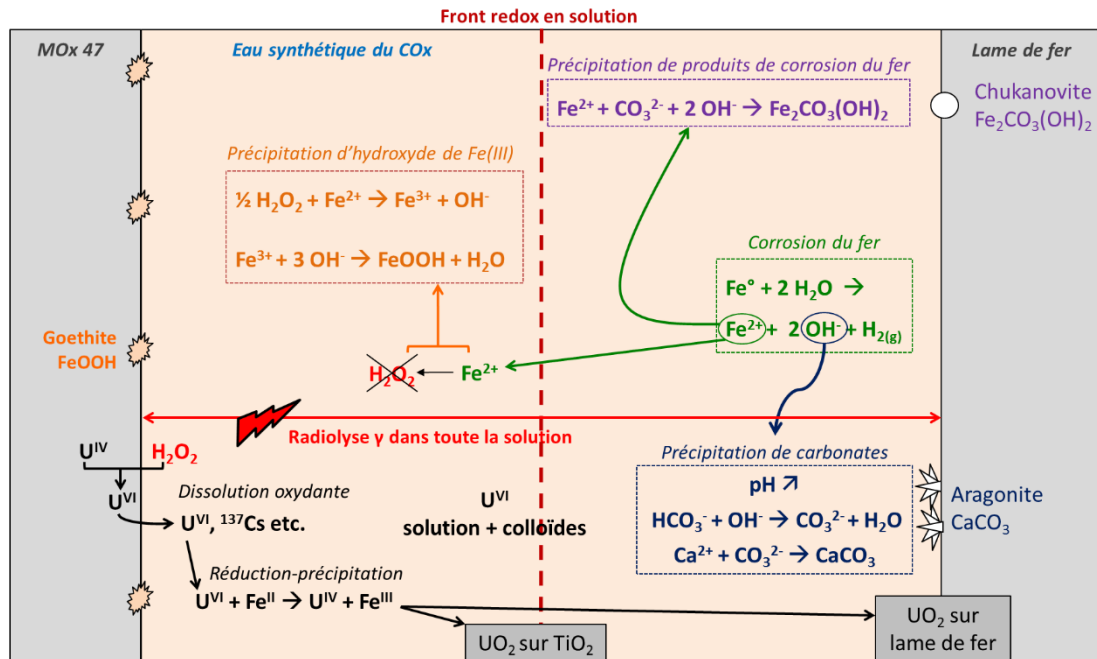
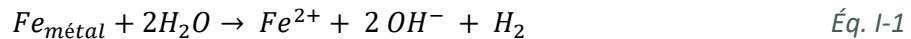


Figure I-11 : Mécanismes d'altération du combustible irradié en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer [31].

Finalement, il est important de noter que dans les conditions du stockage la corrosion anoxique du fer entraîne également une forte production de H_2 selon l'équation :



Plusieurs études ont montré un effet de H_2 sur la dissolution oxydante, présenté dans le paragraphe suivant.

c) Effet de H_2

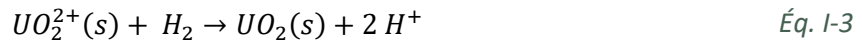
Plusieurs études montrent un effet inhibiteur du H_2 produit par la corrosion anoxique du fer sur la dissolution de UO_2 , pour des pressions partielles supérieures à la dizaine de bar. Cependant, en dessous de $100^\circ C$, H_2 est inerte et doit donc être activé [32]. Plusieurs mécanismes d'activation catalytique de H_2 ont été identifiés dans le cadre du stockage, à savoir :

- un mécanisme de catalyse sur la surface $UO_2(s)$ [32] ;
- un mécanisme de catalyse sur les phases métalliques du combustible irradié (aussi appelées phases epsilon) [33] ;
- un mécanisme d'activation de H_2 par des produits de la radiolyse de l'eau [34].

Une fois activé, H_2 peut inhiber la dissolution de la matrice en réagissant avec les espèces oxydantes :



ou bien, en réduisant l'uranium déjà oxydé :



Ces mécanismes permettent ainsi une diminution de l'oxydation de l'uranium +IV en uranium +VI ou bien la réduction et donc la re-précipitation de l'uranium +VI en uranium +IV, comme représenté Figure I-12.

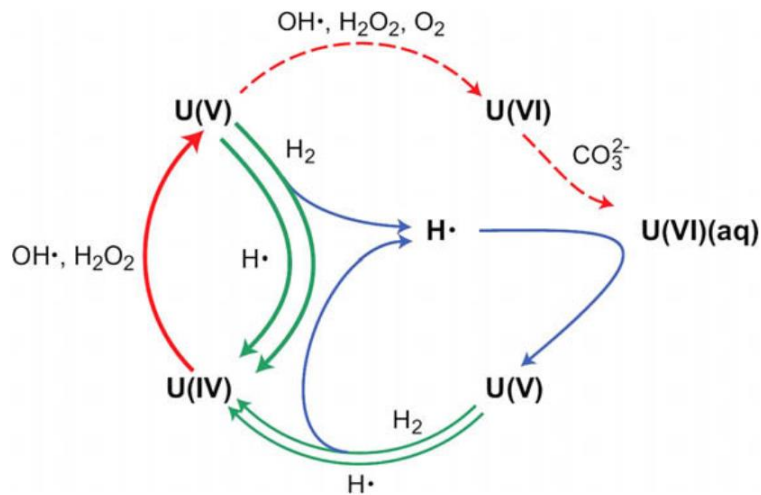


Figure I-12 : Mécanismes d'inhibition de la dissolution oxydante par H_2 [35]

Bien que tous ces mécanismes puissent se produire, des études d'altération de combustible irradié montrent l'absence de produit de fission en solution, indiquant que l'oxydation de UO_2 et sa dissolution n'ont pas eu lieu.

d) Effet des matériaux argileux

En France, l'argilite constitue la principale barrière de confinement. Cette barrière a notamment été retenue dans le cadre du stockage géologique profond pour ses propriétés de rétention qui limitent la migration des radionucléides.

Les matériaux argileux, qu'ils soient considérés comme roche hôte ou barrière ouvragée selon les concepts de stockage, ont été largement étudiés, y compris pour préciser leur influence sur la dissolution du combustible.

En France, la thèse de Karine Le Lous, en 1997 [36], étudie l'effet de la smectite 4a à 90°C sur la cinétique d'altération du combustible irradié. La vitesse d'altération observée est de $0,35 \pm 0,05 \text{ mg.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$. Une forte sorption des radionucléides sur l'argile était mise en évidence. Cependant, ces expériences « intégrales », comportant de nombreux paramètres, sont difficiles à interpréter et il est difficile d'en tirer des cinétiques d'altération ou des mécanismes. Par ailleurs, le suivi de l'altération était réalisé à partir du strontium, qui peut être concentré aux joints de grain. La complexité d'interprétation de ces expériences a mené le CEA à mettre en place la démarche pas à pas suivie depuis 15 ans dans le cadre du projet COSTO.

En Suède, des expériences sur combustible irradié ont été réalisées en présence de bentonite compactée. La vitesse d'altération observée à partir des relâchement du strontium [37] sont alors de l'ordre de $0,21 \text{ mg.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$, du même ordre de grandeur que les vitesses estimées avec la smectite par Karine Le Lous. Il est intéressant de noter que si les données sur l'uranium sont utilisées [38] la vitesse d'altération peut alors être estimée à $0,015 \text{ mg.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$, soit un ordre de grandeur inférieure. De nouveau, cette différence indiquerait un enrichissement du strontium aux joints de grains.

Afin de mieux caractériser les vitesses d'altérations, deux expériences sont réalisées en Belgique avec de l' UO_2 appauvri [39] : l'une avec de la bentonite compactée et l'autre avec de l'argile de Boom (site de stockage géologique belge). Les vitesses d'altérations mesurées diffèrent d'un ordre de grandeur pour ces deux expériences, avec $0,2 \text{ mg.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ observée pour l'argile de Boom et $0,034 \text{ mg.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ pour la bentonite. Les auteurs mettent en avant l'effet de la capacité de sorption de l'uranium sur les argiles (K_d), l'argile de Boom ayant une capacité de sorption d'un ordre de grandeur supérieure à celle de la bentonite (9,9 contre $0,7 \text{ L.kg}^{-1}$).

Le coefficient de sorption (K_d) est fortement dépendant de l'argile considérée (montmorillonite, illite, etc...), de la composition chimique de l'eau, du radioélément considéré et de son degré d'oxydation [40–43], c'est pourquoi il est nécessaire d'étudier le cas spécifique de l'argilite du COx.

2. Différences attendues pour l'altération du combustible MOx

Le paragraphe précédent a permis de présenter les mécanismes d'altération du combustible UOx en conditions de stockage géologique profond. La question qui se pose maintenant est celle de la transposition au cas du combustible MOx. Comme présenté dans le paragraphe sur le combustible nucléaire, les différences principales entre le combustible MOx et UOx sont la microstructure (répartitions et teneurs locales en Pu et U) et l'activité. Deux processus aux effets opposés peuvent impacter l'altération :

- Des activités α , β et γ supérieures, augmentant la production d'espèces oxydantes par radiolyse de l'eau ;
- La stabilisation de la matrice $\text{U}_{1-x}\text{Pu}_x\text{O}_2$ vis-à-vis de l'oxydation par le plutonium [44,45].

La part de chacun de ces processus peut difficilement être estimée, surtout en prenant en compte l'hétérogénéité de la microstructure. Ainsi, pour les zones faiblement enrichies en plutonium, il a été montré que l'augmentation de l'activité accélère fortement l'altération de la matrice UO_2 contrairement aux amas enrichis en plutonium qui sont moins affectés [46].

Finalement, il est intéressant de remarquer que le plutonium peut connaître une dissolution réductrice [47]. En effet, si le plutonium est moins sensible à l'oxydation que l'uranium, sa solubilité peut augmenter significativement lorsqu'il passe au degré d'oxydation +III [48]. Afin d'observer ce phénomène, les conditions doivent être particulièrement réductrices ($< -300 \text{ mV}$ à pH 8, [47,49]), conditions qui pourraient être atteintes dans le cadre du stockage géologique profond. En effet, si les mesures in-situ réalisées par Vinsot *et al.* [6] montrent des valeurs de potentiel redox de -200 mV environ, la présence des conteneurs en acier pourrait faire chuter ce potentiel redox de quelques centaines de mV.

II. Matériaux et Méthodes

Dans le chapitre précédent les notions nécessaires à la compréhension du comportement à long terme des combustibles en conditions de stockage géologique profond ont été présentées. Afin de poursuivre dans la compréhension des mécanismes mis en œuvre, des expériences de lixiviation ont été réalisées selon deux axes de recherches : un axe matériaux, composé de différents substituts du combustible, et un axe environnement, consistant en une complexification du milieu de lixiviation.

Ce chapitre a pour objectif de présenter la méthodologie mise en œuvre, les matériaux étudiés, les environnements de lixiviations ainsi que les protocoles de lixiviation associés. Finalement, un point sera fait sur les méthodes d'analyses et le traitement des données acquises.

A. Les matériaux étudiés

Dans le concept du stockage géologique profond du combustible irradié, trois matériaux principaux vont intervenir, à savoir le combustible irradié, le conteneur en fer non allié et la roche hôte, l'argilite du Callovo-Oxfordien pour le concept Français. Ce paragraphe a pour but de présenter les matériaux étudiés ainsi que leurs morphologies pour leurs intégrations dans les expériences de lixiviation. L'intégration de l'argilite dans les expériences a fait l'objet d'une étude préliminaire et fera donc l'objet d'un paragraphe séparé.

1. Les matériaux modèles $U_{1-x}Pu_xO_2$

A l'heure actuelle, on ne dispose pas de combustibles irradiés assez âgés pour être représentatif des échéances de temps prévues pour le stockage géologique profond. En effet, la décroissance radioactive implique qu'à long terme l'irradiation alpha sera dominante dans le combustible irradié, contrairement au combustible irradié « frais » pour lequel les irradiations β et γ dominant. Ces différences d'activités impliquent différentes productions d'espèces radiolytiques et donc des environnements et mécanismes différents. Ainsi, il est nécessaire d'envisager des matériaux modèles afin d'étudier le comportement à long terme du combustible irradié et son activité alpha dominante.

Cette thèse se concentre sur l'altération de la matrice du combustible irradié, composée en grande majorité par l'uranium et, pour les combustibles MOx, le plutonium. Ainsi, dans le cadre de cette étude, trois matériaux de type $U_{1-x}Pu_xO_2$ ont été utilisés pour simuler la dissolution de la matrice dans les conditions de stockage. Dans ce paragraphe, les procédés de fabrication et les caractéristiques de ces matériaux seront présentés. Dans la dernière partie, nous discuterons des avantages et inconvénients de ces matériaux modèles.

a) *Procédés de fabrication*

(1) Les UO_2 dopés au Pu

Plusieurs études sont disponibles dans la littérature sur l'utilisation de pastilles d' UO_2 dopées en émetteurs alpha ([50–52], etc...), avec différentes méthodes (^{233}U , ^{236}Pu , ^{239}Pu). Au CEA, des pastilles de UO_2 dopées au plutonium ont été produites en 2002. Celles-ci sont dopées à l'aide de mélanges de ^{238}Pu et ^{239}Pu afin d'obtenir une teneur en plutonium de 0,218% massique. Le ratio $^{238}Pu/^{239}Pu$ permet de jouer sur l'activité des pastilles afin de représenter l'activité alpha d'un combustible UO_x irradié à différents temps de refroidissement sans modifier la chimie de manière significative. Les pastilles ont

également été dopées à 0,1% massique avec du strontium afin de pouvoir l'utiliser comme traceur de l'altération. Le processus d'élaboration par voie sèche employé est schématisé sur la Figure II-1. Il consiste en un mélange de poudres d'oxydes de UO_2 appauvri, de PuO_2 et de SrO .

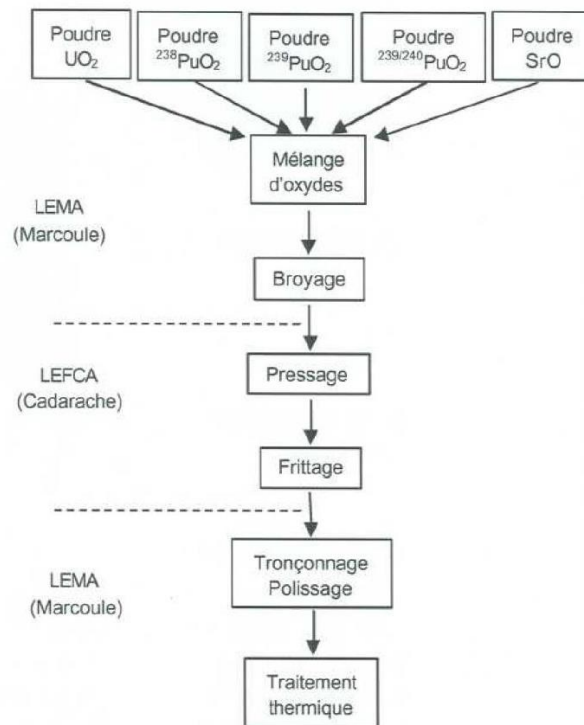


Figure II-1 : Schéma des différentes étapes de fabrication des pastilles de UO_2 dopées en Pu et en Sr [53].

Les pastilles utilisées dans le cadre de la thèse ont été fabriquées en 2002 conjointement sur les sites CEA de Marcoule et Cadarache. Les étapes de préparation des poudres et de mise en forme des oxydes frittés ont été réalisées sur l'installation ATALANTE de Marcoule, au Laboratoire d'Elaboration des Matériaux Actifs. Les étapes de pressage et de frittage ont été réalisées au Laboratoire des Technologies d'Elaboration des Combustibles de Cadarache. Les conditions retenues pour le frittage sont de $1700^{\circ}C$ sous atmosphère $Ar/H_2/H_2O$ 2 %. Ces conditions ont été définies afin de favoriser les mécanismes de diffusion des espèces Pu et Sr dans la matrice UO_2 , le potentiel d'oxygène étant d'environ -415 kJ.mol^{-1} plaçant ainsi UO_2 dans le domaine de la sur-stœchiométrie et favorisant ainsi l'homogénéité du matériau.

(2) Le MOx MIMAS

Le MOx MIMAS est un matériau provenant de l'usine MELOX, l'usine de fabrication des combustibles MOx. Ce combustible est produit à partir d'une poudre de UO_2 appauvri issu de la fabrication des combustibles UOx et d'une poudre de PuO_2 issue du retraitement du combustible UOx irradié. La teneur moyenne en PuO_2 est de 7,48 %mass. Le procédé utilisé pour la fabrication de ce MOx est le procédé MIMAS (MIcronization of a MASTer blend) décrit en Figure II-2.

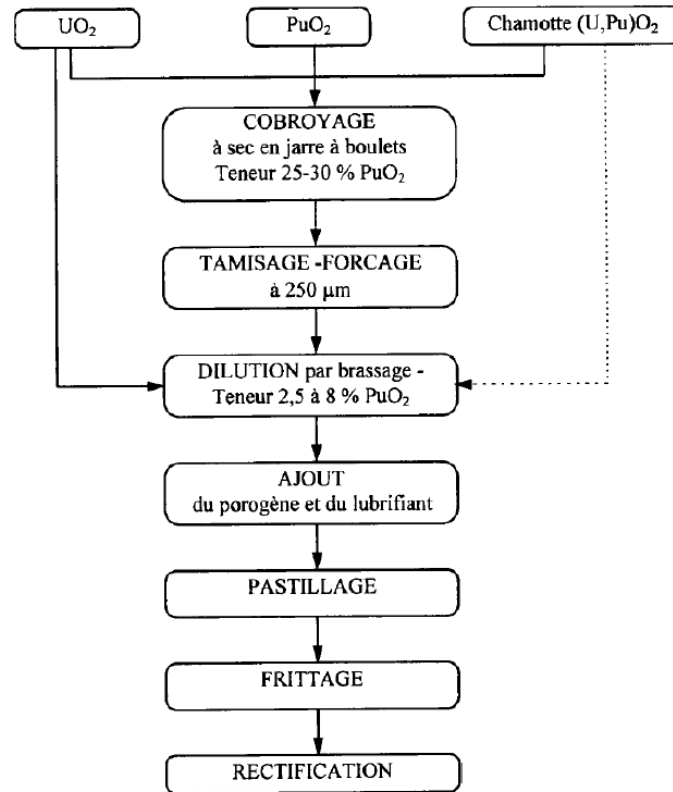


Figure II-2 : Organigramme du procédé de fabrication du combustible MOx MIMAS [7]

Ce procédé consiste en un premier broyage à sec des deux poudres (UO_2 appauvri et PuO_2) dans un broyeur à boulets avec des teneurs en PuO_2 de l'ordre de 25 à 30 %mass. Ce mélange de poudres est alors tamisé puis dilué avec de la poudre de UO_2 dans un mélangeur à socs jusqu'à l'obtention des valeurs en PuO_2 visées. Finalement, la poudre est compactée, mise en forme de pastille puis frittée à haute température (1973 K) sous atmosphère réductrice $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 2 %, soit un potentiel d'oxygène d'environ -420 kJ.mol^{-1} afin de se placer dans le domaine dans lequel la solution solide $\text{U}_{1-x}\text{Pu}_x\text{O}_2$ est favorisée. L'atmosphère légèrement humidifiée (non nécessaire pour les UO_2) permet d'obtenir un ratio $\text{O}/\text{M} = 2$, les oxydes mixtes étant d'autant plus sous-stœchiométriques que leurs teneurs en plutonium sont élevées.

Cependant, pour des raisons cinétiques, la solution solide n'est pas achevée donnant ainsi au MOx MIMAS une microstructure particulière qui sera présentée plus tard. Les pastilles sont alors rectifiées afin d'obtenir des dimensions de 8,2 mm de diamètre et 11,6 mm de hauteur. Les rebuts sont réutilisés sous forme de chamotte plus haut dans le procédé.

(3) Le MOx COCA

Le MOx COCA a été développé pour les réacteurs de IV^{ème} génération : les Réacteurs à Neutrons Rapides (RNR). Ces combustibles MOx nécessitent une forte concentration de plutonium (> 24 %mass.) ainsi qu'une bonne homogénéité. Le procédé de fabrication COCA (CObroyage CAdarache), dont les différentes étapes sont présentées Figure II-3, est différent du procédé MIMAS lors des premières étapes. En effet, le mélange et les deux broyages des poudres UO_2 et PuO_2 est fait directement à la teneur en PuO_2 visée, sans étapes de dilution.

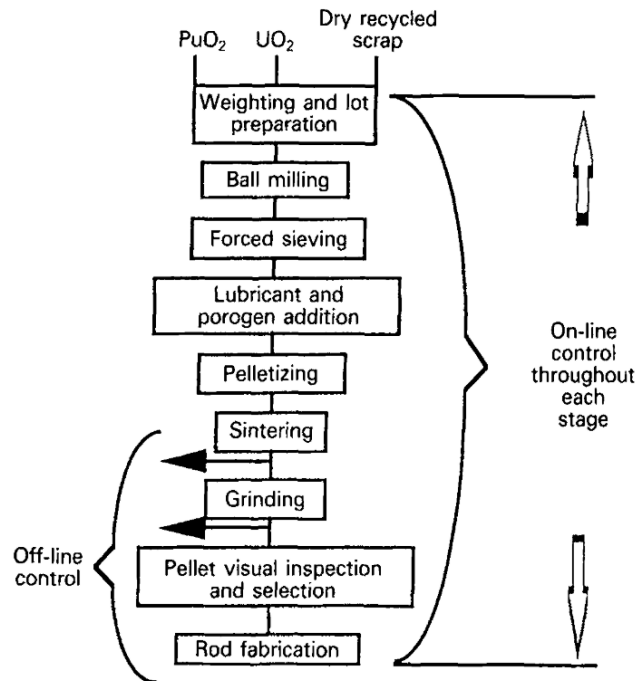


Figure II-3 : Organigramme du procédé de fabrication du combustible MOx COCA [54]

Comme pour le MOx MIMAS, le frittage est réalisé à haute température (1973 K) sous atmosphère réductrice Ar/H₂/H₂O 2 %, soit un potentiel d'oxygène d'environ -420 kJ.mol⁻¹. Malgré l'atmosphère humidifiée, une légère sous-stœchiométrie de l'UO₂ (O/M = 1,983) est présente, due à la forte teneur en plutonium. Les pastilles sont ensuite rectifiées à un diamètre de 5,4 mm et une hauteur de 13,2 mm.

b) Caractéristiques des pastilles pour les expériences

Chaque procédé décrit précédemment donne lieu à des caractéristiques particulières au combustible. Dans un premier temps, d'un point de vue macroscopique, les pastilles ont dû être découpées pour nos expériences. Les pastilles de MOx MIMAS et de UO₂ dopées ont alors des dimensions très proches avec des diamètres de 8 mm et des épaisseurs de 2 mm environ. Pour les MOx COCA, les pastilles sont plus petites, avec des diamètres de 5,4 mm et des épaisseurs variant entre 0,8 mm et 2 mm après découpe. Les pastilles sont alors polies « miroir » afin de maîtriser au mieux la surface et faciliter les caractérisations de surface.

D'un point de vue microscopique, des différences apparaissent également, notamment au niveau de la répartition du plutonium comme présenté Figure II-4. L'ensemble des caractéristiques seront détaillées plus loin et sont regroupées dans le Tableau II-1.

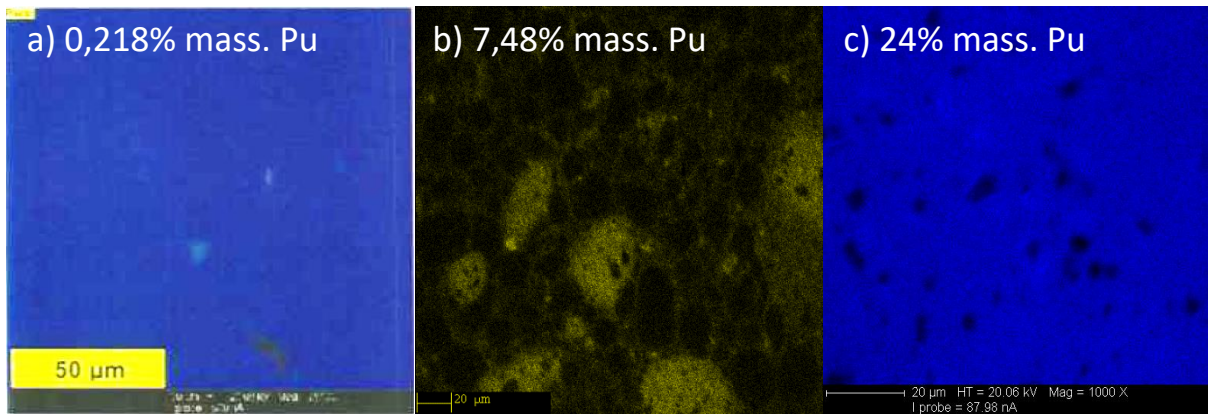


Figure II-4 : Analyse par microsonde électronique de la répartition en plutonium pour les échantillons a) UO_2 dopé Pu b) MO_x MIMAS c) MO_x COCA. % mass. Pu dans l'oxyde $\text{U}_{1-x}\text{Pu}_x\text{O}_2$

Tableau II-1 : Caractéristiques des pastilles $\text{U}_{1-x}\text{Pu}_x\text{O}_2$ utilisées dans les expériences

Matériaux	Dimensions (mm)	Répartition du Pu	Taille de grains moyen (μm)	Densité ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
UO_2 dopées Pu	d = 8,2 e = 2	Homogène	9	10,62
MO_x Hétérogène	d = 8,2 e = 2	Hétérogène	$\text{UO}_2 = 5,9$ Amas riches en Pu = 23,9	10,39
MO_x Homogène	d = 5,4 e = 0,8 à 2	Homogène	10	10,42

(1) Les UO_2 dopés Pu

Les pastilles de UO_2 dopées Pu sont très homogènes en U et Pu (Figure II-4 a). Les analyses par spectrométrie Raman indiquent une T2g de $444 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$, représentative des UO_2 très faiblement dopés en plutonium [55].

Cependant, les analyses SIMS ont montré que la répartition du strontium n'était pas homogène avec une concentration plus importante aux joints de grains [53], ne le rendant pas utilisable comme traceur. Par ailleurs, on notera que dans cette thèse, des expériences sont réalisées en présence d'argilite, contenant du strontium naturel et donc rendant inutile le strontium comme traceur. En conséquence, le strontium de ces pastilles ne sera pas plus mentionné dans la suite du manuscrit.

(2) Le MO_x MIMAS

Comme mentionné dans le chapitre I, le procédé MIMAS donne lieu à une forte hétérogénéité du matériau, trois phases pouvant être identifiées (Figure II-4 b) :

- Une zone pauvre en plutonium, appelée « matrice UO_2 », pour laquelle la teneur en PuO_2 ne dépasse pas 2,7 %mass. en moyenne ;
- Une zone intermédiaire, appelée « enrobage », pour laquelle la teneur en PuO_2 est de 7,3 %mass. en moyenne ;
- Une zone enrichie en plutonium, appelée « amas enrichis en plutonium », pour laquelle la teneur en PuO_2 est supérieure à 20,2 %mass. en moyenne.

On notera également que ces différentes phases ne sont pas présentes en mêmes quantités dans le matériau. Ainsi, le Tableau II-2 présente les données de répartition du Pu entre ces différentes phases, données issues de la thèse de A. Bouloré [56]. On notera que la taille de grain moyen est peu représentative pour les amas enrichis en plutonium, ceux-ci pouvant varier de quelques μm à quelques dizaines de μm [7].

Tableau II-2 : Répartition du PuO_2 dans le MOx MIMAS, déterminé par microsonde, issue de la thèse de A. Bouloré [56]

	PuO₂ moyen (%mass.)	Fraction du Pu total (%)	Fraction surfacique (%)	Taille de grain moyen (μm)
Matrice UO₂	2,7	$37,7 \pm 2,5$	46,7	5,9
Enrobage	7,3	$45,5 \pm 4$	42,2	/
Amas enrichis en Pu	20,2	$14,4 \pm 3$	11,1	23,9

Finalement, les analyses par spectrométrie Raman réalisées par Talip *et al.* [45] montrent également la présence de ces trois phases avec :

- Une bande T2g comprise entre 445 et 446 cm^{-1} pour la matrice UO₂ ;
- Une bande T2g comprise en 447 et 449 cm^{-1} pour la phase d'enrobage ;
- Une bande T2g comprise entre 450 et 458 cm^{-1} pour les amas enrichis en Pu.

Au cours de cette thèse, le MOx MIMAS sera nommé « MOx hétérogène », en opposition avec le MOx COCA, présenté ci-après.

(3) Le MOx COCA

Une partie de la thèse se concentre sur l'étude de l'altération du MOx COCA, notamment pour sa répartition homogène du plutonium permettant ainsi de simuler l'altération des amas enrichis en plutonium du MOx MIMAS. Il est donc nécessaire dans un premier temps de bien définir l'état initial de ce matériau. Plusieurs études ont été consacrées à ce matériau à l'aide de différentes méthodes : Imagerie MEB, microsonde, DRX, spectrométrie Raman.

Les résultats d'analyses par microsonde sur deux profils avec des pas de 35 μm [57] sont présentés Figure II-5. La teneur moyenne de Pu dans l'oxyde (Pu/U+Pu+O) ainsi déterminée est de $24,1 \pm 0,4$ %mass., correspondant à $27 \pm 0,5$ % mass. dans le métal (Pu/U+Pu). De rares variations sont observables et seraient liées à la présence de pores voire à d'éventuelles fluctuations de composition très locales.

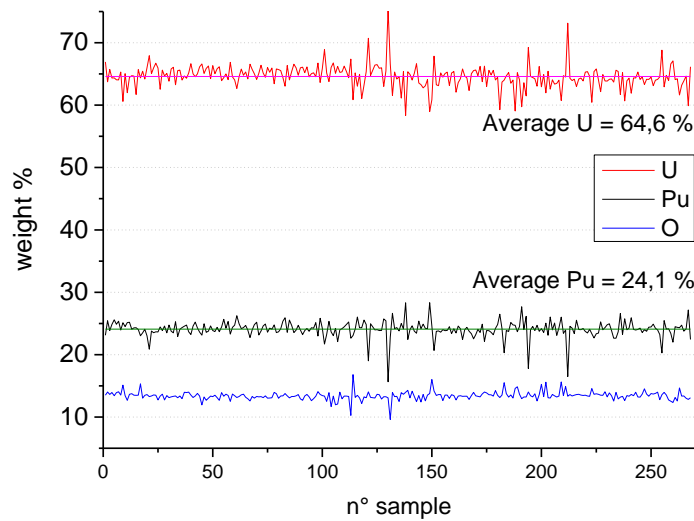


Figure II-5 : Analyses de U, Pu et O par microsonde électronique d'une pastille de MOx COCA sur deux profils avec un pas de 35 µm.

Les analyses par DRX [58] indiquent une structure fluorine avec un paramètre de maille de 5,453 Å. Ce paramètre de maille correspond à la valeur attendue pour une teneur en plutonium de 27 %mass., extrapolée à l'aide de la loi de Vegard en considérant des paramètres de mailles de 5,396 Å pour UO₂ et 5,470 Å pour PuO₂.

Finalement, les analyses par spectrométrie Raman indiquent une T2g de 454 ± 1 cm⁻¹, correspondant à la teneur en plutonium attendu de 27 %mass. dans le métal, comme présenté Figure II-6.

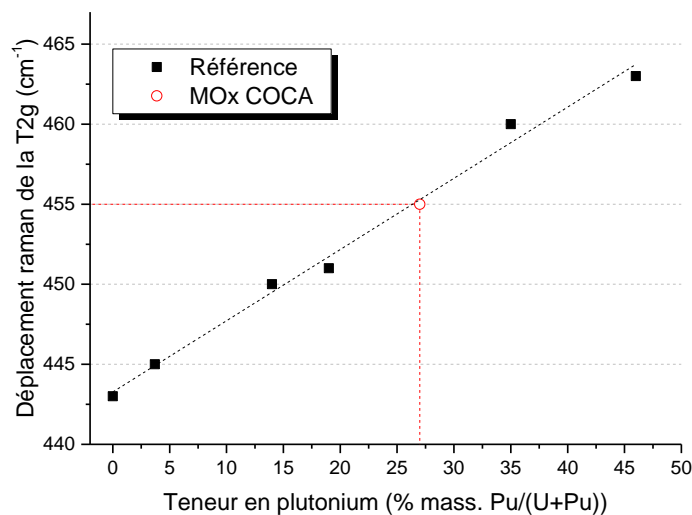


Figure II-6 : Comparaison de la T2g du MOx COCA avec les données de Elorrieta et al. [55] sur l'évolution de la T2g en fonction de la teneur en plutonium dans les matériaux U_{1-x}Pu_xO₂

En effet, la raie T2g correspond à un mode de vibration où les atomes d'oxygène se déplacent de manière symétrique autour de l'actinide qui reste immobile. La fréquence de vibration de ce mode dépend donc essentiellement de la liaison actinide/oxygène. C'est pourquoi on peut utiliser la position de la T2g pour caractériser la teneur en plutonium d'un MOx avec le plutonium en substitution de l'uranium, qui modifie la nature de cette liaison actinide -oxygène. Ainsi la position de la raie T2g d'un composé (U,Pu)O₂ dépend de manière linéaire de la concentration en Pu [55]. Cette relation peut aussi être mise à profit pour la caractérisation de la microstructure du combustible MOx.

L'ensemble de ces données semble indiquer une bonne homogénéité de la répartition du plutonium dans la matrice du MOx COCA à l'échelle du micron. Celui-ci sera désigné comme « MOx homogène » dans le manuscrit.

c) Isotopies et activités

En plus de la teneur et de la répartition du plutonium dans la matrice UO₂, l'isotopie joue un rôle majeur sur l'altération du matériau. En effet, l'activité du matériau est fonction de l'isotopie du plutonium.

Ainsi, deux lots différents de UO₂ dopés ont été étudiés dans le cadre de cette thèse : les lots 50 ans et 10 000 ans. La différence entre ces deux lots correspond à un rapport différent entre le ²³⁸Pu et le ²³⁹Pu :

- le lot 50 ans correspond à une activité alpha de 358 MBq.g_{UO₂}⁻¹ représentative d'un combustible UOx irradié à 47 GWj/t_{Mli} et refroidi 50 ans. L'activité alpha vient principalement du ²³⁸Pu, de période T_{1/2} = 87,76 ans et d'activité spécifique As = 6,34.10¹¹ Bq.g⁻¹ [59] ;
- le lot 10 000 ans correspond à une activité alpha de 18 MBq.g_{UO₂}⁻¹ représentative d'un combustible UOx irradié à 47 GWj/t_{Mli} et refroidi 10 000 ans. L'activité alpha vient principalement du ²³⁹Pu, de période T_{1/2} = 24 130 ans et d'activité spécifique As = 2,295.10⁹ Bq.g⁻¹ [59].

A noter que ces activités alpha sont également représentatives d'un combustible MOx 47,5 GWj/t_{Mli}⁻¹ refroidi 1 000 ans et 40 000 ans, comme présenté Figure II-7. Cependant, nous garderons les appellations UO₂ 50 ans et 10 000 ans au cours du manuscrit.

Pour le MOx homogène COCA, l'isotopie initiale représente une activité alpha de 2 200 MBq.g_{(U,Pu)O₂}⁻¹. Pour le MOx hétérogène MIMAS, l'isotopie initiale représente une activité alpha de 1 300 MBq.g_{(U,Pu)O₂}⁻¹. Les activités de ces matériaux sont placées sur la Figure II-7, en regard des activités alpha de différents combustibles au cours du temps.

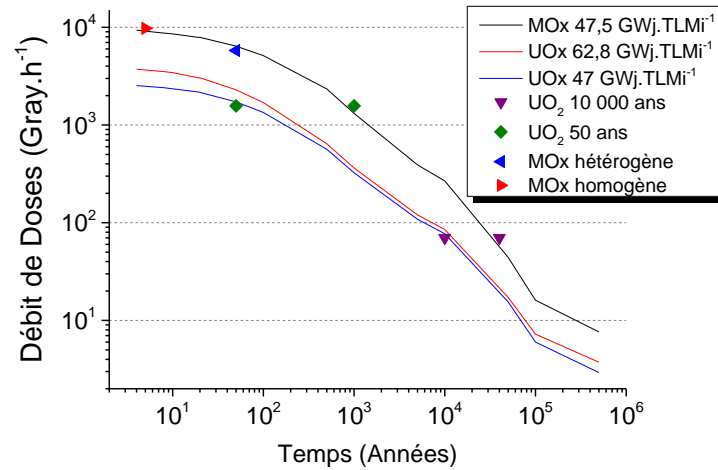


Figure II-7 : Activités alpha des matériaux étudiés par rapport aux activités alpha de différents combustibles irradiés au cours du temps.

Les activités alpha des matériaux étudiés sont bien supérieures à l'activité alpha réelle du combustible lorsque l'eau arrivera à son contact. Les isotopies initiales de tous les matériaux sont regroupées dans le Tableau II-3.

Tableau II-3 : Compositions isotopiques massiques dans le métal (sans O₂) des différents matériaux modèles lors de leurs fabrications.

Matériaux	Année	U _{tot}	²³⁵ U	²³⁸ U	Pu _{tot}	²³⁸ Pu	²³⁹ Pu	²⁴⁰ Pu	²⁴¹ Pu	²⁴² Pu	²⁴¹ Am
10 000 ans	2002	99,75	0,21	99,79	0,25	0,40	57,20	25,60	1,20	2,80	0
50 ans	2002	99,75	0,21	99,79	0,25	24,00	42,80	17,60	0,80	2,00	0
MOx Hétérogène	2000	91,57	0,25	99,75	8,43	1,77	59,15	25,99	6,82	6,28	1,85
MOx Homogène	1985	72,31	0,73	99,27	27,69	0,22	70,09	24,51	4,095	1,085	0,372

Au début des expériences de lixiviation, plusieurs années ont passé depuis la fabrication des matériaux. Ainsi, les isotopies ont été recalculées à l'aide du code CALDERA [60,61] afin d'être le plus représentatif possible des conditions expérimentales (Tableau II-4). La principale évolution est liée à la décroissance radioactive du ²⁴¹Pu en ²⁴¹Am.

Tableau II-4 : Compositions isotopiques massiques dans le métal (sans O₂) des différents matériaux modèles recalculées avec CALDERA en 2016.

Matériaux	U _{tot}	²³⁵ U	²³⁸ U	Pu _{tot}	²³⁸ Pu	²³⁹ Pu	²⁴⁰ Pu	²⁴¹ Pu	²⁴² Pu	²⁴¹ Am
10 000 ans	99,75	0,21	99,79	0,25	65,65	29,35	0,74	3,21	2,36	0,63
50 ans	99,76	0,21	99,79	0,24	25,53	50,45	20,72	0,50	2,36	0,00
MOx Hétérogène	92,89	0,26	99,74	7,11	1,53	58,27	25,57	2,97	6,19	5,47
MOx Homogène	73,02	0,75	99,25	26,98	0,17	69,98	24,42	0,88	1,08	3,47

En considérant ces nouvelles isotopies et les activités qui leurs sont associées, les débits de doses alpha de chaque matériau ont été calculés en utilisant la méthode de calcul de Sunder [62]. Pour les combustible MOx, les débits de doses bêta et gamma ont également été déterminés par calcul à différentes distances de la surface des pastilles en utilisant les codes de calcul Vaskin© 3.1.0 (bêta) et Mercurad© 1.04 (gamma). Les résultats sont présentés dans le Tableau II-5.

Tableau II-5 : Débits de doses alpha, bêta et gamma calculés à différentes distances de la surface pour chacun des matériaux

Matériaux	Débit de dose (Gy.h-1)						
	Alpha	Bêta			Gamma		
		50 µm	100 µm	1 cm	50 µm	100 µm	1 cm
10 000 ans	70	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
50 ans	1570	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Hétérogène	5780	$1,37.10^{-3}$	$1,29.10^{-3}$	0	0,184	0,173	$2,03.10^{-3}$
Homogène	9730	$0,53.10^{-3}$	$0,52.10^{-3}$	0	0,423	0,399	$2,20.10^{-3}$

Les débits de doses ainsi calculés indiquent un écart de 6 à 7 ordres de grandeur entre les émissions alpha et bêta/gamma. Cependant, l'énergie déposée dans le milieu dépend également de la distance parcourue et ainsi du volume dans lequel cette énergie est déposée. Une particule alpha parcourt en moyenne 40 µm dans l'eau, soit un volume de l'ordre de 10^{-3} cm³ dans le cadre de nos expériences. Pour les rayonnements bêta et gamma, la distance est supérieure, de l'ordre de quelques centimètres dans l'eau, ainsi la totalité du volume d'eau peut être considérée, soit 150 cm³ environ.

Ainsi, la différence entre l'énergie déposée et le volume considéré est de 2 ordres de grandeurs en faveur du rayonnement alpha. Dès lors, les énergies β/γ sont considérées comme étant négligeables en regard de l'énergie alpha. Ces matériaux sont donc bien représentatifs des conditions du stockage, l'activité alpha étant majoritaire à long terme.

d) Discussion sur les matériaux modèles

Après avoir présenté les matériaux utilisés dans cette étude, il semble important d'ajouter des précisions quant à l'altération du combustible irradié en conditions de stockage. En effet, si les matériaux modèles $U_{1-x}Pu_xO_2$ permettent d'étudier les rôles de l'activité et de la teneur en plutonium sur l'altération du combustible, ils ne sont pas parfaitement représentatifs du combustible irradié dans le stockage. La chimie et la microstructure du combustible irradié sont complexes, impliquant ainsi des mécanismes qui ne peuvent être pris en compte avec ces matériaux modèles, c'est pourquoi d'autres matériaux modèles peuvent également être utilisés. Par exemple, le SIMFUEL est une matrice UO_2 comportant onze éléments stables (Ba, La, Ce, Mo, Sr, Y, Zr, Rh, Ru et Nd) permettant ainsi de simuler la chimie du combustible ([18,19,22,23,63–65], non-exhaustif).

2. Les matériaux d'environnement

Afin de se rapprocher des conditions spécifiques du stockage géologique, il est nécessaire de prendre en considération la présence des matériaux d'environnement, à savoir le fer et ses produits de corrosion comme substitut du sur-conteneur en acier non allié et l'argilite du COx, la roche hôte du site de stockage.

a) *Le fer*

Afin d'étudier l'effet du fer sur la dissolution oxydante et ainsi simuler le sur-conteneur en acier non allié dans les conditions de stockage, des lames de fer métal polies ont été introduites. Celles-ci ont été approvisionnées auprès de la société Goodfellow avec une garantie de 99,99 % de pureté. Leurs dimensions sont de 2,5 par 2,5 cm avec une épaisseur de 125 μm . Avant utilisation, les lames de fer sont rincées à l'éthanol et nettoyées aux ultrasons pendant 2 min.

b) *L'argilite du COx*

L'argilite du COx utilisée dans cette étude est l'échantillon EST56016 fourni par l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets RadioActifs (ANDRA). L'échantillon a été prélevé par carottage sous atmosphère inerte (N_2) le 23 janvier 2017 dans le forage OHZ5004 à une profondeur de -489,8 m, soit -123,6 m NGF (Nivellement Général de la France).

Cette carotte d'argilite n'a pas fait l'objet d'une caractérisation particulière ainsi, sa composition minéralogique n'est pas connue ; c'est pourquoi nous nous sommes basés sur la composition moyenne de l'argilite pour estimer sa composition. L'argilite peut se décomposer en 4 grandes familles : les phyllosilicates (ou matériaux argileux), les carbonates, les tectosilicates et enfin les minéraux annexes. L'argilite étant un matériau hétérogène, plusieurs compositions moyennes sont présentées dans le Tableau II-6 [66].

Les phyllosilicates sont principalement un mélange d'illite et d'interstratifiées illite/smectite et représente 42 ± 11 %mass. de l'argilite. C'est cette fraction qui apporte la majorité de la capacité de sorption de l'argilite du COx [67].

La famille des carbonates représente 30 ± 11 %mass. de la roche et est principalement composée de calcite (minimum 80 %mass.). Cette fraction joue notamment un rôle important sur le pH de l'eau porale. Lors de la dissolution acide de l'argilite (voir protocole de fin d'expérience) c'est cette fraction que l'on cherche à dissoudre afin de pouvoir appliquer un pH final compris entre 2 et 3 et ainsi désorber l'uranium.

Tableau II-6 : Compositions massiques des minéraux majeurs de 3 lots d'argilite du COx [66,68].

Famille de minéraux	Minéral	Formule chimique	%mass.		
Phyllosilicates (minéraux argileux)	Illite	$(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$	16	13	12
	Illite/smectite	$(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2(n H_2O)$	26	27	18
	Kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	3	1,4	0,2
	Chlorite	$(Fe,Mg,Al)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$	2,2	1,9	1,9
TOTAL			47,2	43,3	32,1
Carbonates	Calcite	$CaCO_3$	21	21	32
	Dolomite/Ankérite	$CaMg(CO_3)_2 / Ca(Fe,Mg,Mn)(CO_3)_2$	3	5	4
	Sidérite	$FeCO_3$	1,9	1,4	1,1
TOTAL			25,9	27,4	37,1
Tectosilicates	Quartz	SiO_2	22	26	26
	Feldspath potassique	$KAlSi_3O_8$	2	1,9	1,8
	Plagioclases	$NaAlSi_3O_8 / CaAl_2Si_2O_8$	1	0,9	0,9
TOTAL			25	28,8	28,7
Minéraux annexes	Pyrite	FeS_2	0,7	0,7	0,7
	Oxyde de Titane	TiO_2	0,3	0,3	0,2
	Phosphate	$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	0,3	0,2	0,2
TOTAL			1,3	1,2	1,1

On notera également la présence d'une fraction non négligeable de fer dans l'argilite, avec 0,7 % massiques de pyrite et 1 à 2 % massiques de sidérite et autres matériaux à base de fer (hématite, magnétite, ankérite). Les matériaux argileux comportent également une part de fer structurale de l'ordre de 3 %mass. Cette quantité non négligeable de fer peut jouer un rôle important dans le concept du stockage géologique en réduisant les espèces oxydantes produites par la radiolyse de l'eau [20,31] ou en réduisant l'uranium +VI produit par la dissolution oxydante [24–30], l'empêchant ainsi de migrer.

Une quinzaine d'autres éléments sont également présents en traces dans l'argilite, certaines pouvant interférer avec l'altération du combustible. Il est important de noter la présence de 2,5 ppm d'uranium en moyenne [66].

Cet uranium se retrouve dans les minéraux ainsi que sous forme échangeable dans les argiles, il pourrait ainsi être observé lors des expériences de lixiviation.

Dans les expériences, l'argilite a été insérée sous forme de pastilles de $2,4 \pm 0,2$ mm d'épaisseur et de $26,5 \pm 0,5$ mm de diamètre, pour une masse comprise entre 3 et 3,5 g. La pastille d'argilite est maintenue dans un porte-argilite en titane afin d'éviter son délitement. La méthodologie d'intégration de l'argilite dans les expériences a été développée au cours de cette thèse et sera détaillée dans le chapitre IV.

B. Protocoles des expériences de lixiviation

Les expériences mises en place pour étudier le comportement à long terme du combustible nucléaire usé suivent un protocole développé au CEA depuis 2001. Ces expériences se déroulent dans un réacteur hermétique dans une boîte à gants inertée à l'argon ($O_2 < 2$ ppm). Les différentes parties du réacteur sont présentées sur la Figure II-8. Les parties en contact avec la solution (liner, porte échantillons, cannes plongeantes et porte-argilite) sont en titane (qualité T40) passivé par recuit à 450°C dans un four à mouffles pendant 3h. De cette manière, la surface en contact avec les matériaux et solutions est composée d'une couche de TiO_2 passivé, estimée à 138 cm^2 pour 150 ml de solution.

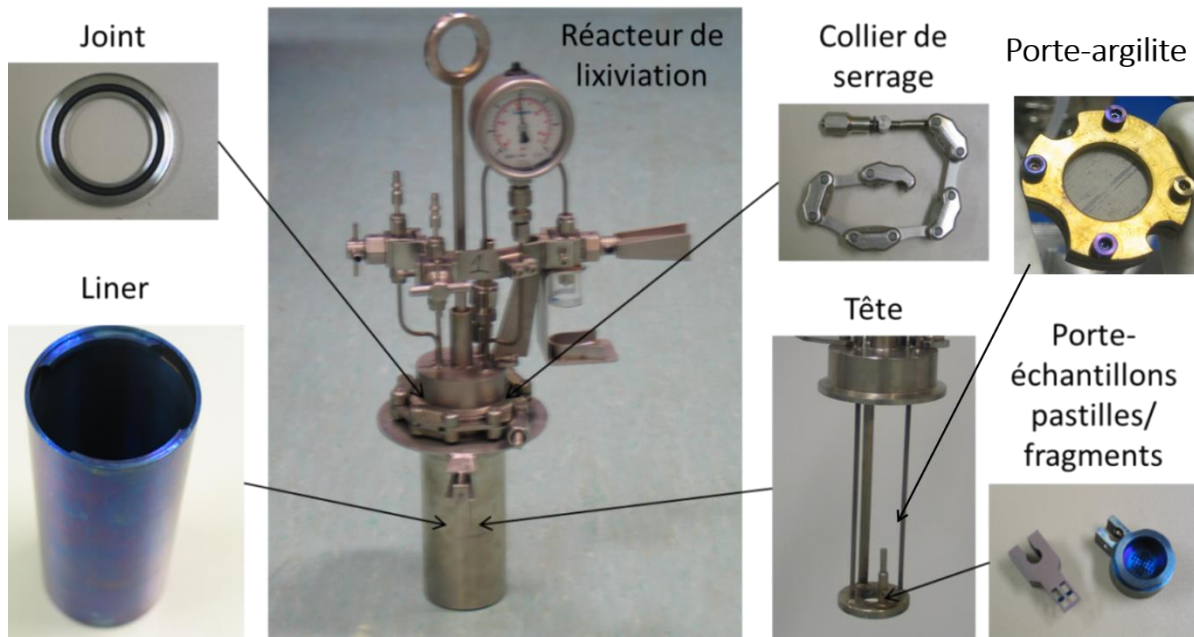


Figure II-8 : Photos des différents éléments constitutif du réacteur de lixiviation.

La Figure II-9 représente le déroulement général d'une expérience de lixiviation.

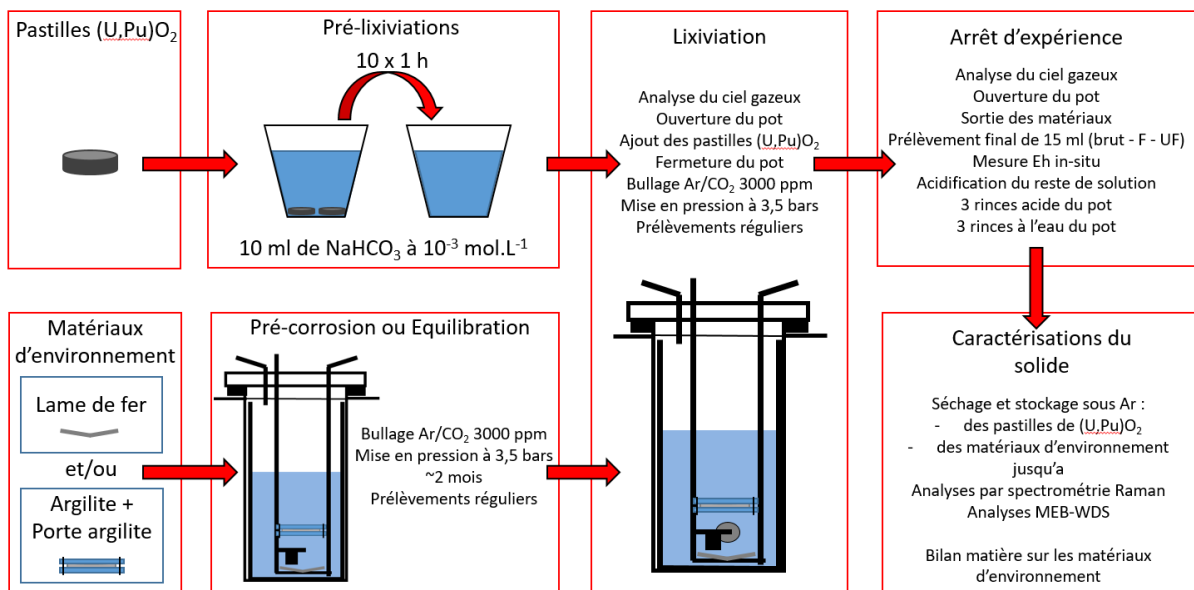


Figure II-9 : Schéma général du déroulement d'une expérience de lixiviation.

Dans cette thèse, une des nouveautés est l'intégration de l'argilite à ce protocole. Les expériences préliminaires qui ont permis de développer un protocole permettant cette intégration seront présentées dans le chapitre IV. Les paragraphes suivants présentent le protocole général ainsi que les protocoles particuliers découlant de la présence de chacun des matériaux d'environnement.

1. Préparation du milieu d'étude et des matériaux d'environnement

a) Préparation de l'eau carbonatée

La concentration typique en ions carbonate dans les eaux environnementales est de l'ordre de 10^{-3} mol.L⁻¹. Cette teneur en ions carbonate a donc été choisie pour les expériences de lixiviation de UO₂ en eau carbonatée réalisées dans la thèse de Benoist Muzeau [53]. La lixiviation du MOx MIMAS en eau carbonatée a été étudiée dans la thèse de Mélina Odorowski [20]. Ce matériau, d'une activité supérieure, avait été lixivié en eau carbonatée à 10^{-2} mol.L⁻¹ afin d'éviter la précipitation de phases secondaires en garantissant une concentration suffisante d'espèces complexantes de l'uranium. Dans cette thèse, l'expérience en eau carbonatée est menée sur le MOx COCA, dont l'activité est encore supérieure. Afin de rester comparable à l'expérience réalisée sur le MOx MIMAS, la concentration en ions carbonate est maintenue à 10^{-2} mol.L⁻¹.

Les solutions carbonatées utilisées sont obtenues par dissolution de poudre de NaHCO₃ (VWR AnalaR NORMAPUR) dans de l'eau ultra-pure (MilliQ). Les masses de poudre et d'eau sont adaptées en fonction de la concentration en HCO₃⁻ attendue. Avant utilisation, l'eau carbonatée est laissée en boîte à gants inertée afin de s'équilibrer avec l'atmosphère de la boîte (O₂ < 2 ppm).

b) Préparation de l'eau synthétique du Callovo-Oxfordien

Afin de représenter les conditions du stockage géologique profond, une eau porale d'argilite du COx synthétique est préparée en laboratoire. La composition de cette eau a été calculée par le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM) et approuvée par l'ANDRA sur la base d'analyses d'échantillons provenant du laboratoire d'étude souterrain de Meuse/Haute-Marne. Le protocole utilisé pour la fabrication de cette eau est décrit dans un rapport BRGM-ANDRA de 2008 et permet d'atteindre les valeurs en cations et anions présentées en Tableau II-7.

Tableau II-7 : Composition attendue de l'eau du COx synthétique du COx à 25 et 50°C préparé selon le protocole BRGM-ANDRA de 2008.

Température		[Na ⁺]	[K ⁺]	[Ca ²⁺]	[Mg ²⁺]	[Sr ²⁺]	[Cl ⁻]	[SO ₄ ²⁻]	[HCO ₃ ⁻]	[Si]
25 °C	mg.L ⁻¹	993	39,1	341	131	17,5	1454	1412	146	5,62
	mol.L ⁻¹	0,0432	0,0010	0,0085	0,0054	0,0002	0,0410	0,0147	0,0024	0,0002
50 °C	mg.L ⁻¹	966	39,1	397	99,7	18,2	1454	1345	232	9,8
	mol.L ⁻¹	0,0420	0,0010	0,0099	0,0041	0,0002	0,0410	0,0140	0,0038	0,0004

La préparation est réalisée à température ambiante (25°C) par dissolution de sels. Les masses des différents réactifs à peser sont présentées dans le Tableau II-8.

Tableau II-8: Masse des réactifs utilisés dans la préparation de 1 L d'eau synthétique du COx (protocole du BRGM-ANDRA de 2008)

Réactifs	Masse de chaque réactif pour 1 L de solution d'eau du COx 25°C (g)	Masse de chaque réactif pour 1 L de solution d'eau du COx 50°C (g)
Na₂SO₄	2,0880	1,9886
KCl	0,0775	0,0746
CaCl₂*2H₂O	1,2497	1,4555
Na₂O₃Si*9H₂O	0,0512	0,0995
NaCl	0,6861	0,6779
NaHCO₃	0,1428	0,1428
MgCl₂*6H₂O	1,0978	0,8335
SrCl₂*6H₂O	0,0560	0,0533

Tous les réactifs, sauf le métasilicate de sodium, sont pesés individuellement et introduits dans une fiole jaugée. La fiole est alors remplie aux trois-quarts d'eau ultra-pure, puis fermée et agitée régulièrement jusqu'à dissolution complète des réactifs (environ un jour). Le pH de la solution est alors mesuré (environ 8), et un mélange gazeux Ar 90% - CO₂ 10% est bullé jusqu'à l'atteinte d'un pH de 6,5. Une fois ce pH atteint, le métasilicate de sodium est introduit dans le flacon puis le volume final est ajusté avec de l'eau ultra-pure. Le pH est à nouveau mesuré (environ 7,5) et la solution est de nouveau dégazée avec le mélange Ar-CO₂ 90/10 jusqu'à obtention d'un pH de 7,2. Avant utilisation, un bullage supplémentaire peut être utilisé pour restaurer le pH de la solution à 7,2. La solution est systématiquement dosée par ICP-AES avant utilisation.

c) Préparation du fer

Dans les conditions de stockage, le fer du conteneur aura préalablement été corrodé par l'eau quand celle-ci entrera au contact du combustible. Ainsi, la concentration du fer en solution sera contrôlée par la ou les phases minérales issue(s) de la corrosion du conteneur (généralement dénommées produits de corrosion). Afin de représenter cette présence préalable de fer en solution, la lame de fer métal est pré-corrodée avant l'ajout des matériaux simulant le combustible [20,31]. Pour ce faire, 180 mL de solution d'eau du COx synthétique sont introduits dans le réacteur de lixiviation. Ce dernier est fermé puis la solution est dégazée par bullage Ar/CO₂ 3000 ppm pendant 1h30 environ. Le pot est alors ouvert, la lame de fer est insérée, puis le pot est à nouveau fermé et dégazé pendant 1h30 par le même mélange de gaz. Le ciel gazeux est alors analysé par chromatographie afin de vérifier l'absence d'oxygène, puis le pot est mis sous pression d'Ar/CO₂ 3000 ppm à 3,5 bars. La concentration des éléments présents dans l'eau du COx, la concentration de fer ainsi que le pH et le potentiel redox (Eh) sont alors suivis pendant deux mois.

Du fait de cette étape de pré corrosion, le volume de solution initiale est augmenté de 155 à 180 ml, ceci afin d'avoir un volume avoisinant les 155 ml lors de l'introduction des pastilles de combustible. En fin de pré-corrosion, le ciel gazeux est analysé par chromatographie, puis le pot est ouvert pour l'ajout des pastilles de combustible. La suite du protocole est détaillée plus loin dans ce chapitre.

d) Préparation de l'argilite

Les pastilles d'argilite ont été découpées et stockées sous atmosphère inerte en vue de ces expériences. L'eau synthétique du COx, bien que de composition très proche de l'eau du site de stockage, ne contient pas d'éléments en solution tel que le fer ou bien les composés organiques. C'est pourquoi il a été décidé de mettre dans un premier temps l'argilite en présence de l'eau du COx dans une étape d'équilibration avant d'ajouter les pastilles de combustible.

Un protocole similaire à celui de la pré-corrosion du fer est mis en œuvre. Ainsi, 180 mL de solution d'eau du COx synthétique sont intégrés dans le réacteur de lixiviation. Ce dernier est fermé puis la solution est dégazée par bullage Ar/CO₂ 3000 ppm pendant 1h30 environ. Pendant ce temps, une pastille d'argilite est ouverte en boîte à gants inertée afin d'éviter une potentielle oxydation des phases réductrices de l'argilite, telle que la pyrite. La pastille est alors pesée, mesurée puis insérée dans le « porte-argilite » conçu à cet effet et permettant d'éviter le délitement de l'argilite en présence d'eau. La pastille est alors rincée à l'eau déminéralisée afin d'enlever la poussière due à la découpe puis pesée à nouveau avec le porte-argilite. Le pot est alors ouvert, la pastille d'argilite est insérée au-dessus du porte-pastilles, à environ 1 cm, comme représenté Figure II-10. Le pot est ensuite fermé et dégazé pendant 1h30 par un flux d'Ar/CO₂ 3000 ppm.



Figure II-10 : Installation du porte-argilite sur les cannes plongeantes avant la fermeture du réacteur de lixiviation.

Le ciel gazeux est alors analysé par chromatographie afin de vérifier l'absence d'oxygène, puis le pot est mis sous pression à 3,5 bars. La concentration des éléments présents dans l'eau du COx, la concentration du fer ainsi que le pH et le potentiel redox (Eh) sont alors suivis pendant deux mois. Le carbone inorganique total et le carbone organique total sont également déterminés à intervalles réguliers par COTmétrie, ainsi que les concentrations d'anions sulfate et chlorure par chromatographie ionique. Des expériences préliminaires ont permis de montrer qu'un mois d'équilibration était suffisant, ainsi après un à deux mois d'équilibration, le ciel gazeux est analysé par chromatographie puis le pot est ouvert pour l'ajout des pastilles de combustible. La suite du protocole est détaillée plus loin dans ce chapitre.

2. Préparations des échantillons $U_{1-x}Pu_xO_2$

Avant les expériences de lixiviation, les pastilles de combustible ont été recuites à 1100°C pendant 5h et sous atmosphère Ar/H₂ 4 % (potentiel d'oxygène de -375 kJ.mol⁻¹) afin d'atteindre un rapport oxygène/métal proche de 2. Elles sont ensuite transférées en boîte à gants anoxique (<1 ppm O₂) où les expériences ont lieu. Avant insertion dans les réacteurs de lixiviations en titane les pastilles de combustibles sont pré-lixiviées en eau carbonatée à 10⁻³ mol.L⁻¹ afin d'enlever les phases oxydées qui auraient pu se former pendant la phase de transfert. Les résultats de ces pré-lixiviations sont présentés en Figure II-11.

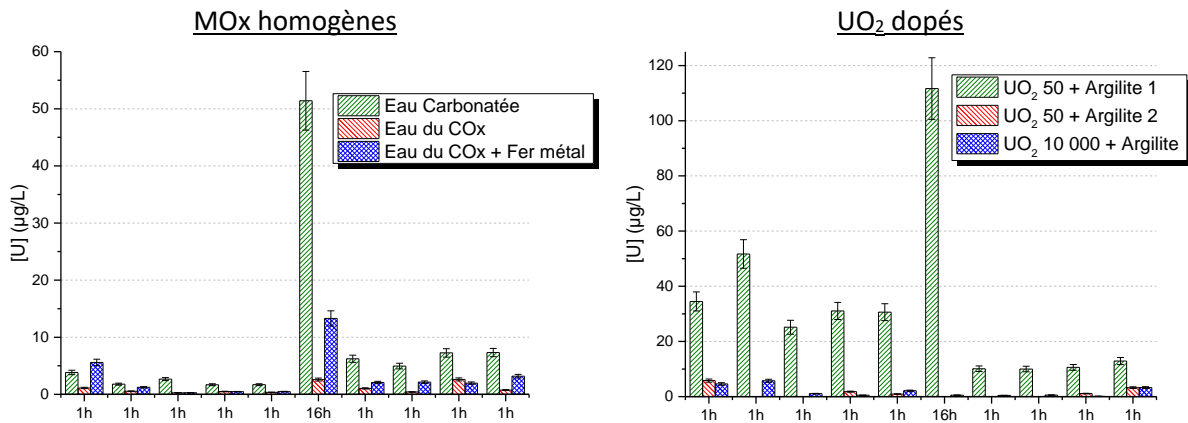


Figure II-11 : Relâchements en uranium lors des pré-lixiviations en eau carbonatée ($NaHCO_3 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) des pastilles de combustibles MOx homogène (à gauche), UO_2 dopées Pu 50 et 10 000 ans (à droite).

Les résultats indiquent de bons états de surface initiaux pour les MOx homogènes, la concentration n'excédant pas 8 µg.L⁻¹, en accord avec les concentrations obtenue pour des pastilles non oxydées (<10 µg.L⁻¹) [69], éliminant ainsi la possibilité d'un pic initial en U lors des expériences de lixiviation. Pour ce qui est des UO_2 dopés 50 ans, les pastilles utilisées lors de la première expérience de lixiviation en présence d'argilite indiquent un état de surface oxydé avec des relâchements importants lors des pré-lixiviations. Cet état initial est probablement dû à une entrée d'air dans le four lors du recuit ou entre la fin du recuit et le début des pré lixiviation. Cette expérience a donc été répétée avec un état de surface initial maîtrisé. L'expérience UO_2 dopé 50 ans présentant un état initial oxydé a tout de même été conservée et sera présentée dans le manuscrit à titre de comparaison avec l'état initial maîtrisé afin d'étudier l'effet de l'argilite sur la dissolution d'une couche oxydée. L'état initial des pastilles UO_2 10 000 est bien maîtrisé.

3. Protocole de lixiviation

Après les phases de pré-corrosion (fer) ou d'équilibration (argilite) et après la dernière étape de pré-lixiviation des pastilles de combustible en eau carbonatée ($[\text{HCO}_3^-] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), le pot de lixiviation est ouvert. Un prélèvement de solution est réalisé afin de connaître l'état initial de la solution puis les pastilles de combustible sont insérées dans le porte-échantillons. Le pot est alors refermé et dégazé pendant 1h30 min avec un mélange gazeux Ar/CO₂ 3000 ppm. Le ciel gazeux est alors analysé afin de vérifier l'absence d'oxygène puis le réacteur est mis sous pression à 3,5 bars. Cette surpression permet d'assurer un contrôle de l'atmosphère du pot évitant ainsi de polluer le ciel gazeux et/ou la solution tout en permettant de réaliser les prélèvements sur la durée de l'essai d'environ 1 an. Des prélèvements de solution sont alors réalisés en limitant le volume prélevé à 15% du volume total. Les échéances varient en fonction de l'avancement de l'expérience, les premiers prélèvements étant plus rapprochés (1, 3, 7, 15 et 30 jours) que les derniers (60, 90, 150, 210, 270 et 330 jours).

Le dernier prélèvement, marquant l'arrêt de l'expérience, est plus conséquent afin de filtrer à 0,45 μm et ultra-filtrer sur filtre alumine (0,02 μm) une partie de la solution pour déterminer les fractions solubles et colloïdales des espèces en solution. Le ciel gazeux est ensuite analysé par chromatographie puis le pot est ouvert. Les pastilles de combustible et les matériaux d'environnement sont déposés sur une feuille de polypropylène afin de sécher. Ils sont ensuite pesés puis caractérisés (MEB-EDS, Raman, etc...). Une mesure du potentiel redox (Eh) est finalement réalisée in-situ.

4. Protocole de fin d'expérience

Afin de réaliser un bilan matière total et ainsi définir la quantité totale d'uranium et de plutonium relâchée, il est nécessaire de considérer ce qui a pu être sorbé/précipité sur le titane (liner, porte échantillons). Pour ce faire, un protocole de fin d'expérience composé de diverses rinces a été mis en place. Trois parties distinctes de ce protocole de rinces sont décrites ici : dans un premier temps les rinces réalisées pour toutes les expériences, puis les protocoles spécifiques aux expériences en présence de fer et en présence d'argilite.

a) *Cas général*

La solution restante est volumée, transférée dans un autre contenant puis acidifiée à 1 mol.L⁻¹ avec une solution de HNO₃ 15 mol.L⁻¹. Après une nuit, un prélèvement est réalisé afin de déterminer la quantité de matière finale en solution.

En parallèle, 180 ml de HNO₃ à 2 mol.L⁻¹ sont insérées dans le pot. Le pot est alors refermé (avec le porte échantillon). Après une nuit, un prélèvement est réalisé afin de déterminer la quantité sorbée/précipitée sur les pièces en titane (liner + porte échantillons). En tout, 3 rinces acide de ce genre sont réalisées, les deux suivantes étant réalisées avec de l'acide 1 mol.L⁻¹. Finalement, 3 rinces à l'eau sont réalisées de la même manière, clôturant ainsi l'expérience de lixiviation. Le schéma de la Figure I-12 représente ce protocole expérimental de fin d'expérience.

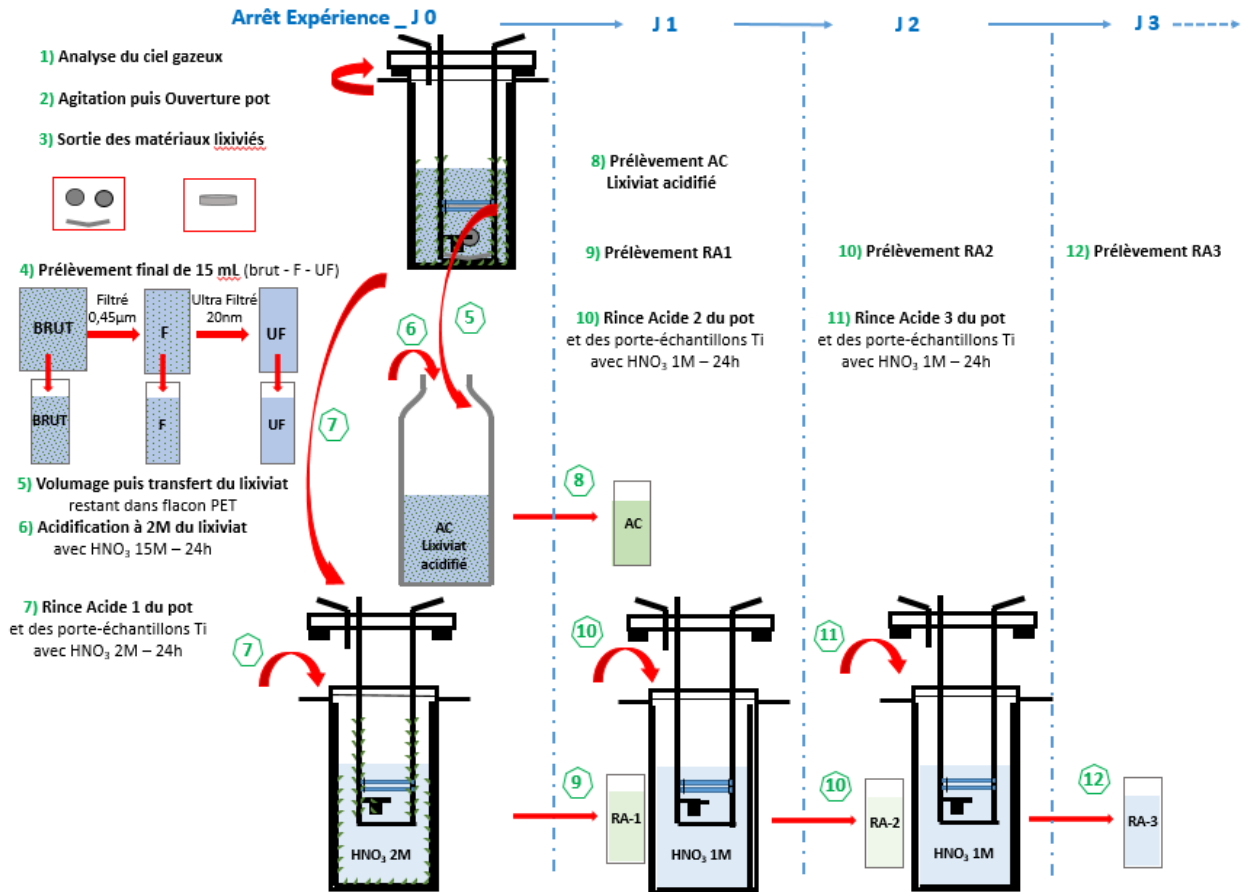


Figure I-12: Schéma général représentant le protocole de fin d'expérience de lixiviation

b) Cas des lames de fer

Dans le cas des expériences en présence de fer, une partie de l'uranium et du plutonium ont pu précipiter ou se sorber sur la lame de fer. Ainsi, une rinçage acide de la lame de fer est également réalisée. Dans un premier temps, la lame de fer est découpée en 2 : une partie est conservée pour les caractérisations du solide (MEB et Raman), l'autre est utilisée pour la rinçage. Cette seconde partie est alors pesée puis plongée dans 5 ml d'acide HNO_3 à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ pendant 5 à 10 min. La solution est alors récupérée puis acidifiée à 1M par HNO_3 . Une seconde rinçage acide est réalisée de la même manière afin de confirmer la récupération de la totalité de la matière retenue sur la lame de fer.

c) Cas de l'argilite

Dans le cas des expériences en présence d'argilite, une partie de l'uranium et du plutonium ont pu précipiter ou se sorber sur la pastille d'argilite. Afin de déterminer cette quantité de matière, un protocole de désorption a été mis en place. Ce protocole, adapté de celui de R. Dagnelie *et al.* [70], consiste dans un premier temps à mettre l'argilite en suspension dans de l'eau à hauteur de 3 ml d'eau par gramme d'argilite. Ensuite, une solution de HNO₃ à 15 mol.L⁻¹ est ajoutée afin de dissoudre les carbonates, estimés à 30% massiques dans l'argilite. Pour une pastille d'argilite moyenne de 3,5 g, le volume ajouté est de 0,7 ml. Le pH est alors mesuré puis des ajouts de solution de HNO₃ à 2 mol.L⁻¹ sont réalisés jusqu'à l'atteinte d'un pH 2. L'argilite pouvant naturellement contenir jusqu'à 2,5 ppm d'uranium, il est important de ne pas acidifier en dessous de pH 1,5-2 afin de ne pas déstabiliser les phases cristallines contenant cet uranium, faussant ainsi les résultats de désorption. Le mélange est alors agité régulièrement et laissé à l'équilibre pendant 2 jours. Après décantation, le surnageant est prélevé, filtré à 0,45 µm puis ultra filtré sur filtre alumine à 0,02 µm. Finalement, un ajout de 5 ml de HNO₃ à 4 mol.L⁻¹ est réalisée avant de faire un dernier prélèvement. Plus de détails concernant ce protocole, développé au cours de la thèse, seront présentés au début du chapitre IV.

C. Les méthodes d'analyses et de caractérisations

Afin de suivre l'altération des matériaux étudiés, plusieurs méthodes d'analyses et de caractérisations ont été mises en œuvre. Dans un premier temps, les analyses en solutions ont permis le suivi de l'altération au cours du temps en suivant les concentrations des éléments d'intérêts ainsi que des paramètres physico-chimiques pH et potentiel redox. En fin d'expérience, les surfaces des matériaux ont été caractérisées afin d'observer les potentielles évolutions de surface, que cela soit du point de vue de la composition élémentaire ou de la nature des phases formées.

1. Analyses des solutions et des gaz

a) Eh – pH

Les deux paramètres physico-chimiques ayant été suivis au cours des expériences sont le Eh et le pH en raison de leur importance vis-à-vis de la géochimie du système. Entre autres, l'uranium et le fer sont des espèces très sensibles aux conditions redox, tandis que la spéciation des espèces carbonatées est sensible au pH.

Le potentiel redox Eh a été mesuré à l'aide d'un multi-analyseur Consort C5010 et d'une électrode au Pt WTW SenTix ORP. Avant chaque mesure, l'électrode Eh est calibrée avec une solution tampon à 220 mV. Le pH a été mesuré avec l'électrode Mettler Toledo Ingold LoT406-M6-DXK-S7/25 ou l'électrode Schott Instruments Blue Line 22 pH. L'électrode pH est calibrée avec des solutions tampons à pH 4, 7 et 10.

Ces deux paramètres ont été mesurés ex-situ dans des prélèvements de 0,5 mL au cours de la lixiviation, et in-situ lors de l'ouverture du réacteur à l'arrêt de l'expérience. Le Eh est mesuré en premier car il s'agit du paramètre le moins stable dans le temps. Les valeurs ont été notées à 2 min, 5 min et 10 min après plongée de l'électrode dans la solution. La valeur du pH, plus stable, a été relevée 2 min et 5 min après la plongée de l'électrode de pH dans la solution.

b) KPA

L'uranium est issu de la dissolution de la matrice UO_2 et, même s'il n'est pas toujours traceur, son analyse donne une indication sur les mécanismes d'altération.

Les concentrations d'uranium dans les solutions de lixiviation ont été évaluées par cinétique de phosphorescence laser, notée KPA pour Kinetic Phosphorescence Analysis. Le principe de cette méthode est d'exciter les ions uranyle à l'aide d'un laser pulsé et de mesurer l'intensité de la phosphorescence en décolorant.

L'appareil Chemchek KPA11 nucléarisé dans la sorbonne active 594 SO 001 du L30 (Atalante) a été utilisé pour ces analyses. Cette technique permet de mesurer l'uranium en solution lorsque sa concentration est supérieure à $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ c'est-à-dire de $4,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$. Notons que $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ correspond à la limite de solubilité de UO_2 . Pour des teneurs supérieures à $100 \mu\text{g.L}^{-1}$, l'analyse peut être réalisée par ICP-AES.

Pour les expériences en eau du COx, la chimie complexe de l'eau et notamment la présence de chlore perturbe l'analyse. Afin de palier ce problème, les échantillons sont minéralisés, c'est-à-dire fortement acidifiés avec un volume de HNO_3 15 mol.L^{-1} puis amenés à sec par évaporation. Le résidu est alors repris par dissolution dans un volume connu de HNO_3 à 1 mol.L^{-1} .

L'analyse de l'uranium nécessite un volume d'échantillon de 1 mL en milieu eau du COx et un volume inférieur à 0,500 mL en eau carbonatée. Cette technique est donc avantageuse d'une part pour sa limite de quantification très basse, mais également pour sa faible consommation de lixiviat et le peu d'effluents produits.

c) Radiométrie

L'altération sous eau des pastilles de UO_2 dopé Pu ou de combustible MOx mène au relâchement en solution de radionucléides. Leur analyse a été réalisée au laboratoire L30 à l'aide de différentes méthodes : comptage alpha et bêta, spectrométrie alpha et spectrométrie gamma.

Le comptage alpha/beta a été effectué avec l'appareil IN 20 d'Eurisys Mesure dont la limite de quantification de l'activité totale est de $0,1 \text{ Bq.mL}^{-1}$. Les échantillons liquides nécessitent préalablement une étape de préparation en boîte à gants visant à obtenir des dépôts sur des disques de mesure par évaporation. Le compteur alpha/beta étant situé hors boîte à gants, les disques doivent être manipulés à l'air libre lors du transfert de la boîte à gants de préparation vers l'appareil de mesure. Pour cette raison, l'activité du dépôt sur un disque ne doit pas dépasser 100 Bq. En cas de nécessité d'analyser un échantillon présentant une activité supérieure, celui-ci devra préalablement être dilué ou la quantité du dépôt devra être réduite. Les temps de comptage varient de l'ordre de l'heure pour les échantillons les plus concentrés à une vingtaine d'heures pour les moins concentrés.

Les disques de comptage précédemment utilisés sont ensuite analysés par spectroscopie alpha à l'aide du spectromètre Alpha Analyst de Canberra. Les isotopes les plus couramment dosés au laboratoire par cette technique sont : ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Am et ^{244}Cm . La limite de quantification de l'activité totale est de $0,1 \text{ Bq.mL}^{-1}$.

Notons que l'analyse de Pu est très difficile en eau synthétique du COx. En effet, la forte charge en sels forme une croûte lors du dépôt d'échantillon de solution et masque le signal de Pu en spectrométrie alpha. Ainsi, les échantillons sont dilués au minimum 5 fois afin de palier ce problème. La limite de quantification en eau du COx est donc augmentée à $0,5 \text{ Bq.mL}^{-1}$.

La spectrométrie gamma permet le dosage des isotopes émetteurs gamma, les isotopes le plus souvent dosés au laboratoire sont ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{241}Am , ^{154}Eu , ^{155}Eu et ^{60}Co . Les mesures sont réalisées sur 1mL de solution acidifiées 1M par ajout d' HNO_3 15M avec l'appareil Canberra DSA 2000 équipé d'un détecteur bas bruit GeHP. Dans le cadre de cette thèse, seul ^{241}Am présentera un intérêt, les autres isotopes étant recherchés pour s'assurer de l'absence de pollutions. La limite de quantification est de $0,1 \text{ Bq}\cdot\text{mL}^{-1}$.

d) Quantification de H_2O_2

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est la principale espèce moléculaire issue de la radiolyse de l'eau induite par l'irradiation provenant des différents matériaux étudiés (UO_2 et MOx). De plus, c'est un oxydant fort qui est à l'origine de la dissolution oxydante de la matrice de ces matériaux.

Les concentrations en H_2O_2 ont été évaluées par chimiluminescence. Cette méthode consiste à mesurer la lumière produite lors de la réaction d'oxydation de l'isoluminol par H_2O_2 . L'appareil utilisé est un luminomètre Turner Designs TD20/20 installé dans la sorbonne active 594 SO 001 du L30. Cette technique permet de mesurer H_2O_2 dans une gamme de concentration relativement basse de $1\cdot 10^{-7}$ à $1\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Elle présente cependant quelques contraintes.

Du fait de l'instabilité thermodynamique de la molécule H_2O_2 au cours du temps, la mesure de sa concentration doit être effectuée immédiatement après prélèvement de l'échantillon.

Pour une analyse, l'appareil nécessite une injection de 200 μL de solution à doser. En plus de l'analyse de l'échantillon initial, quatre ajouts dosés sont réalisés. Cette série est répétée trois fois, ce qui porte à 3 mL le volume d'échantillon nécessaire au dosage de H_2O_2 . Cette analyse n'est donc pas effectuée systématiquement mais seulement à certaines échéances afin de ne pas consommer trop de lixiviat.

De plus, cette méthode est très sensible à la présence de cations en solution qui sont susceptibles de modifier le rendement de chimiluminescence. Ainsi, en eau du COx , en présence de fer ou en présence de fortes teneurs en uranium ou radioéléments, l'analyse de H_2O_2 par cette méthode est très compliquée ou n'est plus possible.

Pour certaines expériences, la concentration de H_2O_2 a pu être déterminée par spectroscopie d'absorbance UV-Vis. Cette méthode consiste à doser l'ion tri-iodure, formé suite aux réactions :



Le maximum d'absorbance de l'ion I_3^- est à 350 nm, longueur d'onde utilisée pour les dosages. Dans le cas de milieux complexes, un spectre complet d'absorbance est réalisé afin de voir un éventuel effet de matrice. Les spectres sont réalisés entre 320 et 420 nm. La limite de détection pour cette méthode est de l'ordre de $5\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Bien que les concentrations attendues de H_2O_2 soient en général bien inférieures à cette limite de détection, cette méthode étant moins sensible à la matrice elle a pu être utilisée pour s'assurer que la concentration de H_2O_2 était inférieure à la limite de détection de $5\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

e) ICP-AES

L'eau du COx présente une chimie complexe contenant de nombreux cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Na^+ , K^+) et de la silice dissoute H_4SiO_4 . En présence de fer, l'ion Fe^{2+} peut également être présent. Ces cations peuvent être à l'origine de la précipitation de phases secondaires, par exemple avec l'uranium issu de l'altération du combustible. En présence d'argilite, ces concentrations peuvent également être amenées à varier en fonction des échanges avec l'argilite. Ainsi, les concentrations de ces éléments ont été suivies. Les échantillons sont systématiquement filtrés à $0,45 \mu\text{m}$ puis acidifiés avant analyse.

Les cations majeurs présents dans les lixiviats ont été analysés par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) c'est-à-dire par spectrométrie à torche plasma. Cette technique permet l'analyse des éléments du lithium à l'uranium dans une gamme de concentration de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ à 100mg.L^{-1} , ces limites pouvant varier selon l'élément et le milieu d'analyse. Dans notre cas, les éléments principalement analysés sont les éléments constitutifs de l'eau du COx (Ca, Mg, Sr, Na, K, Si), le fer, et l'uranium quand sa concentration devient supérieure à $100 \mu\text{g.L}^{-1}$. Les analyses ont été réalisées grâce à l'appareil Jobin Yvon JY 46+ disponible au laboratoire L30 dont le système d'introduction d'échantillons et la torche à plasma sont implantés en boîte à gants. L'incertitude associée aux résultats en utilisant cette technique est de $\pm 3\%$ pour des concentrations supérieures à 10mg.L^{-1} , de $\pm 5\%$ pour des concentrations comprises entre 1 et 10mg.L^{-1} et de $\pm 20\%$ pour des concentrations inférieures à 1mg.L^{-1} . Au niveau des limites de quantification, variable suivant les éléments, l'incertitude est de 80%.

f) Chromatographie Ionique

Les anions sont analysés dans l'eau du COx où Cl^- et SO_4^{2-} sont présents en quantités importantes. Ils ont été dosés par chromatographie ionique à l'aide du chromatographe METROHM COMPACT 881 PRO. Cet appareil est nucléarisé dans la sorbone active 594 SO 001 du laboratoire L30 (Atalante). Il permet l'analyse des espèces F^- , Cl^- , NO_2^- , Br_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} et des composés organiques tels qu'acétate, formiate, oxalate, etc. dans une gamme de concentration de 0,1 à 1mg.L^{-1} . Au-delà, des dilutions sont réalisées. L'incertitude associée aux résultats des analyses des anions dans l'eau du COx est de $\pm 3\%$ pour des concentrations supérieures à 10mg.L^{-1} , de $\pm 5\%$ pour des concentrations comprises entre 1 et 10mg.L^{-1} et de $\pm 20\%$ pour des concentrations inférieures à 1mg.L^{-1} .

g) Carbone organique et inorganique total

Les concentrations en Carbone Organique Total (COT) et Carbone Inorganique Total (TIC) sont obtenues à l'aide d'un analyseur de carbone BIORITECH de modèle 1030W OI-ANALYTICAL. Le principe de la méthode consiste en la détection par infrarouge du CO_2 produit par les réactions d'acidification du carbone minéral (CIT) puis d'oxydation du carbone organique (COT). Le carbone considéré inorganique correspond aux espèces HCO_3^- , H_2CO_3 , Na_2CO_3 et CaMgCO_3 , c'est-à-dire la famille des carbonates. Le carbone organique correspond à tout le carbone restant en solution. La gamme de concentration lors des analyses est comprise entre 0,5 et 10mg/L .

h) Chromatographie en phase gazeuse

L'analyse des gaz permet, d'une part, de s'assurer de l'absence de fuite et d'oxygène dans le système, et, d'autre part, d'identifier la présence d'espèces telles que $H_2(g)$ pouvant être produit par radiolyse de l'eau ou par corrosion du fer en conditions anoxiques.

Pour les expériences menées dans la boîte à gants inertée du laboratoire L30, l'atmosphère gazeuse présente dans les pots de lixiviation a pu être analysée par chromatographie en phase gazeuse (CPG) à l'aide du MicroGC 3000 de SRA Instruments implanté dans la boîte à gants inertée. Cet appareil est étalonné pour la détection de H_2 , O_2 , N_2 et He gazeux avec une limite de quantification de 1 ppm. Les mesures ont été réalisées en début d'expérience afin de s'assurer de l'absence d'oxygène dans le milieu et en fin d'expérience avant ouverture du réacteur.

2. Les méthodes de caractérisation du solide

En fin d'expérience, les surfaces des matériaux lixiviés (pastilles de combustible et lame de fer) ont été caractérisés afin d'observer l'évolution des surfaces altérées mais également d'identifier de potentielles phases secondaires et leurs compositions.

a) Imagerie par microscopie électronique à balayage

Des observations de la surface des différents échantillons ont été réalisées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) afin d'étudier l'évolution des surfaces après lixiviation et de repérer les précipitations de phases secondaires.

Cette technique repose sur l'analyse de particules (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés) émises par un échantillon balayé par un faisceau d'électrons. Les particules sont analysées par différents détecteurs selon ce que l'on souhaite observer. Les électrons secondaires permettent d'observer la topologie de la surface de l'échantillon, tandis que les électrons rétrodiffusés mettent en évidence les différences chimiques. Le couplage du MEB avec un microanalyseur X (EDS pour Energy Dispersive Spectroscopy) permet également de réaliser une analyse élémentaire sur un point de la surface.

Deux microscopes différents ont été utilisés selon l'activité des échantillons et les besoins en termes de résolution d'image.

Les échantillons très actifs (tels que les MO_x irradiés) ou nécessitant une résolution moins élevée ont été caractérisés à l'aide du microscope JEOL JSM 6300 installé en boîte blindée au laboratoire L29 (DHA, Atalante). Dans ce cas, les échantillons n'ont pas été métallisés et une tension d'accélération de 20 kV a été utilisée.

Les échantillons ne dépassant pas une activité β - γ de 20 mCi (740MBq) et nécessitant une résolution supérieure ont été observés à l'aide du microscope électronique à balayage ZEISS SUPRA 55 WDX du laboratoire LCC (initialement LEMA) sur Atalante.

b) Analyses élémentaires

Des analyses élémentaires des surfaces lixiviées ont été réalisées par microsonde électronique afin de compléter les analyses EDS. La sonde Cameca SXR 50 utilisée pour ces analyses est installée en boîte blindée au laboratoire L29 de l'installation Atalante (DHA, Atalante). Elle est munie de quatre détecteurs WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy) permettant l'analyse simultanée de quatre éléments.

Cette technique a été utilisée en mode cartographique et en analyse qualitative de manière à étudier la répartition des différents éléments à la surface des échantillons. Les conditions opératoires ont été définies par une tension d'accélération de 20 kV et un courant de faisceau d'environ 60 nA. Les images et les analyses ont été respectivement acquises en mode électrons secondaires et WDS. La limite de détection de l'appareil varie de quelques centaines de ppm pour les éléments les plus lourds à 1000 ppm pour les éléments les plus légers.

c) Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été mise en œuvre pour identifier les phases secondaires observées au MEB ou évaluer l'état d'oxydation de divers échantillons. Le dispositif est composé d'un spectromètre HORIBA Labram HR800 couplé à un microscope optique permettant d'observer l'échantillon. Le microscope est installé dans un caisson blindé de la chaîne C19 d'Atalante (DHA, CEA Marcoule) tandis que le spectromètre est situé à l'extérieur de la cellule blindée et relié au microscope par fibre optique. L'objectif x100 du microscope a principalement été utilisé. Le laser dispose d'une unique fréquence d'excitation à 532 nm et d'une résolution spatiale d'environ $1 \mu\text{m}^3$. La puissance du laser et le temps d'acquisition ont été réglés à chaque mesure en fonction du type de phase afin d'obtenir le meilleur signal possible tout en évitant la dégradation des échantillons sous faisceau.

D. Traitement des résultats

Plusieurs paramètres sont pris en compte pour décrire l'altération du combustible : la surface altérée, la composition initiale, la répartition d'un élément entre différents états (en solution, colloïdal, sorbé). Afin de pouvoir comparer les matériaux entre eux, mais également afin de pouvoir établir des bilans matières, les résultats obtenus nécessitent un traitement mathématique. Ce paragraphe présente les traitements effectués.

1. Bilan massique et répartition des éléments

Les éléments relâchés lors de l'altération peuvent se retrouver dans différentes phases. Les prélèvements effectués servent à déterminer la répartition de chacun des éléments et ainsi établir le bilan des relâchements totaux (m_{total}). Ainsi, sont prises en compte :

- La masse de l'élément soluble ($m_{soluble}$), déterminée à l'aide du prélèvement ultra-filtré réalisé en fin d'expérience ;
- La masse de colloïdes ($m_{colloïdes}$), déterminée par la différence entre le prélèvement brut et le prélèvement ultra-filtré réalisé en fin d'expérience ;
- La masse sorbée ou précipitée ($m_{sorbé/précipité}$) sur le réacteur en TiO_2 , déterminée en additionnant les quantités retrouvées lors des rinces acides et à l'eau du réacteur ;
- La masse sorbée ou précipitée sur la lame de fer ($m_{lame\ de\ fer}$), déterminée lors de la rince acide de la lame de fer ;
- La masse sorbée ou précipitée sur l'argilite ($m_{argilite}$), déterminée lors de l'attaque acide de l'argilite.

La précipitation ou sorption à la surface des pastilles de combustible n'est pas prise en compte dans ce bilan. La somme de ces termes permet ainsi de connaître le relâchement total d'un élément :

$$m_{total} = m_{soluble} + m_{colloïdes} + m_{sorbé/précipité} + m_{lame\ de\ fer} + m_{argilite} \quad \text{Éq. II-3}$$

La masse de l'espèce (m_i) est calculée à partir du produit de la concentration de l'élément dans le prélèvement (C_i) et du volume dans lequel a été réalisé le prélèvement (V) :

$$m_i = C_i \cdot V \quad \text{Éq. II-4}$$

2. Suivi de l'altération : méthode de la perte de masse normalisée

Afin de comparer les données issues des différentes expériences de lixiviation, il est nécessaire de normaliser les résultats obtenus. La méthode de la perte de masse normalisée (N_L) est utilisée dans cette thèse. Celle-ci permet de normaliser les résultats par rapport à deux paramètres clés de l'altération : la surface de l'échantillon altérée et sa composition initiale. La perte de masse normalisée d'un élément i ($N_L(i)$) s'exprime en $mg.m^{-2}$ selon l'équation suivante :

$$N_L(i) = \frac{m_{i,solution}}{x_i \times S} \quad \text{Éq. II-5}$$

avec :

- $m_{i,solution}$: masse de l'élément i en solution (mg) ;
- x_i : fraction massique de l'élément i dans le solide (sans unité) ;
- S : surface du solide (m^2).

La fraction massique de l'élément i est définie par :

$$x_i = \frac{m_{i,solide}}{m_{solide}} \quad \text{Éq. II-6}$$

avec :

- $m_{i,solide}$: masse de l'élément i dans le solide (mg) ;
- m_{solide} : masse totale du solide (mg).

Une vitesse de dissolution normalisée de l'élément i ($R_L(i)$) peut ensuite être calculée en $mg \cdot m^{-2} \cdot j^{-1}$:

$$R_L(i) = \frac{d}{dt}(N_L(i)) = \frac{1}{x_i \times S} \times \frac{d}{dt}(m_{i,solution}) \quad \text{Éq. II-7}$$

La dissolution d'un matériau est dite congruente lorsque $R_L(i)$ est indépendante de l'espèce i considérée. Dans ce cas, la vitesse de dissolution normalisée est égale à la vitesse de dissolution de n'importe quel élément i. On peut aussi définir le rapport de congruence R_{ij} comme le rapport des vitesses de dissolution normalisées de deux espèces i et j :

$$R_{ij} = \frac{R_L(i)}{R_L(j)} \quad \text{Éq. II-8}$$

Si $R_{ij} = 1$, alors la dissolution des éléments i et j est dite congruente.

Dans le cadre de cette étude, les surfaces considérées pour les matériaux lixiviés ont été estimées par la surface géométrique sans facteur de correction de la rugosité.

Pour une pastille, la surface S (en m^2) se calcule donc avec la formule suivante :

$$S = 2 \times (\pi \cdot r^2) + h \times (2 \cdot \pi \cdot r) \quad \text{Éq. II-9}$$

avec :

- r : rayon de la pastille (m) ;
- h : hauteur de la pastille (m).

Chaque expérience a été réalisée avec deux pastilles, leurs surfaces sont donc additionnées. Bien que la surface soit amenée à évoluer au cours des expériences de lixiviation, cette évolution ne peut pas être quantifiée. Cette évolution ne sera pas considérée dans les calculs, mais sera discutée pour certaines expériences.

III. Modélisation des processus hydrogéochimiques et du transport réactif

A. Introduction aux codes de calcul CHESS et HYTEC

Dans le milieu environnemental, les éléments chimiques sont présents sous différents états (minéraux, gaz, sorbé, dissous en solution, etc...) et sous différentes espèces chimiques (complexes aqueux, complexes de surface, etc...). Le code de spéciation CHESS [71] (Chemical Equilibrium of Species and Surfaces), développé par l'Ecole des Mines de Paris, permet de calculer la distribution quantitative des éléments entre ces différents états et espèces en solution. CHESS est basé sur l'équilibre thermodynamique du système mais permet également l'insertion de cinétiques chimiques et ainsi l'intégration de la donnée temps. Les principales réactions considérées dans le code sont les réactions en solution aqueuse (acide/base, oxydo-réduction, complexation), de précipitation et dissolution des minéraux, de sorption et d'échange ionique. Le code s'appuie sur des bases internationales de données thermodynamiques quantifiant les réactions chimiques pour des milliers d'espèces. La base de données « ThermoChimie », développée par l'ANDRA, est retenue pour cette thèse [72].

Cette méthode de calcul est très efficace dans les milieux statiques en batch, cependant des processus hydrodynamiques comme la diffusion ou le transfert advectif/dispersif de solutés et de gaz ne sont pas pris en compte et peuvent jouer un rôle prédominant dans l'évolution physicochimique du milieu. Le code HYTEC [73], également développé par l'Ecole des Mines de Paris, permet de simuler le transport réactif dans un milieu poreux saturé ou non saturé en eau.

Au cours de cette thèse, la modélisation des processus hydrogéochimiques et du transport réactif a été mise en œuvre principalement dans le chapitre V, sur l'étude de l'altération du MOx homogène en conditions environnementales.

1. Le code CHESS

a) Loi de correction d'activité pour les espèces en solution

L'activité d'une espèce peut être reliée à la concentration par la relation :

$$a_i = \gamma_i \frac{C_i}{C^0} \quad \text{Éq. III-1}$$

avec :

- C_i la concentration de l'élément i en mol.L^{-1} ;
- C^0 la concentration de référence égale à 1 mol.L^{-1} ;
- a_i l'activité de l'élément i (sans unité) ;
- γ_i le coefficient d'activité de l'espèce i (sans unité).

Dans CHESS/HYTEC, le coefficient d'activité est calculé par différentes lois de correction d'activité (Davies, Davies tronquée, B-dot, SIT). La loi de Davies tronquée, qui s'applique aux solutions de forces ioniques I inférieures à 0,3, a été retenue. Dans ce cas, le coefficient d'activité est défini par :

$$\ln \gamma_i = -Az_i^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - bI \right] \quad \text{Éq. III-2}$$

avec :

- z_i la charge électrique de l'espèce i ;
- A et b des constantes empiriques dépendantes de la température ;
- I la force ionique en mol.L⁻¹.

b) Réactions acido-basiques et de complexation en solution

Dans le cadre de cette étude, les réactions de complexation, d'oxydo-réduction et de précipitation/dissolution sont les plus importantes vis-à-vis de la chimie du système. Les réactions de complexation en solution interviennent entre un cation portant x charges positives (noté M^{x+}) et un ou des ligand(s) portant y charges négatives (noté L^{y-}) qui s'associent pour former un complexe cation-ligand :



La constante K d'équilibre thermodynamique de la réaction présente une expression de type bilan de masse qui se définit comme suit :

$$K = \frac{a_{ML_n^{(x-ny)}}}{a_{M^{x+}} \cdot (a_{L^{y-}})^n} \quad \text{Éq. III-4}$$

Les réactions acido-basiques fonctionnent sur le même principe que les réactions de complexation mais le ligand est remplacé par un proton H^+ :



La constante K de la réaction s'exprime alors :

$$K = \frac{a_{AH_n^{(n-x)}}}{a_{A^{x-}} \cdot (a_{H^+})^n} \quad \text{Éq. III-6}$$

c) Réactions d'oxydo-réduction

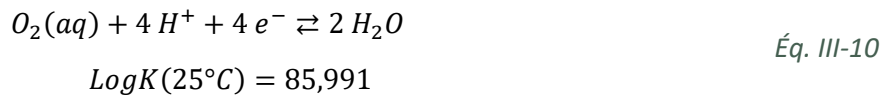
Une réaction d'oxydo-réduction est caractérisée par un échange d'électrons entre une espèce oxydante et une espèce réductrice :



L'espèce oxydante Ox_1 capte un ou des électron(s) du réducteur Red_2 et oxyde celui-ci en Ox_2 . Parallèlement, l'oxydant Ox_1 est réduit en réducteur Red_1 . Cette réaction est en fait la somme de deux demi-réactions de deux couples oxydant/réducteur (Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2) :



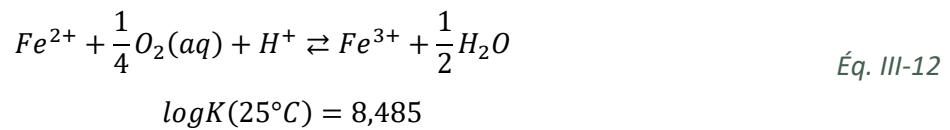
Dans le cas de CHESS, l'une des demi-équations doit être celle du couple $O_2(aq)/H_2O$:



Ainsi, si l'on prend l'exemple du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} , couple d'intérêt pour nos milieux réactionnels, de demi-réactions :



La réaction redox est alors introduite dans CHESS sous la forme :



Ainsi, l'électron n'apparaît pas dans CHESS. Ceci se justifie par le fait qu'une concentration d'électrons libres en solution est peu probable car le transfert d'électrons est très rapide. La constante de réaction K peut alors s'écrire de façon similaire à celle des réactions de complexation, ce qui donne pour l'exemple du fer :

$$K = \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}} \cdot (a_{O_2(aq)})^{\frac{1}{4}} \cdot a_{H^+}} \quad \text{Éq. III-13}$$

où a_i est l'activité de l'espèce i sans unité.

d) Réactions de précipitations et de dissolution de phases solides

Les équilibres thermodynamiques de précipitation/dissolution d'un solide A_xB_y sont régis par une réaction chimique de type :



La constante d'équilibre K_s (sans unité) de cette réaction est définie par :

$$K_s = (a_A)^x \cdot (a_B)^y \quad \text{Éq. III-15}$$

avec :

- a_A et a_B : activités respectives des espèces A et B (sans unité) ;
- x et y : coefficients stœchiométriques des espèces A et B (sans unité).

A noter que CHESS/HYTEC considère des constantes de formation de phase solide (l'inverse de K_s). L'indice de saturation IS permet de prédire la précipitation ou dissolution d'un minéral :

- $IS > 0$: le minéral peut potentiellement précipiter ;
- $IS = 0$: équilibre thermodynamique ;
- $IS < 0$: le minéral se dissout.

Cet indice est calculé selon la formule suivante (avec PAI : produit des activités ioniques) :

$$IS = \log \left(\frac{PAI}{K_s} \right) \quad \text{Éq. III-16}$$

Des cinétiques peuvent également être introduites sur les réactions de précipitation et dissolution de phases solides selon une loi de type :

$$\frac{d[M]}{dt} (\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}) = k.A_V.(a_i)^n \left(\left(\frac{PAI}{K_s} \right) - 1 \right) \quad \text{Éq. III-17}$$

avec :

- [M] : concentration du minéral M (mol.L⁻¹) ;
- k : constante cinétique intrinsèque (mol.m⁻².s⁻¹) ;
- A_V : surface volumique du minéral (m².L⁻¹) et A_V = A_s.[M] avec A_s la surface spécifique du minéral (m².mol⁻¹) ;
- (a_i)ⁿ : facteur traduisant la dépendance de la vitesse par rapport à l'activité de l'espèce i (n > 0 : effet catalyseur, n < 0 : effet inhibiteur) ;
- (PAI/K_s) - 1 : exprime l'éloignement à l'équilibre thermodynamique de façon semblable à l'indice de saturation (si PAI > K_s : précipitation, si PAI < K_s : dissolution).

2. Le code HYTEC

Le code HYTEC [73] développé par l'Ecole des Mines de Paris permet de simuler le transport réactif des espèces chimiques par couplage avec CHESS. Le module dérivé du code CHESS gère la chimie du système, tandis que le module R2D2 contrôle l'écoulement et le transport des espèces. Les modules CHESS et R2D2 sont couplés par une approche séquentielle itérative au sein d'un même pas de temps.

Le système est discrétisé dans l'espace grâce à un maillage permettant de représenter des zones de différentes propriétés physiques et chimiques. Dans chaque maille, HYTEC résout par itération jusqu'à convergence l'équation de transport réactif prenant en compte la diffusion, la dispersion et le transfert advectif des espèces en solution. Dans cette étude, seule la diffusion des espèces est prise en compte et HYTEC résout alors l'équation suivante :

$$\frac{\partial \omega C_i}{\partial t} + \frac{\partial \omega \bar{C}_i}{\partial t} = \text{div} \left((De(\omega) \overrightarrow{\text{grad}} C_i) \right) \quad \text{Éq. III-18}$$

avec :

- C_i : concentrations mobiles en solution (mol.L⁻¹) ;
- \bar{C}_i : concentrations fixées (sorption, phases solides, etc.) (mol.L⁻¹) ;
- ω : porosité locale du milieu poreux (sans unité) ;
- De : coefficient de diffusion effective (m².s⁻¹).

B. Données thermodynamiques et spéciation des éléments d'intérêts

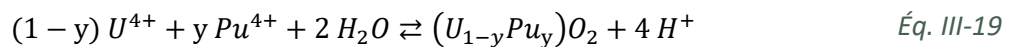
La base de données thermodynamiques utilisée au cours de la thèse est la base de données « ThermoChimie » [72], version 9, développée par l'ANDRA pour les études liées au stockage géologique français dans l'argilite du Callovo-Oxfordien. Cette base contient notamment des données sur les éléments radioactifs (actinides, produits de fissions, etc...), les phases argileuses et les produits de corrosion ferreux ou ferriques de l'acier ; toutes ces données étant nécessaires à la modélisation de l'altération du combustible usé en conditions de stockage.

Des ajouts d'espèces ont été faits à la base ThermoChimie au cours de cette thèse afin de modéliser les combustibles MOx homogène et hétérogène, ce dernier étant un assemblage de trois phases plus ou moins dopées en plutonium. Par ailleurs, dans le cadre de nos expériences, certaines phases ne sont pas susceptibles de se former pour des raisons essentiellement cinétiques. Une sélection des phases secondaires possibles a donc été réalisée.

1. Ajouts à la base de données

a) Solides d'uranium, dont les matériaux modèles $U_{1-x}Pu_xO_2$

Les matériaux modèles étudiés dans le cadre de cette thèse ne sont pas présents dans la base de données thermodynamique. Ainsi, des phases les représentant ont été créées afin de pouvoir modéliser leurs comportements dans nos expériences de lixiviation. Les matériaux sont intégrés comme des solutions solides entre UO_2 et PuO_2 supposées idéales et représentées par l'équation :



La constante thermodynamique de formation K a été déterminée à partir de l'énergie libre standard de la réaction selon l'équation :

$$K = e^{-\frac{\Delta rG^0}{RT}} \quad \text{Éq. III-20}$$

avec :

- ΔrG^0 l'énergie libre standard de la réaction ($J.mol^{-1}$),
- R la constante universelle des gaz parfaits ($8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$),
- T la température (K).

L'énergie libre standard de réaction a été calculée à partir des énergies libres standards de formation des espèces à 25°C (ΔfG^0 en $J.mol^{-1}$) :

$$\Delta rG^0 = \sum x_i \cdot \Delta fG^0_{\text{produits}} - \sum x_i \cdot \Delta fG^0_{\text{réactifs}} \quad \text{Éq. III-21}$$

avec x_i : coefficients stœchiométriques (sans unité).

Les énergies libres standards de formation sont en partie disponibles dans la base de données de la NEA [74]. Pour les solutions solides $(U_{1-y}Pu_y)O_2$, les énergies standards ont été calculées à partir de UO_2 et PuO_2 avec l'équation :

$$\Delta rG_{\text{solution solide}} = (1 - y)[\Delta fG_{\text{min1}} + RT \ln(\lambda_1(1-y))] + y[\Delta fG_{\text{min2}} + RT \ln(\lambda_2 y)]$$

Éq. III-22

avec :

- ΔfG_{min1} : énergie libre standard du minéral majoritaire c'est-à-dire UO_2 ;
- ΔfG_{min2} : énergie libre standard du minéral minoritaire c'est-à-dire PuO_2 ;
- y : fraction molaire du minéral minoritaire PuO_2 ;
- R : constante universelle des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ;
- T : température (K) ;
- λ_1 et λ_2 : coefficients d'activité de min1 et min2 (sans unité), égaux à 1 pour une solution solide idéale.

Les énergies libres standards de formations utilisées (issues de la NEA) sont regroupées dans le Tableau III-1.

Tableau III-1 : Energies libres standards de formation des espèces considérées [74].

Espèce	Energie libre standard (kJ.mol ⁻¹)
U⁴⁺	-529,860
Pu⁴⁺	-477,988
H₂O	-237,140
H⁺	0,000
UO₂	-1031,833
PuO₂	-998,113

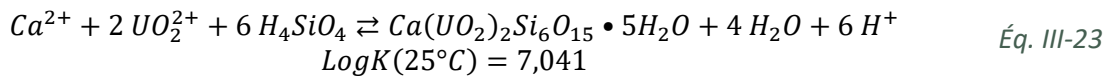
Trois phases ont été utilisées pour représenter le MOx hétérogène : la matrice UO_2 , la zone d'enrobage et les amas enrichis en plutonium. Le Tableau III-2 regroupe les phases ajoutées, leurs équations de formations et les log(Ks) associés.

Tableau III-2 : Phases ajoutées afin de représenter les matériaux modèles $\text{U}_{1-x}\text{Pu}_x\text{O}_2$ et leurs équations de formation.

Matériau considéré	Phases associées	Equation de formation	Log(Ks) à 25°C
UO₂ 10 000 ans	$\text{U}_{0,997}\text{Pu}_{0,003}\text{O}_2$	$0,997 \text{ U}^{4+} + 0,003 \text{ Pu}^{4+} + 2 \text{ H}_2\text{O} = (\text{U}_{0,997}\text{Pu}_{0,003})\text{O}_2 + 4 \text{ H}^+$	4,870 ou -500*
UO₂ 50 ans			
MOx hétérogène	$\text{U}_{0,98}\text{Pu}_{0,02}\text{O}_2$	$0,98 \text{ U}^{4+} + 0,02 \text{ Pu}^{4+} + 2 \text{ H}_2\text{O} = (\text{U}_{0,98}\text{Pu}_{0,02})\text{O}_2 + 4\text{H}^+$	4,971 ou -500*
	$\text{U}_{0,93}\text{Pu}_{0,07}\text{O}_2$	$0,93 \text{ U}^{4+} + 0,07 \text{ Pu}^{4+} + 2 \text{ H}_2\text{O} = (\text{U}_{0,93}\text{Pu}_{0,07})\text{O}_2 + 4\text{H}^+$	5,224 ou -500*
	$\text{U}_{0,80}\text{Pu}_{0,20}\text{O}_2$	$0,80 \text{ U}^{4+} + 0,20 \text{ Pu}^{4+} + 2 \text{ H}_2\text{O} = (\text{U}_{0,80}\text{Pu}_{0,20})\text{O}_2 + 4\text{H}^+$	5,818 ou -500*
MOx homogène	$\text{U}_{0,73}\text{Pu}_{0,27}\text{O}_2$	$0,73 \text{ U}^{4+} + 0,27 \text{ Pu}^{4+} + 2 \text{ H}_2\text{O} = (\text{U}_{0,73}\text{Pu}_{0,27})\text{O}_2 + 4\text{H}^+$	5,987 ou -500*

*Constante de formation K arbitrairement nulle pour imposer une dissolution systématiquement contrôlée par une loi cinétique (cf. la section C de ce chapitre).

La haiweeite est un silicate d'uranyle contenant également du calcium de formule $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Ce minéral a été ajouté dans la base de données ThermoChimie selon la réaction :



La constante de cette réaction est tirée de la base de données EQ3/6 [75].

Il existe une certaine incertitude sur les données de la littérature sur la solubilité de la phase amorphe $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ qui se distribuent entre environ 3.10^{-10} et 3.10^{-9} mol.L⁻¹ à pH neutre et milieu réducteur. Ces solubilités correspondent à un LogK de formation (à 25°C) de -0.60 et -1.50 respectivement ; la dernière valeur étant celle de la base ThermoChimie et correspondant à la phase la moins stable. Les données expérimentales de la thèse de Mélina Odorowski étaient mieux simulées avec la phase la plus stable (LogK = -0.60). Une étude de sensibilité sur cette gamme d'un ordre de grandeur a donc été réalisée lors des simulations.

b) La radiolyse de l'eau : ajouts de $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$

Afin de modéliser la dissolution oxydante du combustible, l'espèce majoritaire à prendre en compte est $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$. Cette espèce n'est pas présente dans la base de données initiale, il faut donc l'ajouter afin de pouvoir modéliser l'altération du combustible irradié en conditions de stockage. La réaction suivante a ainsi été ajoutée dans la base de données :



Afin de compléter cette réaction, une constante de formation K est nécessaire. Celle-ci a été déterminée à partir de l'énergie libre standard de la réaction (ΔrG° en J.mol⁻¹) selon l'équation Éq. III-20.

La réaction considérée pour calculer l'énergie libre standard de formation est la demi-réaction $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, de potentiel standard $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,78$ V, décrit par l'équation :



L'énergie libre de réaction standard (ΔrG°) a alors été calculée à l'aide de la formule ci-dessous :

$$\Delta rG^\circ = -nE^\circ F \quad \text{Éq. III-26}$$

Avec :

- n le nombre d'électrons échangés ;
- E° le potentiel standard du couple (V) ;
- F la constante de Faraday (96 485,309 C.mol⁻¹).

Finalement, la constante $K_{\text{H}_2\text{O}_2} = -17,178$ a été déterminée par combinaison des demi-réactions des couples $\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (Éq. III-10 et Éq. III-25).

c) Découplage redox

L'espèce H_2 est connue pour être habituellement inactive à 25°C et faible pression partielle, comme dans nos conditions expérimentales. De plus, comme nous le verrons dans le chapitre V, l'effet de Fe^{2+} en solution est très prépondérant sur celui de H_2 dans nos expériences de lixiviation en présence de fer métal. L'espèce $\text{H}_2(\text{aq})$ a donc été découplée des calculs thermodynamiques redox. Le découplage permet de l'empêcher de réagir avec les autres espèces redox du système et de consommer par exemple H_2O_2 et O_2 qui participent à la dissolution oxydante de UO_2 . Le découplage est réalisé en

entrant H_2 comme nouvelle composante de base au lieu d'une espèce redox dans la base de données ; ce qui permet notamment de tracer le H_2 produit par la modélisation de la corrosion anoxique du fer et la radiolyse de l'eau.

Comme dans la thèse de Mélina Odorowski, la réduction des sulfates en sulfures a également été découplée du redox en raison de la cinétique très lente de cette réaction à température ambiante en l'absence de bactéries et, parfois aussi, de soucis de convergence de HYTEC. Expérimentalement ; il n'a pas été mesuré de variation de concentration en sulfate, ni observé de formation de sulfures de fer.

Dans certaines simulations, les espèces $H_2O_2(aq)$ et $O_2(aq)$ ont également été découplées du calcul thermodynamique redox pour permettre le contrôle cinétique de la réaction de dismutation de $H_2O_2(aq)$. Ces espèces découplées jouent dans ce cas uniquement un rôle via les lois cinétiques du modèle.

Du fait de ces découplages, le redox en solution est donc calculé thermodynamiquement par le couple Fe(III)/Fe(II) et/ou le couple U(VI)/U(IV) dans nos simulations.

2. Spéciation de l'uranium

La base de données ThermoChimie comprend de nombreuses phases secondaires minérales de l'uranium, notamment les dernières données de la NEA [74]. Cependant, certaines phases ne sont pas susceptibles de précipiter. Une sélection des phases secondaires pouvant potentiellement précipiter dans nos expériences a donc été nécessaire afin de correspondre au mieux à l'environnement de nos études.

Les ions carbonate, complexants de l'uranium +VI, sont présents en grande quantité dans l'eau du COx. Un premier diagramme de phases (de spéciation) a été réalisé en eau carbonatée en fonction de la concentration d'uranium et du potentiel redox (Figure III-1 a). L'uraninite est la phase de l'uranium IV la plus stable dans cet environnement, cependant elle n'est pas susceptible de se former dans les conditions de pression et de température des expériences, sa précipitation a donc été désactivée. La phase amorphe $UO_2 \cdot 2H_2O$ est alors la plus stable, avec une solubilité de $4 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. En milieu plus oxydant, la schoepite est la phase contrôlant la solubilité de l'uranium VI. La studtite, un peroxyde d'uranyle, est également susceptible de précipiter dans des conditions très oxydante (forte concentration de H_2O_2). Cette phase n'est pas incluse dans la base ThermoChimie et a donc été ajoutée à la base de données avec la constante déterminée par Kubatko *et al.* [76]. Cependant, dans nos expériences cette phase n'est pas attendue, les concentrations de H_2O_2 étant faibles.

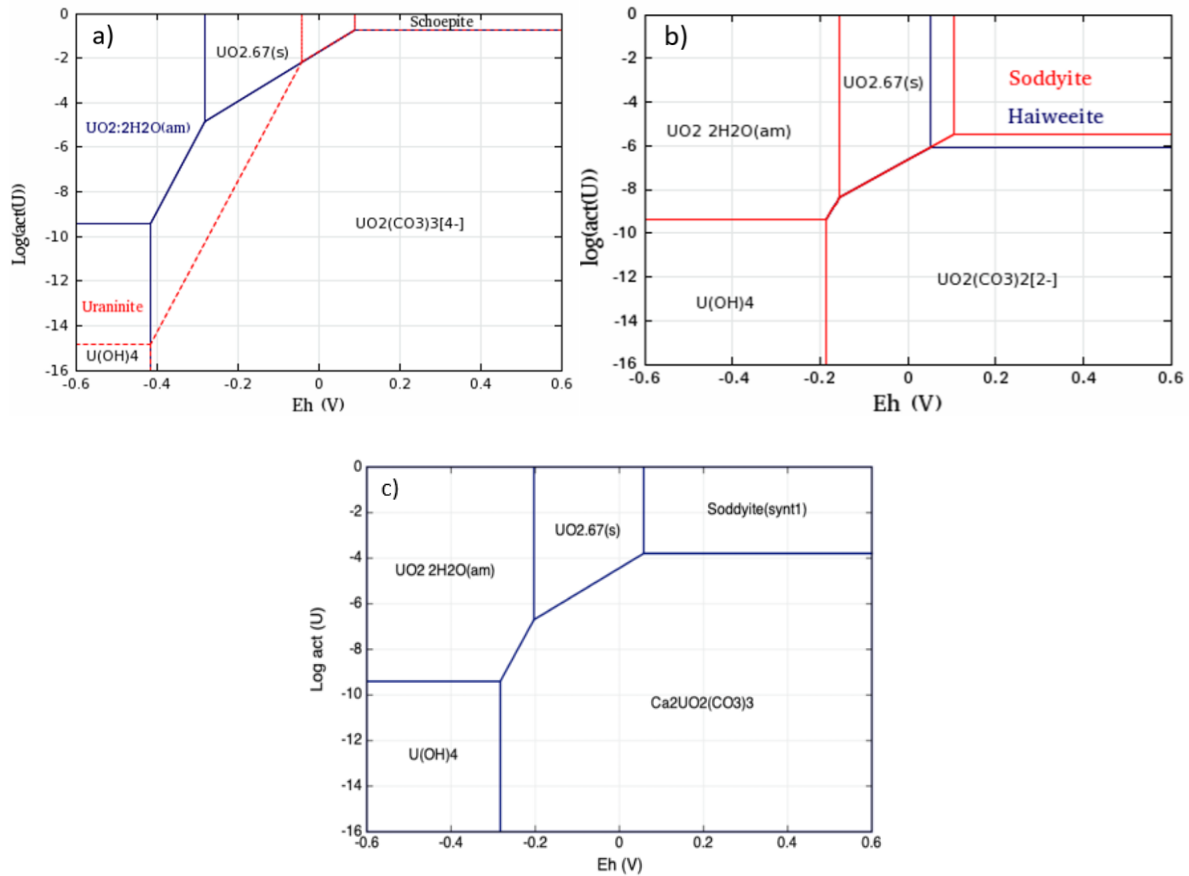


Figure III-1 : Diagrammes de phases de l'uranium en fonction du potentiel Redox (Eh) : a) en eau carbonatée ($[\text{NaHCO}_3] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) à pH 9,4 b) en eau du COx à pH 8 sans complexe ternaire Ca-UO₂-CO₃ c) en eau du COx à pH 8 avec les complexes ternaires Ca-UO₂-CO₃

Les Figure III-1 b et c présentent les diagrammes de phases en fonction de l'activité de l'uranium et du potentiel redox dans l'eau du COx. La phase contrôlant l'uranium IV est la coffinite ($\text{U}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{4x}$), cependant, comme l'uraninite, cette phase est peu probable à l'échelle de nos expériences. Elle a donc été désactivée et la phase contrôlant l'uranium IV reste la phase amorphe $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Pour l'uranium VI, de nombreuses phases sont possibles. La sélection s'est limitée à la schoepite ($\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ainsi qu'à la soddyite ($(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$), l'uranophane ($\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3(\text{OH}))_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) et l'haiweeite ($\text{Ca}[(\text{UO}_2)_2\text{Si}_5\text{O}_{12}(\text{OH})_2] \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$) qui sont des phases contenant Ca et/ou Si, ces deux éléments ayant été observés expérimentalement à la surface des pastilles de $\text{U}_{1-x}\text{Pu}_x\text{O}_2$ altérées en eau du COx. Notons que la présence des ternaires Ca-UO₂-CO₃ ($\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ et $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$) dans le modèle augmente la solubilité de l'uranium en solution d'environ 2 ordres de grandeurs. La présence de ces complexes est prise en compte dans les modélisations en eau du COx et fera l'objet de discussions dans les chapitres IV et V.

3. Spéciation du plutonium

Dans le cas du plutonium, seules les phases présentes dans la base de données ont été considérées. Cependant, plusieurs phases secondaires sont possibles dans nos conditions et une sélection a été faite afin de représenter nos expériences. Ainsi, trois phases contrôlant la solubilité du plutonium semblent possibles : $\text{PuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ amorphe, $\text{Pu}(\text{OH})_4$ amorphe et PuO_2 colloïdal. Les diagrammes de phases du plutonium en eau carbonatée ou en eau du CO_x avec ces trois phases sont présentés Figure III-2. Une étude de sensibilité sur la formation de $\text{Pu}(\text{OH})_3$, un hydroxyde de Pu(III) associé aux conditions fortement réductrices, est par ailleurs réalisée dans le chapitre V.

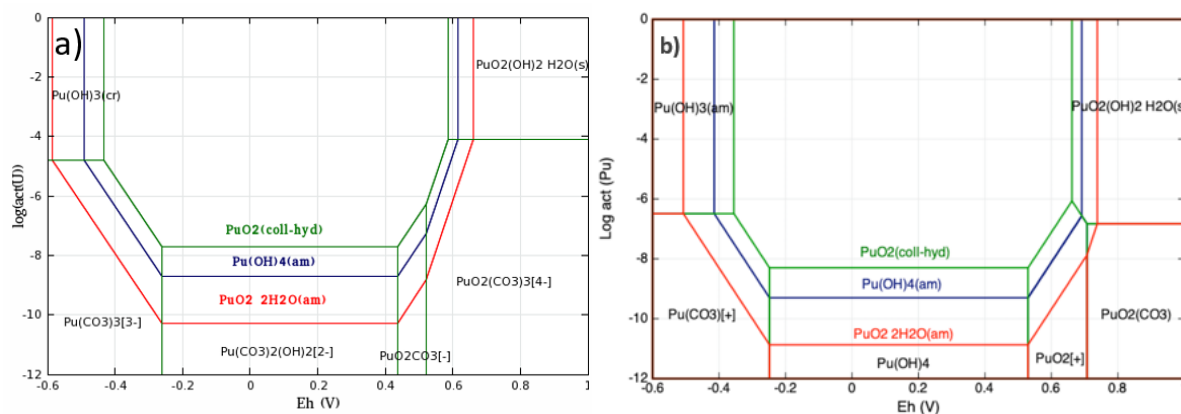


Figure III-2 : Diagrammes de phases du plutonium en fonction du potentiel Redox (Eh) : a) en eau carbonatée ($[\text{NaHCO}_3] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) à pH 9,4 b) en eau du CO_x à pH 8

4. Spéciation du fer

Dans le cadre de nos expériences en présence de fer, celui-ci est intégré sous la forme de fer métal Fe^0 . En condition anoxique, la corrosion du fer métal génère en solution du Fe^{2+} , qui peut alors précipiter sous forme de sidérite (FeCO_3). Dans certaines conditions, la chukanovite ($\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) est formée préférentiellement par rapport à la sidérite, cependant la chukanovite est métastable et se transforme en sidérite. Ce point sera discuté plus en détail dans le chapitre V.

Selon le pH, la magnétite (Fe_3O_4) peut également précipiter. En milieu oxydant, la goethite (FeOOH) est la phase la plus susceptible de précipiter. D'autres espèces contenant Fe^{3+} sont également envisageables, tel que l'akaganéite ou la lepidocrocite, dont les compositions chimiques sont similaires à la goethite mais avec différentes cristallographies. La goethite étant la phase renseignée dans la base de données et le produit de corrosion du fer le plus fréquent dans l'environnement, cette phase a été retenue dans les modèles. La Figure III-3 représente un diagramme de Pourbaix du fer tracé avec CHES/Thermochimie selon ces simplifications.

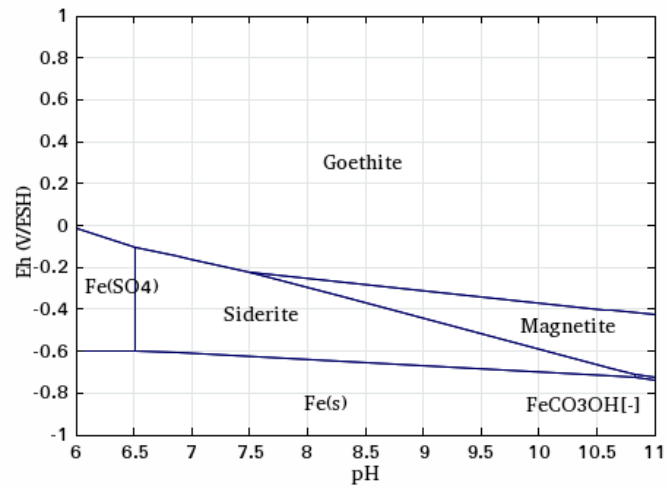


Figure III-3 : Diagramme de Pourbaix simplifié du fer dans l'eau du CO₂ (tot Fe = 10⁻⁴ mol.L⁻¹)

5. Récapitulatif des phases sélectionnées et ajoutées dans la base de données

Le Tableau III-3 regroupe les phases considérées, leurs réactions de formation ainsi que leurs constantes d'équilibre thermodynamique retenues dans le cadre de nos modèles.

Tableau III-3 : Réactions et constantes thermodynamiques associées aux minéraux considérés en modélisation géochimique.

Minéral	Réaction de formation	LogK (25°C)
UO ₂ •2H ₂ O(am)	$U^{4+} + 4 H_2O = UO_2 \cdot 2H_2O(am) + 4 H^+$	-1,50 ou -0,60*
UO ₂ dopé Pu	$0,997 U^{4+} + 0,003 Pu^{4+} + 2 H_2O = (U_{0,997}Pu_{0,003})O_2 + 4 H^+$	4,87 ou -500**
MOx hétérogène : Matrice UO ₂	$0,98 U^{4+} + 0,02 Pu^{4+} + 2 H_2O = (U_{0,98}Pu_{0,02})O_2 + 4 H^+$	4,97 ou -500**
MOx hétérogène : Enrobage	$0,93 U^{4+} + 0,07 Pu^{4+} + 2 H_2O = (U_{0,93}Pu_{0,07})O_2 + 4 H^+$	5,22 ou -500**
MOx hétérogène : Amas enrichis en Pu	$0,80 U^{4+} + 0,20 Pu^{4+} + 2 H_2O = (U_{0,80}Pu_{0,20})O_2 + 4 H^+$	5,82 ou -500**
MOx COCA	$0,73 U^{4+} + 0,27 Pu^{4+} + 2 H_2O = (U_{0,73}Pu_{0,27})O_2 + 4 H^+$	5,99 ou -500**
UO _{2,67}	$U^{4+} + 2 H_2O + 0.335 O_2(aq) = UO_{2.67} + 4 H^+$	21,95
Schoepfite	$UO_2^{2+} + 3 H_2O = UO_3 \cdot 2H_2O + 2 H^+$	-5,96
Haiweeite	$Ca^{2+} + 2 UO_2^{2+} + 6 H_4(SiO_4) = Ca(UO_2)_2Si_6O_{15} \cdot 5H_2O + 4 H_2O + 6 H^+$	7,04
Uranophane	$Ca^{2+} + 2 UO_2^{2+} + 2 H_4(SiO_4) + 5 H_2O = Ca(UO_2)_2(SiO_3(OH))_2 \cdot 5H_2O + 6 H^+$	-9,42
Studtite	$UO_2^{2+} + 4 H_2O + H_2O_2(aq) = (UO_2)_2O_2(H_2O)_2 \cdot 2H_2O + 2 H^+$	2,87
Pu(CO ₃)(OH)	$Pu^{3+} + CO_3^{2-} + H_2O = Pu(CO_3)(OH) + H^+$	5,74
Pu(OH) ₃	$Pu^{3+} + 3 H_2O = Pu(OH)_3 + 3 H^+$	-15,8
Pu(OH) ₄ (am)	$Pu^{4+} + 4 H_2O = Pu(OH)_4(am) + 4 H^+$	0,8
PuO ₂ (coll-hyd)	$Pu^{4+} + 2 H_2O = PuO_2 + 4 H^+$	-0,2
PuO ₂ (OH)	$PuO_2^+ + H_2O = PuO_2(OH) + H^+$	-5,0
PuO ₂ (CO ₃)	$PuO_2^{2+} + CO_3^{2-} = PuO_2(CO_3)$	14,65
PuO ₂ (OH) ₂ :H ₂ O	$PuO_2^{2+} + 3H_2O = PuO_2(OH)_2 \cdot H_2O(s) + 2 H^+$	-5,50
Fe_metal (corrosion anoxique)	$Fe^{2+} + H_2 = Fe + 2 H^+$	-500**
Sidérite	$Fe^{2+} + CO_3^{2-} = FeCO_3$	10,80
Magnétite	$2 Fe^{3+} + Fe^{2+} + 4 H_2O = Fe_3O_4 + 8 H^+$	-10,41
Goethite	$Fe^{3+} + 2 H_2O = FeO(OH) + 3 H^+$	-0,39
Calcite	$Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3$	8,48
Strontianite	$Sr^{2+} + CO_3^{2-} = SrCO_3$	9,27

* Voir discussion dans le texte; ** Constante de formation K arbitrairement nulle pour imposer une dissolution systématique contrôlée par une loi cinétique (cf. la section C de ce chapitre).

C. Cinétiques intégrées au modèle

Dans la partie précédente, les phases considérées pour le calcul des équilibres en solution ont été présentées. Cependant, un certain nombre de processus clefs ne peuvent se modéliser que par l'intermédiaire de cinétiques.

1. Production radiolytique de H₂O₂ et H₂

Le moteur principal de l'oxydation de la matrice UO₂ est H₂O₂. Dans nos expériences, la source de production de H₂O₂ est la radiolyse de l'eau par le rayonnement α. Afin de représenter cette production, la cinétique suivante a été introduite dans le modèle :

$$\frac{d[H_2O_2(aq)]}{dt} = k_{rad} \times A_{pastilles} \quad \text{Éq. III-27}$$

avec :

- [H₂O₂(aq)] la concentration de H₂O₂ en solution (mol.L⁻¹),
- k_{rad} la constante cinétique intrinsèque de production de H₂O₂ (mol.m⁻².s⁻¹),
- A_{pastilles} la surface volumique des pastilles de combustible (m².L⁻¹).

La production de H₂O₂ en solution est proportionnelle à la surface du matériaux (zone de production du rayonnement α). Afin de déterminer la constante de production, le débit de dose α spécifique du matériau a été calculé à l'aide de la méthode de Sunder [62]. Les débits de doses retenus sont regroupés dans le Tableau III-4.

Tableau III-4 : Activités et débits de doses α des matériaux considérés dans l'étude

Matériau considéré	Activité α (GBq.g ⁻¹)	Débit de dose α (Gy.h ⁻¹)	Débit de dose α (J.kg ⁻¹ .s ⁻¹)
UO ₂ 10 000 ans	0,018	78	2,17.10 ⁻²
UO ₂ 50 ans	0,385	1682	4,67.10 ⁻¹
MOx homogène	2,23	9728	2,7
MOx hétérogène	1,33	5777	1,6

Les particules α ont un parcours moyen dans l'eau de l'ordre de 40 μm, correspondant ainsi à la couche dans laquelle H₂O₂ peut se former. En raisonnant pour une surface de 1 m², cela correspond à un volume de 0,04 L (soit 0,04 kg d'eau) dans lequel l'énergie est déposée. Pour une surface de 1 m² de combustible cette énergie peut donc être calculée comme ceci :

$$\text{énergie déposée} = \text{débit } \alpha \times 0,04 \quad \text{Éq. III-28}$$

Le rendement primaire α de H₂O₂ est de 0,98 molécule de H₂O₂ pour 100 eV d'énergie déposée. En convertissant l'énergie déposée de J.s⁻¹ en eV.s⁻¹ (1 eV = 1,6.10⁻¹⁹ J), cette production, en molécules de H₂O₂ produites par seconde dans la couche d'eau au contact de 1 m² de combustible, est convertie en moles avec le nombre d'Avogadro (N_A = 6,022.10²³). La constante de production radiolytique de H₂O₂ (k_{H₂O₂}) s'écrit alors :

$$k_{H_2O_2} = \frac{\text{énergie déposée} \times 0,98}{100 \times N_A} \quad \text{Éq. III-29}$$

De la même manière, la constante de production radiolytique de H₂ (k_{H₂}) est calculée sachant que le rendement radiolytique α de H₂ est de 1,3 molécules de H₂ pour 100 eV d'énergie déposée.

$$k_{H_2} = \frac{\text{énergie déposée} \times 1,3}{100 \times N_A} \quad \text{Éq. III-30}$$

Les constantes de production radiolytique de H₂O₂ et de H₂ calculées pour les différents matériaux sont données dans le Tableau III-5.

Tableau III-5 : Constantes de production radiolytique de H₂O₂ et de H₂ calculées pour les matériaux considérés dans l'étude

Matériau considéré	Constantes de production radiolytique de H ₂ O ₂ (mol.m ⁻² .s ⁻¹)	Constantes de production radiolytique de H ₂ (mol.m ⁻² .s ⁻¹)
UO ₂ 10 000 ans	9.10 ⁻¹¹	1,2.10 ⁻¹⁰
UO ₂ 50 ans	2.10 ⁻⁹	2,7.10 ⁻⁹
MOx homogène	1.10 ⁻⁸	1,3.10 ⁻⁸
MOx hétérogène	6,5.10 ⁻⁹	8,6.10 ⁻⁹

2. Décomposition de H₂O₂

Dans le cadre de l'altération de pastilles d'UO₂, il est admis que seulement 15 % du H₂O₂ produit sont consommés par la dissolution oxydante de la matrice. Pour d'autres matériaux (SIMFUEL, combustible usé), ce ratio peut descendre jusqu'à 0,1 % [65,77,78]. Pourtant, le reste du H₂O₂ produit n'est pas toujours mesurable, indiquant la présence d'un autre mécanisme de consommation de H₂O₂. Le mécanisme principal est la décomposition catalytique de H₂O₂ en H₂O et O₂ sur la surface du matériau [79,80]:



Dans leurs modèles, certains auteurs [31,81] font le choix de diminuer la constante de production de H₂O₂ afin de retranscrire ce phénomène de décomposition catalytique et ainsi réduire artificiellement la concentration de H₂O₂. Cependant, l'oxygène produit par cette réaction peut également oxyder la matrice. Il a été démontré que pour des pastilles d'UO₂, l'oxydation induite par l'oxygène représente moins de 1 % de l'oxydation et peut donc être négligée par rapport au H₂O₂ [78]. Pour des pastilles de SIMFUEL, en revanche, le rôle de l'oxygène sur la dissolution oxydante augmente à 30 %. Pour le cas de matériaux modèles dopés en plutonium, le rôle de l'oxygène n'est pas connu, il est donc nécessaire de prendre en compte ce mécanisme.

Dans notre modèle, la réaction de décomposition catalytique a été introduite sous la forme d'une réaction de premier ordre [79] comme décrit dans l'équation suivante :

$$\frac{d[H_2O_2(aq)]}{dt} = -k_{decomposition} \times A_{pastilles} \times [H_2O_2(aq)] \quad \text{Éq. III-32}$$

où :

- [H₂O₂(aq)] est la concentration de H₂O₂ en solution (mol.L⁻¹) ;
- k_{decomposition} est la constante cinétique intrinsèque de dismutation de H₂O₂ (L.m⁻².s⁻¹) ;
- A_{pastilles} est la surface volumique des pastilles de combustible (m².L⁻¹).

Dans CHES/HYTEC, on peut exprimer alternativement cette équation en termes d'activité (l'activité de H₂O₂ étant égale à la concentration dans nos conditions) :

$$\frac{d[H_2O_2(aq)]}{dt} = -k_{decomposition} \times A_{pastilles} \times a_{H_2O_2(aq)} \quad \text{Éq. III-33}$$

où

- [H₂O₂(aq)] est la concentration de H₂O₂ en solution (mol.L⁻¹) ;
- $a_{H_2O_2(aq)}$ est l'activité de H₂O₂ en solution (sans unité) ;
- $k_{decomposition}$ est la constante cinétique intrinsèque de dismutation de H₂O₂ (mol.m⁻².s⁻¹) ;
- $A_{pastilles}$ est la surface volumique des pastilles de combustible (m².L⁻¹).

La constante cinétique $k_{decomposition}$ sera déterminée de manière expérimentale en fonction des matériaux considérés. Enfin la dismutation spontanée de H₂O₂ en solution dans les pots de titane est de cinétique nettement plus lente et n'a pas été considérée dans nos simulations.

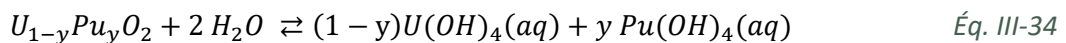
3. Dissolution de la matrice U_{1-x}Pu_xO₂

Dans le modèle, la cinétique est toujours décrite en considérant une solution solide U_{1-x}Pu_xO₂ et une dissolution congruente. Selon la littérature, un ensemble de trois cinétiques de dissolution doit être considéré pour la dissolution de la matrice :

- La dissolution en milieu réducteur ;
- La dissolution issue de l'oxydation de l'uranium par H₂O₂ ;
- La dissolution issue de l'oxydation de l'uranium par O₂.

a) Dissolution en milieu réducteur

En conditions moyennement réductrices, la dissolution congruente de U_{1-x}Pu_xO₂ correspond de manière générique à la réaction chimique d'équilibre :



Cette dissolution est traduite dans le modèle par la cinétique :

$$\frac{d[U_{1-y}Pu_yO_2]}{dt} = k_{red} \times A_{U_{1-y}Pu_yO_2} \times \left(\frac{PAI}{K_{U_{1-y}Pu_yO_2}} - 1 \right) \quad \text{Éq. III-35}$$

avec :

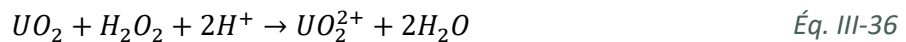
- [U_{1-y}Pu_yO₂] la concentration du minéral U_{1-y}Pu_yO₂ (mol.L⁻¹) ;
- k_{red} la constante cinétique intrinsèque de dissolution de U_{1-y}Pu_yO₂ en milieu réducteur (mol.m⁻².s⁻¹) ;
- $A_{U_{1-y}Pu_yO_2}$ la surface volumique des pastilles de U_{1-y}Pu_yO₂ (m².L⁻¹) ;
- PAI le produit des activités ioniques (sans unité) ;
- K la constante thermodynamique de réaction de dissolution de U_{1-y}Pu_yO₂ (sans unité).

La vitesse de dissolution est proportionnelle à la surface de U_{1-y}Pu_yO₂ en contact avec la solution. Le rapport PAI/K représente la déviation par rapport à l'équilibre. Ainsi, la vitesse globale de dissolution de U_{1-y}Pu_yO₂ ralentit à l'approche de l'équilibre.

Pour UO_2 pur, plusieurs auteurs s'accordent sur des k_{red} de l'ordre de $2.10^{-12} \text{ mol.m}^{-2}.s^{-1}$ [82,83] dans des conditions de pH correspondant à nos expériences. Pour PuO_2 pur, aucune cinétique de dissolution en milieu réducteur n'existe à notre connaissance, cependant la solubilité de PuO_2 étant plusieurs ordres de grandeur inférieure à celle de UO_2 , la cinétique est probablement inférieure. La constante cinétique k_{red} pour $U_{1-y}Pu_yO_2$ a été déduite de nos expériences (cf. chapitre V).

b) *Dissolution oxydante : cas de H_2O_2*

L'espèce H_2O_2 issue de la radiolyse de l'eau est l'espèce oxydante majeure dans les conditions de stockage. Par exemple, la réaction correspondant à l'oxydation de la matrice UO_2 par H_2O_2 est la suivante :



Dans la littérature, plusieurs lois de vitesses sont proposées afin de décrire cette réaction d'oxydation. Lors de la thèse de Mélina Odorowski [20,31], le choix avait été fait d'utiliser la loi de Merino *et al.* [84] en la modifiant pour tenir compte de la surface :

$$\frac{d[UO_2]}{dt} = -k_{ox}^{H_2O_2} \times A_{UO_2} \times a_{H_2O_2(aq)}^{0.59} \quad \text{Éq. III-37}$$

avec :

- $[UO_2]$: concentration du minéral UO_2 (mol.L^{-1}) ;
- $k_{ox}^{H_2O_2}$: constante cinétique intrinsèque d'oxydation de UO_2 par H_2O_2 ($\text{mol.m}^{-2}.s^{-1}$) ;
- A_{UO_2} : surface volumique de UO_2 ($\text{m}^2.L^{-1}$) ;
- $a_{H_2O_2(aq)}$ l'activité de H_2O_2 en solution (sans unité, égale à sa concentration dans nos conditions).

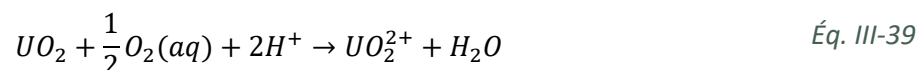
La constante cinétique retenue était de $1.10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.s^{-1}$. Cependant, dans le cas d'une matrice $U_{1-y}Pu_yO_2$, une modification de cette constante est attendue. Par simplicité, une loi cinétique d'oxydation de la matrice par H_2O_2 du premier ordre par rapport à la concentration ou à l'activité de H_2O_2 est retenue :

$$\frac{d[U_{1-y}Pu_yO_2]}{dt} = -k_{ox}^{H_2O_2} \times A_{U_{1-y}Pu_yO_2} \times [H_2O_2(aq)] \quad \text{Éq. III-38}$$

La constante cinétique intrinsèque $k_{ox}^{H_2O_2}$ a été calculée et/ou ajustée à partir des concentrations expérimentales d'uranium et de H_2O_2 (cf. chapitre V). Pour déterminer les constantes cinétiques de chaque phase du MOx hétérogène, l'hypothèse d'une linéarité de la cinétique en fonction de la teneur en plutonium pourrait être utilisée entre les UO_2 dopés Pu (0,02 % mass. Pu) et le MOx homogène (27 % mass. Pu).

c) *Dissolution oxydante : cas de O_2*

Bien que H_2O_2 soit la source d'oxydation majoritaire pour UO_2 , une quantité non négligeable de O_2 est également produite par la décomposition catalytique de H_2O_2 . Cet oxygène peut alors oxyder la matrice UO_2 selon l'équation :



Dans la littérature, plusieurs lois cinétiques sont proposées pour cette réaction [15,85–87]. Dans notre modèle, c'est la loi de Shoesmith *et al.* [15], dérivée de Steward et Weed [87] qui a été retenue, celle-ci étant déterminée dans des conditions proches de nos expériences ($[\text{NaHCO}_3] = 2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) :

$$\frac{d[\text{UO}_2]}{dt} = -k_{ox}^{O_2} \times A_{\text{UO}_2} \times a_{O_2(aq)}^{0.74} \quad \text{Éq. III-40}$$

avec :

- $[\text{UO}_2]$ la concentration du minéral UO_2 (mol.L^{-1}) ;
- $k_{ox}^{O_2}$ la constante cinétique intrinsèque d'oxydation de UO_2 par O_2 ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) ;
- A_{UO_2} la surface volumique de UO_2 ($\text{m}^2.\text{L}^{-1}$) ;
- $a_{O_2(aq)}$ l'activité O_2 en solution (sans unité, égale à sa concentration dans nos conditions).

A notre connaissance aucune donnée n'existe pour les matériaux de type $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_2$, et l'oxygène n'a pas été mesuré dans nos expériences. Il a donc été décidé de conserver cette loi et cette constante pour nos matériaux. L'effet stabilisant du plutonium vis-à-vis de l'oxydation de UO_2 laisse cependant penser que la constante devrait être diminuée par rapport à celle de l' UO_2 , ainsi la dissolution due à O_2 dans les modèles est probablement majorante par rapport à la réalité.

4. Corrosion anoxique du fer

La corrosion anoxique du fer métal, simulant le conteneur en acier, se traduit par la réaction :



La cinétique de dissolution traduisant cette réaction a été ajoutée dans le code selon la loi :

$$\frac{d[\text{Fe}]}{dt} = -k_{\text{corrosion anoxique}} \times A_{\text{lame de fer}} \quad \text{Éq. III-42}$$

avec :

- $[\text{Fe}]$ la concentration du fer (mol.L^{-1}) ;
- $k_{\text{corrosion anoxique}}$ la constante cinétique intrinsèque de corrosion du fer en milieu anoxique ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) ;
- $A_{\text{lame de fer}}$ la surface volumique de la lame de fer ($\text{m}^2.\text{L}^{-1}$).

La constante de corrosion retenue pour nos modèles est de $2.10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ($0,45 \text{ }\mu\text{m.an}^{-1}$) à 25°C , valeur ajustée à partir de données expérimentales issues de la thèse de Mélina Odorowski [20,31]. Cette valeur est dans la gamme basse des cinétiques trouvées dans la littérature ($0,1$ à $10 \text{ }\mu\text{m.an}^{-1}$) [88].

D. Modélisation des protocoles de lixiviation

Dans le cadre de cette thèse, l'objectif de la modélisation est de reproduire le plus fidèlement possible les expériences afin de tester et valider au mieux les hypothèses émises sur les mécanismes mis en jeu. Pour ce faire, la géométrie des expériences (présentée dans le Chapitre II : Matériaux et Méthodes) est prise en compte dans les modèles. Celle-ci correspond à un volume de 155 à 180 ml de solution dans un cylindre de 5 cm de diamètre.

Le code de calcul CHESH considère un volume unique parfaitement agité. Ainsi, il n'est pas nécessaire de définir une géométrie particulière pour l'expérience, seulement un volume. A l'ajout des pastilles de matériaux modèles $U_{1-y}Pu_yO_2$, le volume de solution est compris entre 155 et 165ml. Par ailleurs, l'évolution de ce volume (évaporation et prélèvements) est limitée à un maximum de 25 % afin de ne pas modifier les conditions d'altération. Dans les modèles CHESH le volume est considéré constant et est fixé à 155 ml.

Le code de calcul HYTEC considère quant à lui explicitement la géométrie des pots de lixiviation par l'intermédiaire du maillage, présenté Figure III-4.

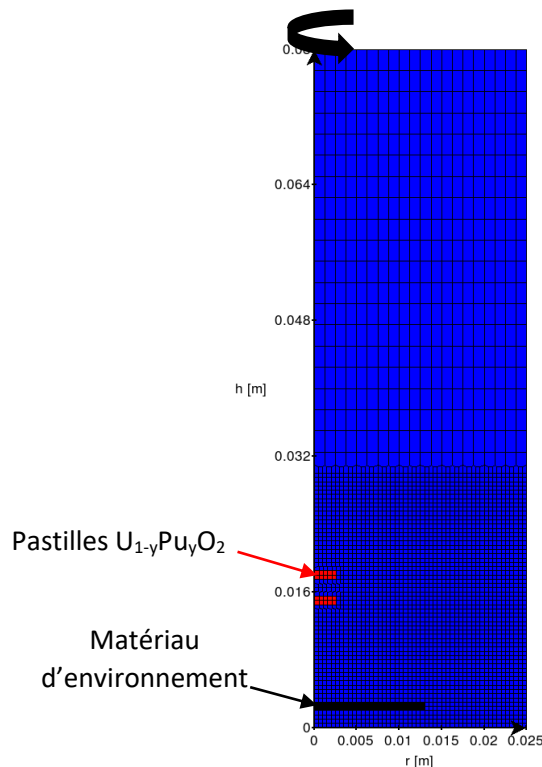


Figure III-4 : Maillage des simulations HYTEC.

Ce maillage, représentant le cylindre de 5 cm de diamètre et 8 cm de hauteur, est construit autour de l'axe de rotation y en $x = 0$ permettant ainsi une simulation en 3D. Ces dimensions correspondent à un volume de solution de 157 ml, proche du volume expérimental. Enfin, le nombre de mailles influençant le temps de calcul, la taille des mailles a été augmentée sur le haut du volume, la zone étant de chimie plus homogène qu'au contact des pastilles ou du matériau d'environnement. Une série de calcul HYTEC réalisée avec un maillage homogène, en appliquant la taille de maille raffinée de la zone basse à l'ensemble du modèle, n'a montré aucune différence significative avec les calculs faits avec le maillage mixte présenté Figure III-4. Ce dernier maillage permet de gagner du temps de calcul.

Notons finalement que la porosité du matériau d'environnement et des pastilles de combustibles est fixée à 0,5. Cette astuce de modélisation est nécessaire avec HYTEC qui ne prend pas en compte de milieux non poreux (c'est-à-dire sans eau). Afin de compenser ce facteur de porosité, les densités des pastilles de combustible et de la lame de fer ont été multipliées par deux. La surface n'est quant à elle pas modifiée, car exprimée en surface volumique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) dans le fichier d'entrée et donc corrigée automatiquement par la correction effectuée sur la densité.

IV. Influence de l'argilite du COx sur l'altération de UO₂

Depuis 15 ans, une démarche expérimentale visant à étudier l'altération de la matrice du combustible irradié en situation de stockage a été mise en place au CEA dans le cadre des projets PRECCI puis COSTO. Cette démarche consiste en une complexification de l'environnement de lixiviation afin de se rapprocher des conditions du site de stockage et déterminer séparément les mécanismes d'altération et leurs cinétiques. Aujourd'hui, afin de compléter cette démarche, le rôle de la roche hôte, l'argilite du Callovo-Oxfordien, reste encore à étudier.

Dans ce chapitre, les résultats obtenus lors d'expériences de lixiviation de matériaux modèles U_{1-x}Pu_xO₂ en présence d'argilite du COx sont présentés. La première partie de ce chapitre est un court état de l'art sur les argiles, représentant entre 40 et 50 % de la masse de l'argilite. Dans un second temps, la méthode développée pour l'intégration de l'argilite dans nos expériences est présentée. Finalement, la dernière partie de ce chapitre présente les résultats obtenus lors des expériences d'altération des matériaux modèles U_{1-x}Pu_xO₂ en présence d'argilite.

A. Introduction bibliographique sur le rôle de la roche hôte sur l'altération des combustibles UOx

L'argilite est une roche argileuse, c'est-à-dire composée majoritairement de minéraux argileux, plus du quartz, des feldspaths, de la calcite ainsi que de faibles quantités de pyrite et de matière organique. La structure des minéraux argileux, en feuillets, et le taux de compaction font de l'argilite une matrice imposant une perméabilité très faible limitant ainsi la circulation d'eau à des valeurs de l'ordre de 0,01 à 0,1 mm/an [2]. Ce confinement physique, couplé à la grande capacité de sorption des radionucléides et aux conditions réductrices minimisant la solubilité des actinides, en font une roche hôte de premier choix pour le stockage des déchets radioactifs. D'un point de vue mécanique, l'argilite présente également une capacité d'auto-scellement des fissures, permettant ainsi d'atténuer les effets du creusement.

Afin de quantifier les effets de l'argilite sur l'altération de la matrice du combustible, il faut faire face à la complexité de l'argilite, chacune des phases présentes pouvant avoir un rôle sur les mécanismes d'altération. En première approximation des mécanismes pouvant survenir au contact de l'argilite, un état de l'art a été réalisé sur les minéraux argileux, composant 40 à 50% de la masse de l'argilite du COx.

1. Les argiles : Définitions, types et structures

Le terme d'argile décrit une famille de minéraux, les minéraux argileux, ou phyllosilicates. Ces minéraux, de la famille des silicates, sont définis par des feuillets d'épaisseurs différentes selon les couches d'oxydes les composant et leurs alternances. Deux couches d'oxydes sont possibles :

- Les feuillets tétraédriques, dit T, composés de 4 atomes d'oxygène organisés autour d'un atome central (principalement de silicium ou d'aluminium) représentés en Figure IV-1a ;
- Les feuillets octaédriques, dit O, composés de 6 atomes d'oxygène organisés autour d'un atome central (principalement d'aluminium, de manganèse ou de fer) représentés en Figure IV-1b.

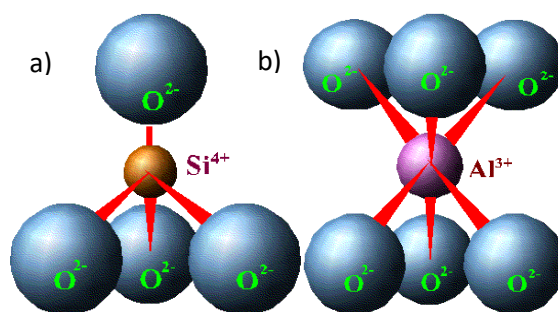


Figure IV-1 : Schématisation des couches tétraédrique T (a) et octaédrique O (b) des feuillets des argiles.

Ces couches peuvent alors être agencées selon différents schémas :

- TO, ou 1:1, présentant une épaisseur d'environ 0,7 nm ;
- TOT, ou 2:1, présentant une épaisseur pouvant varier entre 1 et 1,8 nm ;
- TOT: O, ou 2:1:1, présentant une taille d'environ 10,4 nm.

La classification des argiles peut être tirée de ces différents enchainements de couches d'oxydes comme décrit dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Classification des argiles et exemples pour chaque familles [89]. En gras, les argiles d'intérêt pour cette étude.

Type de feuillet	Composition de l'inter-feuillet	Charge nette	Groupe	Caractère octaédrique	Exemple
1:1	Rien ou H ₂ O	~ 0	Serpentine – Kaolin	Tri Di Di - Tri	Amesite Kaolinite Odonite
	Rien	~ 0	Talc – pyrophyllite	Tri Di	Talc Pyrophyllite
2:1	Cation hydraté échangeable	0,2 – 0,6	Smectite	Tri Di	Saponite Montmorillonite
	Cation hydraté échangeable	0,6 – 0,9	Vermiculite	Tri Di	Vermiculite Vermiculite
	Cation hydraté monovalent échangeable	0,85 – 1,0	Micas	Tri Di Tri	Phlogopite Muscovite Biotite
	Cation hydraté monovalent et divalent échangeable	0,6 – 0,85	Illite	Di	Illite
	Feuillet hydroxyde	variable	Chlorite	Tri Di Di - Tri	Clinochlore Donbassite Cookeite

La famille des smectites est caractérisée par les minéraux argileux de type 2:1, ou TOT, de formule générale $(Al_{2-y}Mg_y)^+(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2E^{+x+y}.nH_2O$, où x correspond aux substitutions T et y aux substitutions O. E⁺ correspond aux cations contenus dans l'inter-feuillet qui compensent la charge négative due aux substitutions isomorphiques.

Dans le cas où y > x, la smectite est désignée sous le terme de montmorillonite. Les smectites sont souvent appelées « argiles gonflantes » par leur forte capacité à accueillir des molécules d'eau et des cations hydratés dans leur espace interfoliaire, faisant ainsi varier la distance entre deux feuillets.

Les illites ont une structure très similaire à celle des smectites (2:1). Leur charge négative est plus élevée et est compensée par des cations potassium. Les différences majeures se situent dans la très faible capacité d'hydratation de l'espace interfoliaire et dans la plus faible capacité d'échange ionique. Ce sont ainsi des argiles non gonflantes, en opposition aux smectites.

Finalement, les argiles ne peuvent pas être décrites comme des entités isolées. En effet, ces feuillets d'argiles vont s'agencer les uns avec les autres et ainsi former différents schémas, comme présenté Figure IV-2.

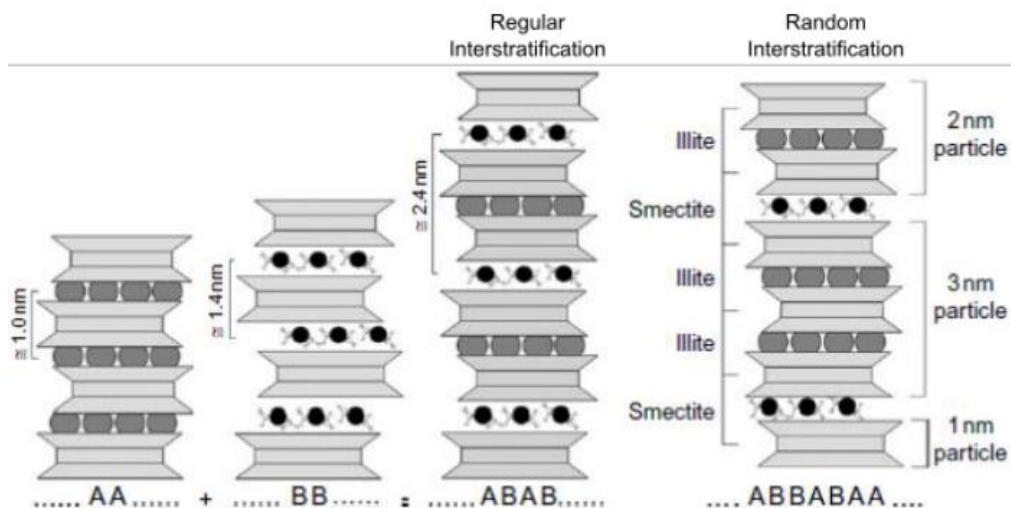


Figure IV-2 : Différents agencements de feuillets argileux interstratifiés illite et smectite [89]

Dans l'argilite du COx, on retrouve des illites seules mais également des illites/smectites interstratifiées, comme présenté dans le chapitre II.A.2.b) sur la composition de l'argilite du COx.

2. Propriétés d'adsorptions des argiles

Le choix des argiles comme barrière naturelle est en partie dû à leur capacité de rétention. Cette capacité, différente d'une argile à l'autre, est fonction de l'élément retenu, du pH, de la force ionique mais également de la présence de ligands dans la solution. Cette rétention, qualifiée au sens large de sorption, est due à deux mécanismes :

- L'échange ionique : une substitution compétitive entre un cation localisé dans l'inter-feuillet de l'argile et un cation dans l'eau porale ;
- La complexation de surface : associée à la complexation de l'élément avec les différents sites en bordure du feuillet, qualifiée de chimisorption car définie par la création d'une liaison chimique.

Globalement, ces phénomènes de sorption au sens large correspondent à l'interaction entre un atome ou une molécule contenue dans la solution (adsorbat) et une surface (adsorbant). Deux types de sites de surface sont possibles : la surface basale, la plus développée, et les bordures, comme décrit en Figure IV-3.

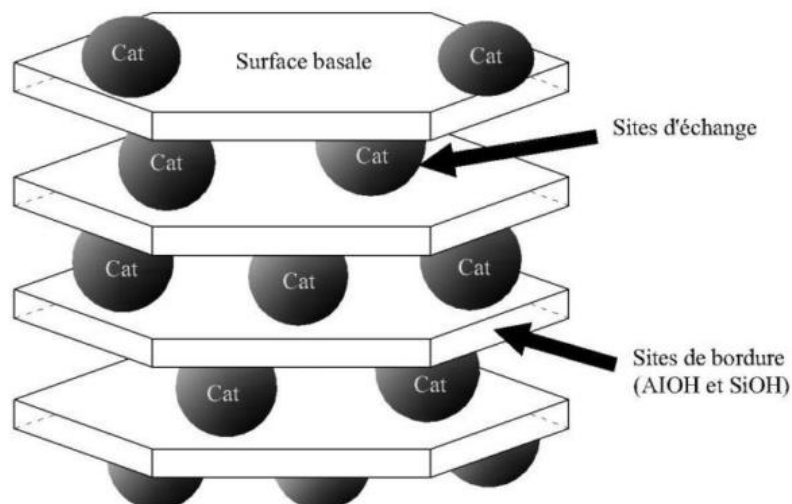
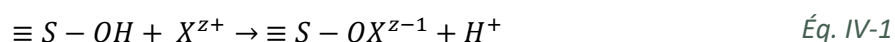


Figure IV-3 : Sites d'adsorption présents à la surface de minéraux argileux présentant une charge structurale.

L'échange ionique est dû aux substitutions isomorphiques dans les couches d'oxyde O ou T, donnant ainsi une charge négative aux argiles. Cette charge permanente est compensée par la présence de cations labiles entre les feuillets de l'argile. La quantité de charge positive échangeable constitue la capacité d'échange cationique, ou CEC, exprimée en eq⁺/g d'argile sèche. Pour l'argilite du COx, la capacité d'échange cationique moyenne est de 15,5 ± 0,5 meq⁺/100g d'argilite [66].

La complexation de surface est, quant à elle, liée à la présence de groupes hydroxyles en surface. Dès lors, ce type de réaction dépend du pH. Cette réaction peut être décrite par la formule suivante :



où ≡S correspond au site de surface de l'argilite.

Cependant, d'autres réactions peuvent être incluses dans le phénomène de sorption. Notamment, la précipitation d'une phase secondaire en surface peut facilement être confondue avec de la sorption.

La Figure IV-4 représente ces réactions dans le cas particulier de la sorption des actinides.

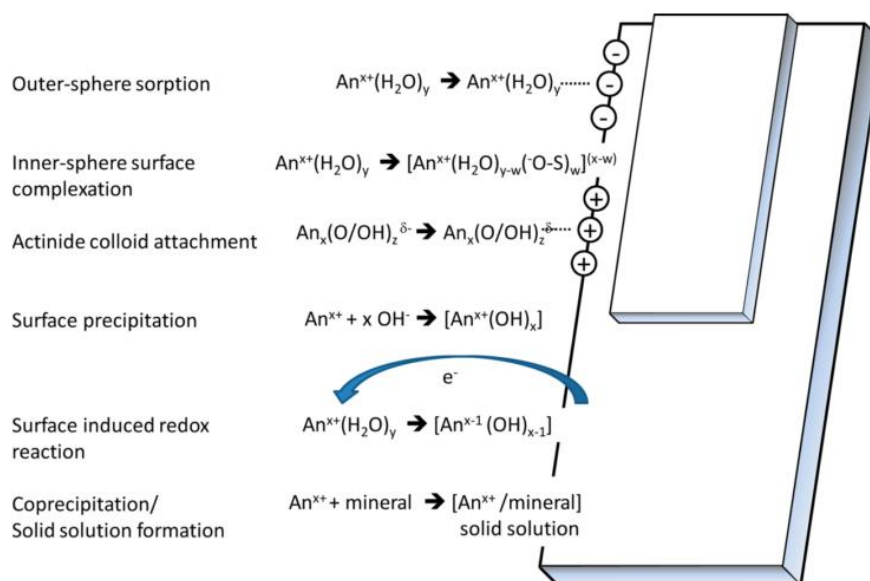


Figure IV-4 : Schéma présentant l'ensemble des mécanismes de sorption des actinides sur les argiles [90]

a) La sorption de l'uranium

La capacité de sorption (K_d) d'une espèce sur une argile est définie par le rapport entre la concentration de l'espèce dans l'argile et la concentration de l'espèce dans la solution. Pour l'uranium dans une argile, le K_d est donc défini comme suit :

$$K_{d_{argile}} = \frac{[U]_{argile}}{[U]_{solution}} \quad \text{Éq. IV-2}$$

Où

- $[U]_{solution}$ est la teneur d'uranium en solution en $g.L^{-1}$;
- $[U]_{argilite}$ est la masse d'uranium sorbé sur l'argilite en $g.Kg^{-1}$.

Le paramètre K_d est une constante empirique, et non une constante d'équilibre thermodynamique. La sorption est très différente en fonction du degré d'oxydation de l'espèce, ainsi dans ce manuscrit nous définirons, pour la sorption de l'uranium sur une argile, les grandeurs $K_{d_U(IV)}$ et $K_{d_U(VI)}$. Un bref tour de la littérature concernant les valeurs de $K_{d_U(IV)}$ et $K_{d_U(VI)}$ est présenté dans la suite de ce paragraphe, en se concentrant sur l'argilite du COx ou bien sur des argiles proches de la fraction argileuse de l'argilite du COx (illite, smectite ou inter-stratifié illite/smectite).

(1) La sorption de U(+VI) sur les argiles

Dans le cadre de la dissolution oxydante induite par radiolyse alpha, l'uranium sera majoritairement en solution au degré d'oxydation +VI. Afin de pouvoir suivre l'altération de la matrice UO₂, un bilan en uranium sera nécessaire en fin d'expérience, impliquant ainsi de connaître la quantité d'U(+VI) sorbé sur l'argilite. Le rapport entre l'uranium sorbé et l'uranium en solution est défini par le K_d , variant fortement selon les conditions (pH, Eh, force ionique, etc.). Ainsi Marques *et al.* observent sur une montmorillonite en suspension à $2 g.L^{-1}$ des valeurs de K_d variant entre 10^2 et $10^4 L.Kg^{-1}$ lorsque le pH varie entre 7 et 8 et que la concentration en ions carbonate varie entre 1 et 5 $mmol.L^{-1}$ [41]. Dans le cas d'une étude sur l'argilite du COx, le K_d mesuré par Hartmann *et al.* dans les mêmes conditions est de l'ordre de $10^2 - 10^3 L.Kg^{-1}$ [40]. Toujours sur l'argilite du COx, mais dans le cadre d'une expérience

de diffusion (très faible quantité d'eau, le COx n'étant pas en suspension mais sous forme de bloc) Dagnelie *et al.* observent un Kd nettement plus faible de 5,2 L.Kg⁻¹ [70]. Cette faible valeur est également en accord avec les résultats publiés dans la thèse de Flavia Maia qui observe une valeur de Kd de 3,7 ± 0,9 L.Kg⁻¹ [67]. Par le biais de la modélisation, ces auteurs attribuent cette différence de Kd à la présence de complexes ternaires Ca-U(VI)-CO₃, complexes de l'uranium très stables en solution diminuant ainsi la sorption.

Finalement, notons que la rétention de l'uranium +VI sur l'argilite du COx est principalement attribuée à la fraction argileuse, les autres mécanismes (réduction et précipitation sur la pyrite par exemple) jouent un rôle mineur du fait de leur faible présence dans l'argilite en comparaison des argiles.

(2) La sorption de U(+IV) sur les argiles

Dans un environnement réducteur, où la dissolution oxydante par radiolyse de l'eau est inhibée (par H₂, Fe²⁺, etc.), la dissolution de la matrice UO₂ est contrôlée par la thermodynamique, c'est-à-dire la limite de solubilité (Ks) de la phase contrôlant la concentration en uranium, U(OH)₄(am) dans notre cas. Une fois cet équilibre atteint, il n'y a plus de dissolution. Cependant, l'ajout d'un matériau pouvant capter l'uranium, tel que l'argilite, pourrait permettre à la dissolution de continuer tant que ce matériau n'est pas également à l'équilibre, augmentant ainsi la quantité d'uranium relâchée.

A notre connaissance, peu d'informations sont disponibles de manière générale sur la sorption d'U(+IV), du fait des faibles concentrations en solution, mais également à cause de la sensibilité de l'uranium aux conditions redox. Malgré tout, Grambow *et al.* déterminent de manière expérimentale un Kd_U(IV) compris entre 10³ et 10⁵ L.Kg⁻¹ sur une bentonite en suspension dans une eau environnementale pour des pH compris entre 6 et 9 [91].

3. Interaction de l'argile avec H₂O₂

Un des composants majeurs issus de la radiolyse de l'eau est H₂O₂. Par son pouvoir oxydant, il entraîne localement un environnement oxydant accélérant l'altération du combustible. Ainsi, son devenir dans l'environnement du stockage géologique est un paramètre majeur afin de prédire l'altération du combustible. Plusieurs études mettent en avant un rôle des argiles sur le contrôle de la concentration de H₂O₂, comme présenté Figure IV-5 [92]. Cette étude met en évidence la décroissance de la concentration de H₂O₂ en présence d'une montmorillonite ayant subi, ou non, des prétraitements.

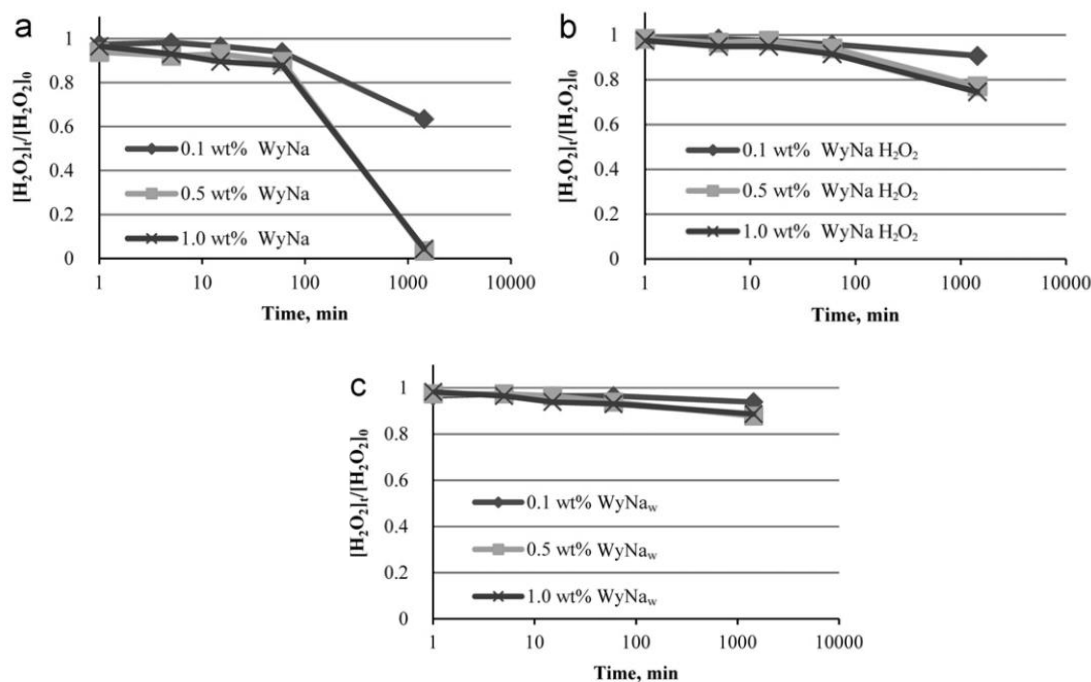
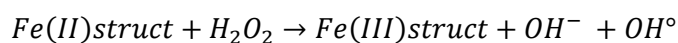


Figure IV-5 : Evolution de la concentration en solution de H₂O₂ en fonction du temps à différents rapports m/V en montmorillonite [92] : a) Montmorillonite non traitée b) Montmorillonite traitée avec H₂O₂ c) Montmorillonite purifiée.

Dans le cas de la montmorillonite non traitée, le pouvoir de consommation de H₂O₂ peut atteindre 100% en 24h (a). Fidalgo *et al.* ont obtenu des résultats similaires avec une bentonite non traitée [93]. Afin de comprendre cette consommation, cette même montmorillonite a été traitée avec H₂O₂ afin de retirer les composés organiques (Figure IV-5- b) selon un procédé expérimental de la littérature [92] (Figure IV-5- c). Dans les deux cas, une diminution du pouvoir de consommation peut être observée, allant jusqu'à une consommation de seulement 10% d'H₂O₂ en 24h. Ceci est expliqué par l'auteur comme étant dû à la réduction de la quantité de fer totale, respectivement 2,91 %mass, 2,87 %mass et 2,7 %mass, ainsi que du taux Fe(II)/Fe_{Tot}, respectivement 3%, 3% et 1,7%. La quantité et l'état du fer dans la solution b étant proches de la solution a, la diminution du pouvoir de consommation de H₂O₂ peut s'expliquer par la destruction des espèces organiques. En effet, celles-ci pourraient catalyser une réaction de réduction en présence des radicaux OH° produits par la réaction suivante :



Fidalgo *et al.* [93] ajoutent dans leur étude la présence d'une pastille de UO₂ en contact avec l'argile. Une forte diminution de la quantité d'uranium en solution est observée en présence de bentonite. La prise en compte de l'uranium sorbé sur l'argilite ne s'avère pas suffisante pour expliquer la diminution de la quantité d'uranium relâchée, indiquant ainsi une réaction de H₂O₂ avec l'argilite.

4. Conclusion

Dans ce paragraphe nous avons pu identifier plusieurs mécanismes possibles d'interaction entre l'argilite du COx et la matrice des combustibles UOx. Le premier mécanisme à considérer est le rôle réducteur de l'argilite qui pourrait inhiber la dissolution oxydante de la matrice. Le second rôle à considérer est la sorption des radioéléments issus du combustible dans la fraction argileuse de l'argilite.

B. Etude de l'intégration de l'argilite dans les expériences d'altération du combustible

Afin de mesurer le rôle de l'argilite du COx sur l'altération du combustible, il est nécessaire de pouvoir réaliser un bilan final de l'uranium relâché en identifiant la part sorbée sur l'argilite. En effet, le premier effet attendu lors de l'intégration de l'argilite dans nos expériences de lixiviation de matériaux U_{1-x}Pu_xO₂ est la sorption de l'uranium et du plutonium dans l'argilite [67,94]. Afin de faire un bilan permettant d'estimer la vitesse d'altération du matériau, il est indispensable de pouvoir quantifier les éléments sorbés. Il faut donc prendre en compte la présence d'uranium naturel dans l'argilite du COx, uranium qui ne doit pas être compté dans le bilan du relâchement (Figure IV-6).

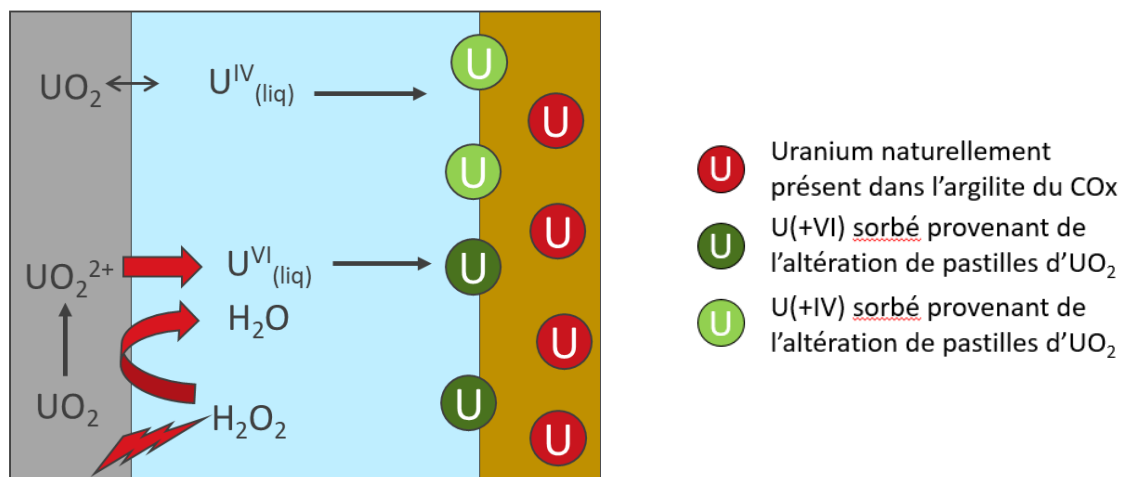


Figure IV-6 : Schéma des sources d'uranium : seul l'uranium provenant des pastilles d'UO₂ doit être comptabilisé dans le bilan des relâchements.

Pour ce faire, plusieurs expériences ont été mises en œuvre afin de préciser le protocole expérimental de désorption : des expériences permettant de quantifier l'uranium naturellement présent dans l'argilite en fonction des protocoles utilisés et une expérience de sorption/désorption de l'uranium afin d'évaluer notre capacité à récupérer l'uranium sorbé. Ces expériences constituent le premier objectif de ce chapitre.

Un second effet qui peut être attendu lors de l'altération du combustible en présence d'argilite du COx est une consommation des espèces oxydantes par l'argilite ou les éléments qu'elle relâche en solution. En effet, le fer réducteur présent sous forme de pyrite, de sidérite ou au sein de la structure des argiles, peut réagir et consommer les espèces oxydantes. Les espèces organiques peuvent également consommer H₂O₂, produit par radiolyse de l'eau dans les expériences de lixiviation et dans le stockage. Afin d'étudier ces effets, des expériences ont tout d'abord été menées afin de déterminer l'effet de l'argilite du COx sur notre eau synthétique (expériences d'équilibration). Des expériences en présence de H₂O₂ ont alors été menées sur cette eau synthétique équilibrée, avec ou sans argilite, afin de voir l'effet de la solution et de l'argilite sur H₂O₂.

1. Sélection de la morphologie de l'argilite pour son intégration dans les expériences d'altérations

La carotte d'argilite fournie par l'ANDRA, référence EST56016, nous a été transmise en sac aluminium thermo soudé sous atmosphère inerte (Figure IV-7). Le format des carottes d'argilite étant de 8 cm de diamètre et 20 cm de hauteur, une découpe a été nécessaire pour l'intégration de l'argilite dans les expériences de lixiviation. L'utilisation d'une poudre avait été envisagée, mais un échantillon solide a été préféré. En effet, cette étude se déroulant dans un environnement à risque radiologique, les échantillons sous formes de poudre sont évités afin de diminuer les risques de contaminations. Par ailleurs, un échantillon solide facilite la manipulation, ce qui est bienvenu dans le cadre du travail en boîte à gants ou en caisson blindé.

La découpe des pastilles a été réalisée au L3MR du CEA-Saclay à l'aide d'une scie à fil en boîte à gants inertée à l'azote. L'épaisseur des pastilles a été définie à 2 mm, permettant ainsi de considérer l'ensemble de la pastille comme réactive en négligeant le rôle de la diffusion, qui est de l'ordre de 8 mm pour 200 jours pour l'uranium [70].

Le diamètre a été défini par le diamètre de découpe minimum de la scie à fil, c'est-à-dire 2,7 cm. Ce diamètre permet de faire passer la pastille d'argilite entre les cannes plongeantes des pots de lixiviation. Les pastilles ainsi découpées ont une masse variant entre 3 et 3,5 g.

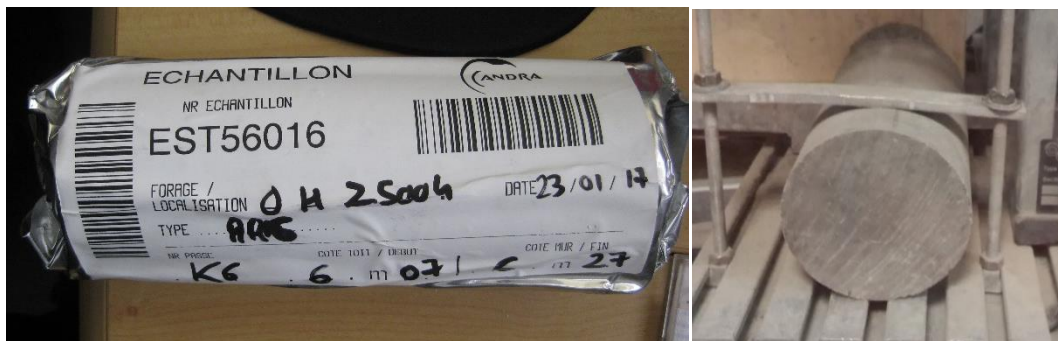


Figure IV-7 : Photos de la carotte d'argilite dans son emballage initial et lors de la découpe en boîte à gants sous gaz inerte (L3MR).

Lors de la mise sous eau de ces pastilles, il a été observé un délitement mécanique de l'argilite, c'est pourquoi un porte-argilite a également été développé afin de contraindre mécaniquement l'argilite. Ce porte argilite, présenté Figure IV-8, est composé de 2 parties annulaires retenues par quatre vis, le tout en titane passivé par un recuit à l'air à 450°C dans un four à moufles. Avec ce porte-argilite, les pastilles d'argilite restent intègres tout au long des expériences de lixiviation, d'une durée supérieure à 300 jours.

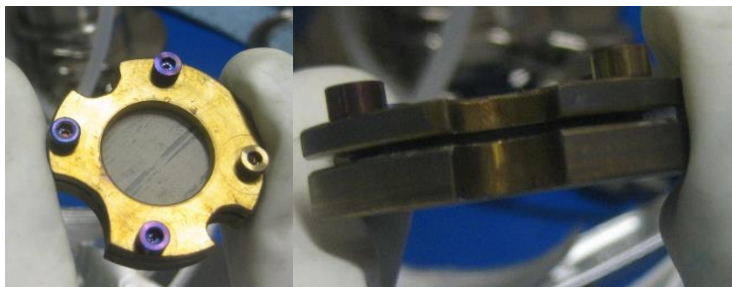


Figure IV-8 : Photos du « porte-argilite » en titane développé lors de cette thèse afin de contraindre mécaniquement l'argilite.

2. Equilibration de l'eau synthétique du COx avec l'argilite

Avant toute expérience en présence d'argilite, celle-ci est mise à l'équilibre avec l'eau du COx synthétique. En effet, bien que la composition de l'eau synthétique du COx soit très proche de celle prévue dans le stockage géologique [5], celle-ci ne comporte pas de fer ou d'espèces organiques, présents dans l'argilite [6,66]. Cette étape d'équilibration devrait ainsi permettre l'atteinte de conditions plus proches de celles du stockage, notamment avec la présence en solution des espèces existant à faible concentration dans l'argilite.

Ainsi, deux expériences d'équilibration ont été réalisées selon le protocole décrit dans le chapitre II, mais en tente à gants inertée par un balayage à l'argon et non pas en boîte à gants inertée. 155 mL d'eau synthétique du COx ont été désaérés dans le pot pendant 1h par bullage d'argon/CO₂ 3000 ppm puis la pastille d'argilite dans son portoir annulaire a été insérée dans le pot. Une pression de 3,6 bars a ensuite été appliquée. Une série de prélèvements a été réalisée aux échéances suivantes : 7j, 15j, 34j, 41j et 62j et 391 jours. Le suivi de l'évolution de l'eau est fait par ICP-AES à chaque échéance, et est complété par la chromatographie ionique et la COT-métrie pour la dernière échéance. Notons que pour les analyses ICP-AES, la solution a été filtrée à 0,45 µm. En parallèle, les équilibrations des expériences de lixiviation, présentées plus loin dans le chapitre, ont également été menées et suivies sur 50 jours avec 3 échéances à 7, 30 et 45 jours.

Les résultats obtenus pour l'ensemble des 5 expériences, présentés Figure IV-9, montrent une stabilité de la solution sur les périodes étudiées, la plupart des variations observées se trouvant dans la plage d'incertitude des analyses (< 10%).

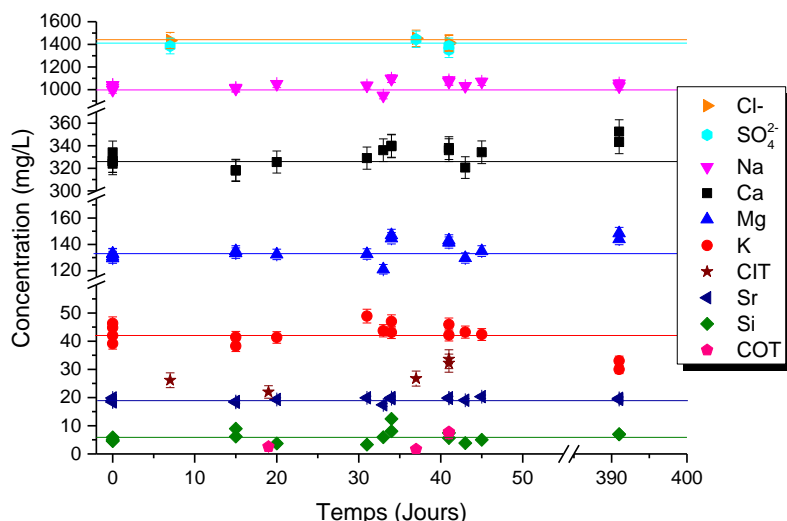


Figure IV-9 : Evolution de la composition de l'eau du COx synthétique en contact avec une pastille d'argilite du COx au cours du temps. Les traits continus représentent les valeurs théoriques des concentrations dans l'eau du COx synthétique à 25 °C [5].

Les analyses élémentaires ne révèlent pas la présence de fer en solution, la limite de détection étant de 0,2 mg.L⁻¹ dans l'eau du COx. Une évolution de la concentration du fer avait été envisagée lors de l'équilibration. En effet, l'argilite contient près de 3 % massique de fer, soit environ 90 mg de fer dans la configuration de nos expériences (masse d'argilite comprise entre 3 et 3,5 g). Une partie du fer présent dans l'argilite est contenue dans la structure des argiles et ne peut donc pas passer en solution. Une autre partie se trouve notamment sous la forme de pyrite ou de sidérite. La dissolution de ces phases pourrait conduire à des concentrations de fer en solution détectable (> 0,20 mg.L⁻¹), ce qui n'est pas le cas. La vitesse de dissolution de la pyrite est lente en conditions anoxiques et à pH 8, ainsi il est probable que le fer ne puisse pas être visible malgré une année d'équilibration. Il est également possible que la contrainte mécanique appliquée par le porte-argilite bloque partiellement la pénétration de l'eau dans l'argilite, ralentissant également la dissolution des phases de l'argilite.

Le carbone inorganique total mesuré est de l'ordre de 30 mg.L⁻¹ et ne montre pas d'évolution significative.

La concentration du carbone organique dissout dans l'eau porale de l'argilite du COx est faible, de l'ordre de 0,10% du carbone organique total présent dans l'argilite [95]. Pour une pastille d'argilite de 3,5 g (configuration de nos expériences), la concentration de carbone organique en solution peut être estimée à 1,85.10⁻² mg.L⁻¹, pour une teneur en COT moyenne de 0,5 % mass. [66]. Ainsi, on n'attend pas de variations visibles du COT dans nos expériences. Les mesures de carbone organique total varient entre 2 et 7 mg.L⁻¹, ce qui correspond aux blancs réalisés sur l'eau du COx synthétique, indiquant donc que si des espèces organiques sont relâchées par l'argilite, elles ne sont pas détectables avec notre méthode d'analyse.

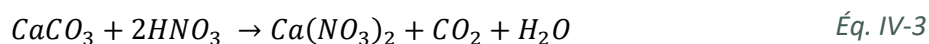
Les concentrations de Cl⁻ (1420 ± 60 mg.L⁻¹) et de SO₄²⁻ (1400 ± 60 mg.L⁻¹) restent également stables sur les durées d'équilibration, à l'échelle de nos expériences (entre 50 et 400 jours).

En conclusion, l'eau du COx synthétique à 25°C est bien en équilibre avec l'argilite du COx à cette température et aux incertitudes analytiques près.

3. Evaluation de l'uranium présent naturellement dans l'argilite

Dans l'argilite du COx, $2,25 \pm 0,15$ ppm d'uranium sont présents naturellement [66], principalement dans les phases argileuses et dans une moindre mesure les phases phosphatées (apatite). L'uranium est quasiment absent des carbonates [66]. Afin de doser uniquement l'uranium sorbé au cours de nos expériences, il est nécessaire de déterminer un protocole permettant d'éviter la dissolution des phases apatites (très peu solubles sauf aux pH très acides). Le protocole utilisé dans cette thèse est inspiré de Dagnelie *et al.* [70] et consiste en une acidification de l'argilite. En effet, en milieu acide, l'uranium +VI est peu sorbé sur les argiles [41,96]. L'objectif est donc de se placer à $\text{pH} < 3$ afin de le solubiliser. Pour l'uranium +IV, un effet similaire est également observé [91]. Cependant, les phases contenant l'uranium naturel peuvent se dissoudre à pH inférieur à 2, il est donc nécessaire de se placer à un pH compris entre 2 et 3.

Pour se faire, il faut dans un premier temps dissoudre les carbonates, qui jouent le rôle de tampon pH selon la réaction :



Les carbonates sont ici représentés par la calcite, qui compose en moyenne 90% des carbonates dans l'argilite du COx. Cette réaction est donc accompagnée par un dégagement de CO₂, qui est observé expérimentalement (Figure IV-10). Tant que des carbonates sont disponibles, le pH reste aux alentours de 6/7, il est donc nécessaire de dissoudre la totalité des carbonates.

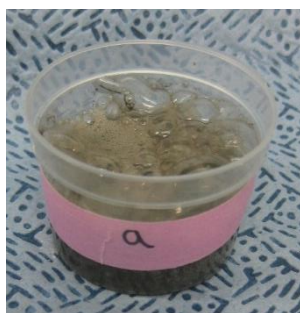


Figure IV-10 : Photo du dégagement de CO₂ lors de l'acidification d'une pastille d'argilite.

La quantité d'acide ajoutée lors de la dissolution de l'argilite est déterminée par cette étape : on cherche dans un premier temps à dissoudre tous les carbonates, composant 30% massique de l'argilite, et deux moles d'acide sont nécessaires par mole de carbonates. Un ensemble de quatre expériences a été réalisé en faisant varier le rapport acide/carbonate, afin d'évaluer l'uranium naturel relâché dans différentes conditions.

Les conditions et résultats sont présentés dans le Tableau IV-2 et en Figure IV-11. Les prélèvements sont réalisés sur le surnageant après décantation de l'argilite puis filtrés à 0,45 µm.

Tableau IV-2 : Evaluation du protocole de désorption de l'argilite : essais sur pastilles d'argilite non lixiviées

	Masse Argilite (g)	CaCO ₃ (mol)	HNO ₃ (mol)	HNO ₃ /2CaCO ₃	Volume total (eau + acide)	pH (papier pH)	U (µg.L ⁻¹)	U (µg.g _{argilite} ⁻¹)	Incertitude (µg.g _{argilite} ⁻¹)
Expérience 1	3,498	1,04.10 ⁻²	3,34.10 ⁻²	1,61	15 ml	~1	79,7	0,39	0,04
Expérience 2	3,240	9,64.10 ⁻³	3,33.10 ⁻²	1,73	15 ml	~1	65,6	0,35	0,04
Expérience 3	3,318	9,87.10 ⁻³	2,25.10 ⁻²	1,14	11,5 ml	~2	48,6	0,14	0,01
Expérience 4	3,414	1,02.10 ⁻²	1,80.10 ⁻²	0,89	11,2 ml	~3	2,3	0,01	0,01

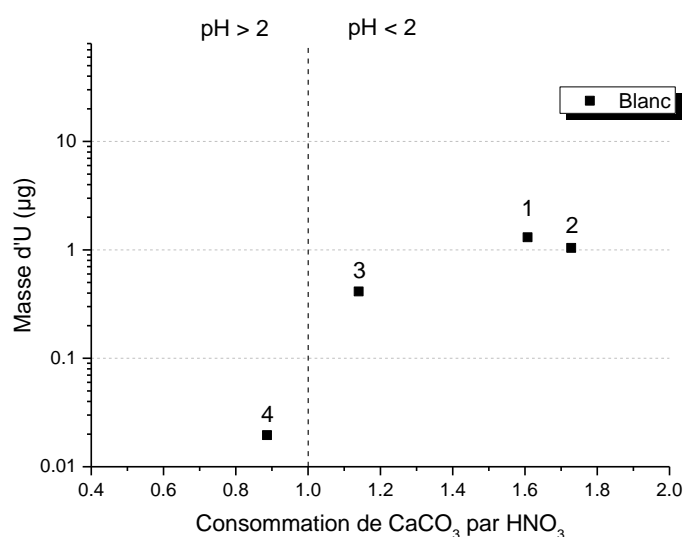


Figure IV-11 : Uranium naturel récupéré lors des expériences d'acidification d'argilite non lixiviée.

Les résultats confirment que tant que tous les carbonates ne sont pas consommés, l'uranium naturel ne semble pas être relâché en solution.

Après dissolution de la totalité des carbonates (4), l'évolution de la teneur en uranium est rapide (3), il est donc préférable de rester sous-stœchiométrique afin de relâcher le moins possible d'uranium naturel. Par ailleurs, l'uranium naturel désorbé dans le cas des expériences 1 et 2 (0,35 – 0,39 µg.g_{argilite}⁻¹), qui constitue le « blanc » uranium de notre argilite, est bien inférieur à celui décrit par Gaucher et al. (2,25 ± 0,25 µg.g_{argilite}⁻¹), ce qui peut indiquer qu'en menant l'acidification plus loin, une quantité supérieure d'U_{nat} pourrait encore être récupérée. Notons par ailleurs que l'argilite utilisée dans cette thèse provient d'une même carotte d'argilite et, bien que nous ne disposions pas d'informations précises sur sa composition, nous considérerons que ces tests « blancs » sont représentatifs de l'ensemble de la carotte.

4. Etude de la sorption/désorption de l'uranium sur/de l'argilite du COx

Afin de conclure quant à la qualité de notre protocole expérimental, décrit chapitre II, celui-ci a été éprouvé dans le cadre d'une expérience de sorption/désorption pour laquelle la quantité d'uranium introduite en solution est connue. Cette expérience a été réalisée sous tente à gants sous flux d'argon et dans des conditions similaires (même réacteur, ciel gazeux, volume, etc..) à celles des expériences de lixiviation.

L'objectif est alors de faire un bilan massique de l'uranium en déterminant la quantité d'uranium en solution, sorbé sur le titane et sorbé sur l'argilite.

a) Etape de la sorption de l'uranium sur l'argilite du COx

L'étude de la sorption de l'uranium est la première étape de cette expérience. Elle consiste, après une étape d'équilibration de l'eau synthétique du COx avec l'argilite, à ajouter un volume connu d'une solution d'uranium +VI (étalon SPEX [U] à 1 g.L⁻¹ en milieu nitrique (2% HNO₃)) dans la solution. Cet ajout a été fait afin d'atteindre une concentration initiale de 100 µg.L⁻¹ d'uranium, permettant l'analyse directe de la concentration en uranium par KPA. Par ailleurs, cette concentration est intermédiaire entre les concentrations obtenues en eau carbonatée et en eau du COx lors d'altération de pastilles de UO₂ 50 ans.

Le suivi de l'uranium en solution au cours du temps est présenté Figure IV-12-a.

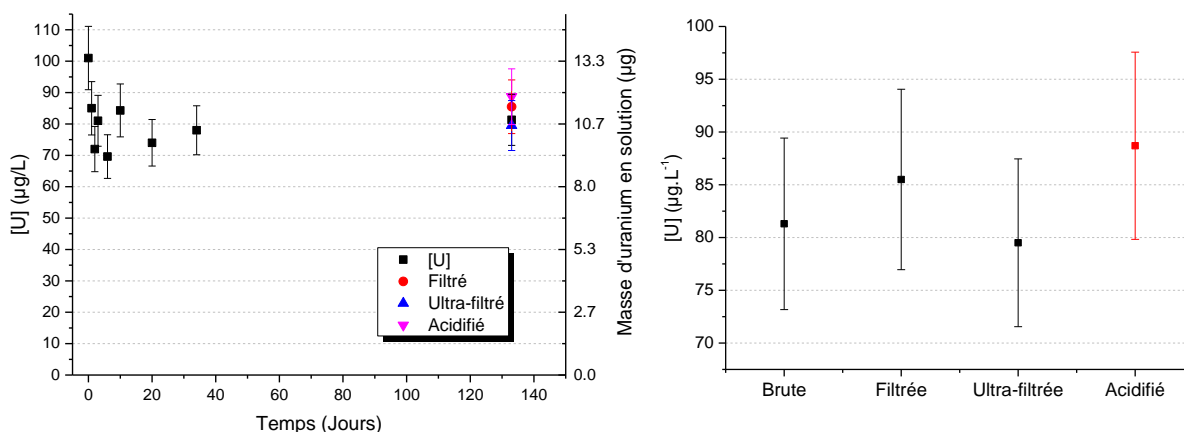


Figure IV-12 : a) Evolution de la concentration d'uranium au cours du temps en présence d'eau du COx et d'argilite du COx. b) Concentration brute, filtrée, ultra-filtrée et acidifiée une nuit.

La concentration de l'uranium évolue rapidement vers une concentration moyenne de $79 \pm 8 \mu\text{g.L}^{-1}$, ce qui est cohérent avec les 20% de sorption observés par Flavia Maia [67] lors des études de sorption de l'uranium sur l'argilite du COx. Notons que les analyses des solutions brute, filtrée et ultra-filtrée, réalisées sur le même prélèvement en fin d'expérience, n'ont pas montré de variations, à l'incertitude près (voir Figure IV-12-b), ce qui semble indiquer l'absence de colloïdes ou de suspension contenant de l'uranium dans ce prélèvement.

Le reste de lixiviat a été transvasé afin d'être acidifié à 1 mol.L⁻¹ de HNO₃. Lors de l'opération, un trouble a été observé, indiquant la présence d'une suspension d'argilite au fond du pot de lixiviation. Toutefois, la concentration de l'uranium en solution après une nuit d'acidification ne montre pas d'augmentation significative par rapport à la concentration du prélèvement ultra filtré, ainsi la suspension d'argilite ne semble pas contenir une quantité suffisante d'uranium pour être détectable dans ces conditions.

b) Bilan matière de l'uranium

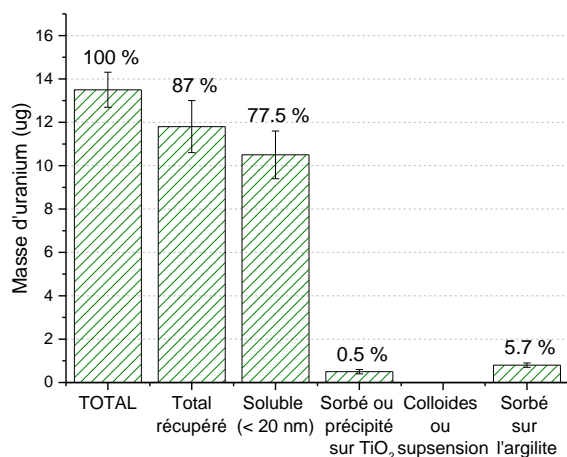
Le bilan matière réalisé en fin d'expérience est représenté Figure IV-13-a, avec un focus sur l'uranium sorbé Figure IV-13-b. Le Tableau IV-3 reprend également ces valeurs.

Tableau IV-3: Bilan massique de l'uranium en fin d'expérience de sorption/désorption sur/de l'argilite du COx.

	Masse d'uranium (µg)	Incertitude (µg)	Uranium (%mass.)	Incertitude (%mass.)
Introduit	13,5	0,81	100	6
En solution	10,5	1,1	77,5	7,7
Sorbé sur TiO₂	0,5	0,1	3,9	0,4
Attendu sur l'argilite	2,5	1,3	18,7	9,8
Récupéré sur l'argilite du COx	0,8	0,1	5,7	0,6
Bilan de l'uranium récupéré	11,8	1,2	87,0	8,0

Masse argilite : 3,6445 g

a) Bilan matière de l'uranium



b) Répartition de l'uranium sorbé

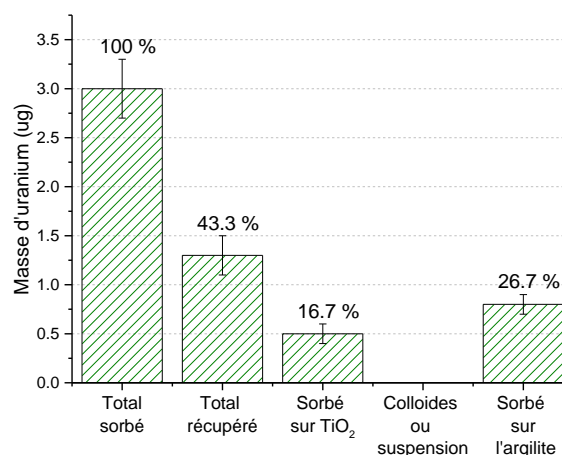


Figure IV-13 : Répartition de l'uranium récupéré pendant l'expérience de sorption/désorption : à gauche, répartition et bilan global ; à droite, répartition et bilan de l'uranium sorbé.

La majeure partie de l'uranium (entre 70 et 85 %) reste en solution. Une incertitude de 10 % est rattachée à cette mesure. En effet, le choix de faire l'analyse de l'uranium en direct implique un effet de l'eau du COx sur la mesure par KPA, notamment des ions chlorures, diminuant la répétabilité de l'analyse.

La sorption sur TiO₂ est bien évaluée, la concentration lors de la dernière rince étant négligeable (0,1 µg.L⁻¹). Par comparaison, Müller *et al.* [97] indiquent une sorption de 1,24 atome d'U +VI par nm² à pH 7, soit une capacité de 6,6 µg d'uranium sorbé dans la configuration de nos expériences en considérant une surface de TiO₂ en contact avec la solution de 138 cm². Ainsi, les 0,5 µg d'uranium récupérés lors des rinces acides, c'est-à-dire sorbés ou précipités sur le titane (liner et porte-argilite), semblent principalement dus à un mécanisme de sorption, les sites de sorption du titane n'étant a priori pas saturés.

A partir de l'uranium introduit, de l'uranium en solution et de l'uranium sorbé sur le titane, la quantité attendue d'uranium sorbé sur l'argilite du COx peut être estimée à $2,5 \pm 1,3 \mu\text{g}$ (soit 10 à 26 % de l'uranium introduit).

Compte tenu des essais préalables de dissolution de l'argilite (IV.B.3), le protocole mis en place nous permet de mesurer l'uranium sorbé sans contribution de l'uranium naturellement présent dans l'argilite, la quantité d'acide ajoutée nous plaçant en amont du blanc réalisé ne présentant pas d'uranium naturel (Figure IV-14). Ce protocole nous a permis de récupérer $0,8 \pm 0,1 \mu\text{g}$ d'uranium, soit $0,21 \mu\text{g.g}_{\text{argilite}}^{-1}$, indiquant une désorption vraisemblablement incomplète de l'uranium en comparaison des 1,2 à 3,8 μg attendus (Tableau IV-3). C'est pourquoi, pour les expériences de lixiviation de combustible, il a également été décidé de poursuivre l'acidification, ceci afin de tenter de récupérer tout l'uranium sorbé. La valeur d'uranium naturel obtenue dans les essais préliminaires 3 et 4, de $0,37 \pm 0,04 \mu\text{g.g}_{\text{argilite}}^{-1}$, servira alors de blanc à soustraire de l'uranium total issu du protocole de désorption de l'argilite.

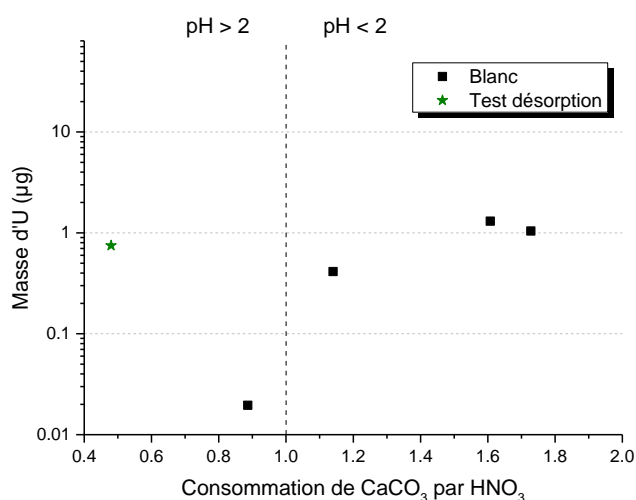


Figure IV-14 : Masse d'uranium retrouvée sur l'argilite en fonction de la quantité de CaCO₃ dissoute par l'ajout de HNO₃ lors de l'expérience préliminaire de sorption/désorption de l'uranium sur l'argilite du COx.

Afin de comparer la sorption observée dans notre expérience avec la littérature, le coefficient de sorption ($K_d_{\text{U(VI)}}$) de l'uranium +VI sur l'argilite du COx est calculé selon l'équation Éq. IV-2.

Dans le cas de l'uranium réellement désorbé à l'aide de notre protocole ($0,8 \pm 0,1 \mu\text{g}$), le K_d calculé est de $2,6 \pm 0,3 \text{ L.Kg}^{-1}$. Cependant, si l'on considère la sorption attendue, le K_d calculé est alors de $8,1 \pm 4 \text{ L.Kg}^{-1}$. Ces valeurs sont dans l'ordre de grandeur des données de Maia *et al.* [67] et Dagnelie *et al.* [70], respectivement de $3,7 \pm 0,5 \text{ L.Kg}^{-1}$ et $5,2 \text{ L.Kg}^{-1}$ pour la sorption de l'uranium +VI sur l'argilite du COx.

c) Conclusion

Le protocole mis en place a permis la récupération de $87,0 \pm 8,0$ % de l'uranium introduit dans l'expérience, la majorité se trouvant en solution. Cependant, le bilan est mitigé si l'on se concentre sur la récupération de l'uranium sorbé sur l'argilite. En effet, seulement $0,8 \pm 0,1$ µg d'uranium sont récupérés sur les $2,5 \pm 1,3$ µg d'uranium attendus d'après le bilan massique. Ainsi, seulement 16 à 48 % de l'uranium sorbé sur l'argilite a été récupéré. Pour les expériences de lixiviation, il a donc été décidé de continuer l'acidification de l'argilite afin d'essayer de récupérer un maximum d'uranium et d'en soustraire le blanc U_{nat} déterminé au paragraphe IV.B.3.

Les résultats de cette expérience sont cohérents avec la littérature, le coefficient de sorption obtenu ($2,6 \pm 0,3$ L.Kg⁻¹ ou $8,1 \pm 4$ L.Kg⁻¹) étant dans l'ordre de grandeur de celui attendu pour l'uranium +VI sur l'argilite du COx, entre 3 et 5 L.Kg⁻¹ [67,70].

5. Etude du comportement de H₂O₂ en présence de l'argilite du COx

Afin de quantifier l'effet de l'argilite et des espèces qu'elle relâche sur la consommation des espèces oxydantes, mais également afin de vérifier notre capacité à doser H₂O₂ en présence d'argilite, quatre expériences modèles ont été menées, et l'une d'entre elle a été doublée. Chaque expérience consiste à ajouter une concentration connue de H₂O₂ dans un milieu puis à suivre son évolution au cours du temps. Les milieux d'étude choisis sont les suivants : eau pure, eau du COx synthétique, eau du COx synthétique équilibrée avec l'argilite et enfin eau du COx synthétique équilibrée en conservant la pastille d'argilite.

La concentration de H₂O₂ initiale choisie est de 10⁻⁴ mol.L⁻¹, ceci afin d'être dans la gamme d'analyse de H₂O₂ par UV-Vis. Notons que cette concentration est plusieurs ordres de grandeurs supérieure à celle attendue dans notre environnement de lixiviation, ainsi les cinétiques de dismutation observées ne sont pas nécessairement représentatives des expériences de lixiviation avec combustible. A noter cependant que pour les activités alpha importantes les teneurs en peroxyde d'hydrogène dans les premiers microns à la surface des pastilles de combustible peuvent être importantes, ce qui justifie aussi de recueillir des informations sur la réactivité de l'eau du COx en présence de H₂O₂.

Les résultats de ces expériences sont présentés Figure IV-15.

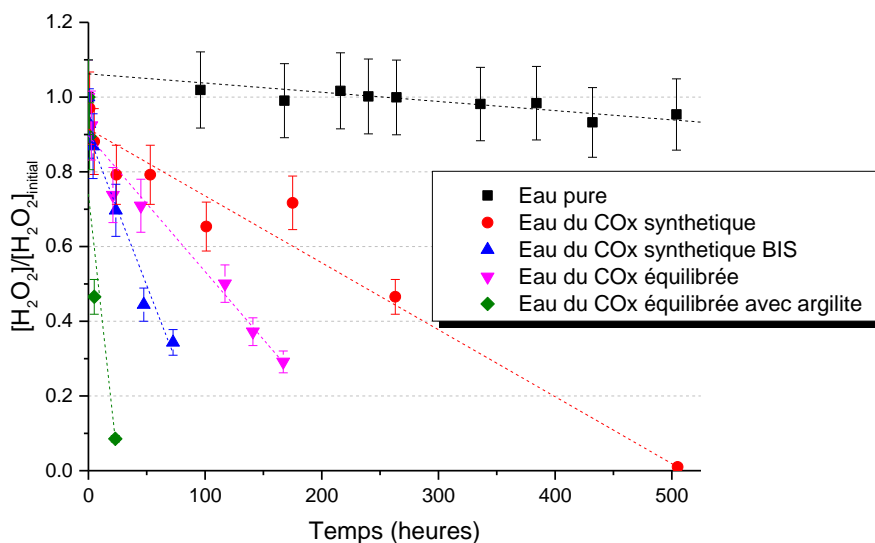


Figure IV-15 : Evolution de $[H_2O_2]/[H_2O_2]_0$ au cours du temps selon l'environnement.

Dans un premier temps, on peut observer une grande variation de la cinétique de dismutation de H₂O₂ en fonction du milieu, variant de $3,4 \cdot 10^{-7}$ mol.h⁻¹ en présence d'argilite à $5,1 \cdot 10^{-9}$ mol.h⁻¹ en eau pure. Par ailleurs, une grande plage d'incertitude est observée, comme représenté par les deux expériences en eau du COx (points en rouge et en bleu, Figure IV-15).

Aujourd'hui, peu d'explications sont proposées dans la littérature pour expliquer le comportement de H₂O₂ en eau synthétique du COx. En effet, il est largement admis que la dismutation de H₂O₂ est principalement due à la présence d'espèces électro-actives, ce qui n'est à priori pas le cas dans l'eau synthétique. Cependant, la présence en traces de tels éléments ne peut pas être exclue, notamment par le biais du réacteur en titane. La présence d'espèces organiques pourrait également expliquer la dismutation de H₂O₂. En effet, dans toutes nos expériences, la présence de quelques mg.L⁻¹ de COT peut être détectée, très probablement due à la présence de carbone organique dans l'environnement expérimental.

Dans le cas de l'eau équilibrée, les hypothèses les plus probables sont la présence de fer ou d'espèces organiques en traces, issues de l'équilibration avec l'argilite. Cependant, le suivi des concentrations de fer et de carbone organique par ICP et COT-métrie ne permettent pas de déceler de variations significatives. Par ailleurs, la cinétique de dismutation observée dans l'eau équilibrée est dans la plage observée pour l'eau non équilibrée, ainsi l'équilibration n'est probablement pas la source des espèces consommant H₂O₂.

En présence d'argilite, il est probable que la cinétique de consommation de H₂O₂ nettement plus élevée soit une combinaison des effets du fer (en solution mais surtout structural), des espèces organiques [92] et un effet de catalyse en surface de l'argilite.

C. Etude de l'effet de l'argilite du COx sur la dissolution des combustibles UOx : lixiviations de matériaux modèles en présence d'argilite du COx

Les études préliminaires présentées précédemment ont permis la mise en évidence d'un rôle de l'argilite sur la consommation d'espèce oxydante ainsi qu'une sorption de l'uranium +VI sur l'argilite.

Dans cette partie, l'objectif est d'observer le couplage entre les mécanismes apportés par l'argilite et le mécanisme d'altération d'UO₂, que cela soit avec UO₂ 10 000 ans, pour lequel un contrôle thermodynamique de l'altération est observé sans effet de la radiolyse de l'eau, ou avec UO₂ 50 ans, dont la cinétique de dissolution est contrôlée par le mécanisme de dissolution oxydante induite par la radiolyse de l'eau. Trois expériences de lixiviations ont donc été réalisées en eau du COx à 25°C et en présence d'argilite, selon le protocole expérimental décrit dans le chapitre II.

Dans un premier temps, les résultats obtenus lors des expériences d'altération d'UO₂ 10 000 ans et UO₂ 50 ans seront présentés. L'expérience UO₂ 10 000 ans est typique d'une activité alpha à très long terme telle qu'attendue en situation de stockage géologique profond. L'expérience UO₂ 50 ans permet, quant à elle, l'étude du mécanisme de dissolution oxydante avec une activité alpha significative. Il est important d'intégrer les deux régimes d'altération dans la démarche, sachant que la prédominance de tel ou tel régime pourra aussi dépendre des concepts de stockage retenus et notamment de la période d'arrivée de l'eau au contact des colis de combustibles.

Dans un second temps, une expérience de lixiviation de pastilles d'UO₂ 50 ans à l'état de surface initial oxydé sera présentée. Cette expérience permet de mieux observer les mécanismes de sorption de l'uranium +VI, les concentrations en solution étant plus élevées, et permet de répondre à une problématique mécanistique en s'intéressant à l'influence des conditions d'environnement sur la deuxième étape de la dissolution oxydante : le passage en solution de la couche oxydée.

1. Etude de l'effet de l'argilite du COx sur l'altération de la matrice UO₂ dans les conditions du stockage géologique profond

a) Résultats expérimentaux

(1) Analyses en solution

Les deux expériences, UO₂ 10 000 ans et UO₂ 50 ans, ont duré au total 442 et 392 jours, dont 44 et 43 jours d'équilibration de l'eau synthétique du COx avec l'argilite du COx. Pendant la phase d'équilibration, les prélèvements réalisés n'ont pas permis la mise en avant d'évolutions significatives de la chimie en solution. Par la suite, des prélèvements réguliers ont été réalisés après l'ajout des pastilles afin de suivre l'évolution de cette chimie. L'uranium et le plutonium ont été notamment suivis afin de mesurer l'altération des pastilles, mais également les concentrations en Ca, K, Mg, Na, Si, Sr, Fe, SO₄²⁻, Cl⁻, COT (carbone organique total) et CIT (carbone inorganique total). Les paramètres physico-chimiques (Eh et pH) ont également été suivis.

Pour les deux expériences, le pH est constant au cours de toute la durée de l'expérience à une valeur de $8,2 \pm 0,2$. Le potentiel redox est également stable au cours de l'expérience aux alentours de $0,34 \pm 0,04$ V/SHE (mesure ex-situ). La mesure in-situ finale indique un potentiel redox $Eh = 0,24 \pm 0,04$ V/SHE.

Les concentrations des éléments de l'eau du COx (Ca, K, Mg, Na, Si, Sr) au cours du temps sont présentées Figure IV-16. De légères variations sont observables, mais ne semblent pas être significatives car répercutées sur l'ensemble des éléments, indiquant plutôt une incertitude sur les prélèvements et dilutions.

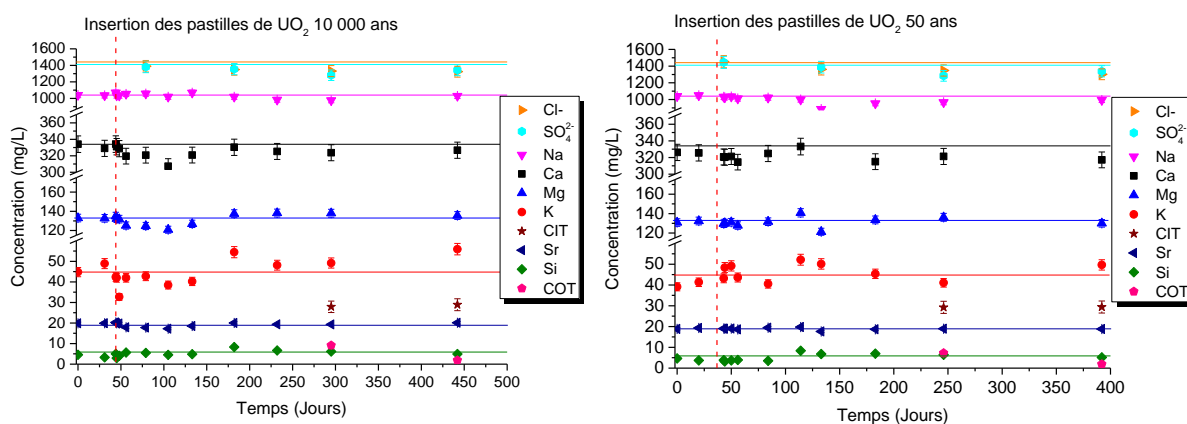


Figure IV-16 : Evolution des concentrations chimiques de l'eau du COx au cours des expériences de lixiviation de UO₂ 10 000 ans et UO₂ 50 ans en présence d'argilite du COx. Les traits continus représentent les valeurs théoriques des concentrations dans l'eau du COx synthétique à 25°C [5].

Les concentrations des anions Cl⁻ et SO₄²⁻ restent constantes au cours des expériences, à 1370 ± 70 et 1340 ± 67 mg.L⁻¹.

La concentration de CIT est également stable autour de 28 ± 2 mg.L⁻¹. La concentration de COT est typique du blanc obtenu dans notre laboratoire, entre 3 et 7 mg.L⁻¹.

La concentration de H₂O₂ est inférieure à sa limite de détection par chimiluminescence, c'est-à-dire 10⁻⁶ mol.L⁻¹ dans ce milieu d'étude.

La concentration de Pu suivie au cours de l'expérience est également inférieure à la limite de détection par comptage alpha, soit 0,1 Bq.mL⁻¹ (10⁻⁹ mol.L⁻¹ pour l'isotopie UO₂ 50 ans).

(2) Analyses du ciel gazeux

En fin d'expérience, 71 ppm et 431 ppm de H₂(g) ont été mesurés dans le ciel gazeux pour UO₂ 10 000 ans et UO₂ 50 ans, respectivement. La quantité d'oxygène est, quant à elle, inférieure à la limite de détection (< 0,1 ppm).

La production de H₂ dans ces expériences est due à la radiolyse de l'eau par l'activité alpha du matériau. Dans le chapitre III, les constantes cinétiques de production du H₂ par la radiolyse de l'eau ont été calculées et reportées ici dans le Tableau IV-4. En fonction de la surface des pastilles et de la durée des expériences, il est alors possible de déterminer la quantité de moles de H₂ produite en théorie, selon :

$$n_{H_2} = S_{pastilles} \times k_{H_2}^{prod} \times t \quad \text{Éq. IV-4}$$

avec :

- n_{H_2} le nombre de moles de H₂ dans le ciel gazeux (mol) ;
- $S_{pastilles}$ la surface des pastilles d'UO₂ (m²) ;
- $k_{H_2}^{prod}$ la constante de production radiolytique de H₂ (mol.m⁻².s⁻¹) ;
- t la durée de l'expérience (s⁻¹).

Afin de comparer cette production théorique et la valeur expérimentale, en ppm, il faut convertir les ppm en moles à l'aide de la loi des gaz parfaits (Éq. IV-5)

$$n_{H_2} = x_{H_2} \frac{PV}{RT} \quad \text{Éq. IV-5}$$

avec :

- n_{H_2} le nombre de moles de H₂ dans le ciel gazeux (mol) ;
- x_{H_2} la teneur de H₂ dans le ciel gazeux (ppm) ;
- P la pression dans le pot de lixiviation (Pa) ;
- V le volume du ciel gazeux (m³) ;
- R la constante universelle des gaz parfaits (J.K⁻¹.mol⁻¹) ;
- T la température (K).

Le Tableau IV-4 regroupe les données utilisées pour les calculs ainsi que le nombre de moles de H₂ théorique et expérimentale pour les deux expériences.

Tableau IV-4 : Nombre de moles de H₂ produites expérimentalement et théoriquement lors des expériences de lixiviation de pastilles d'UO₂ 10 000 ans et UO₂ 50 ans.

Expérience	UO ₂ 10 000 ans	UO ₂ 50 ans
^(*) $k_{H_2}^{prod}$ (mol.m ⁻² .s ⁻¹)	1,2.10 ⁻¹⁰	2,7.10 ⁻⁹
Surface (mm ²)	317	345
Durée (jours)	398	349
nH ₂ théorique (mol)	1,3.10 ⁻⁶	2,8.10 ⁻⁵
nH ₂ expérimentale (mol)	7,5.10 ⁻⁷	4,5.10 ⁻⁶

^(*) Cf. chapitre III.

Le nombre de moles de H₂ théorique est supérieur au nombre de moles expérimental d'un facteur 2 ou 3; cependant, étant donnée l'incertitude sur la mesure et les potentielles fuites de H₂, on peut considérer que ces valeurs sont du même ordre de grandeur. Par ailleurs, la production de H₂ par radiolyse de l'eau est basée sur le rendement radiolytique primaire, le dihydrogène peut encore être consommé ultérieurement, pouvant ainsi expliquer l'écart observé. Notons finalement que cette teneur en dihydrogène est trop faible pour jouer un rôle d'inhibition sur l'altération de l'UO₂ [98] (cf. annexe A).

(3) Suivi de l'altération des pastilles d'UO₂ dopées alpha

Les concentrations d'uranium obtenues lors de ces deux expériences sont présentées Figure IV-17, en regard des concentrations obtenues par Mélina Odorowski en eau du COx [20].

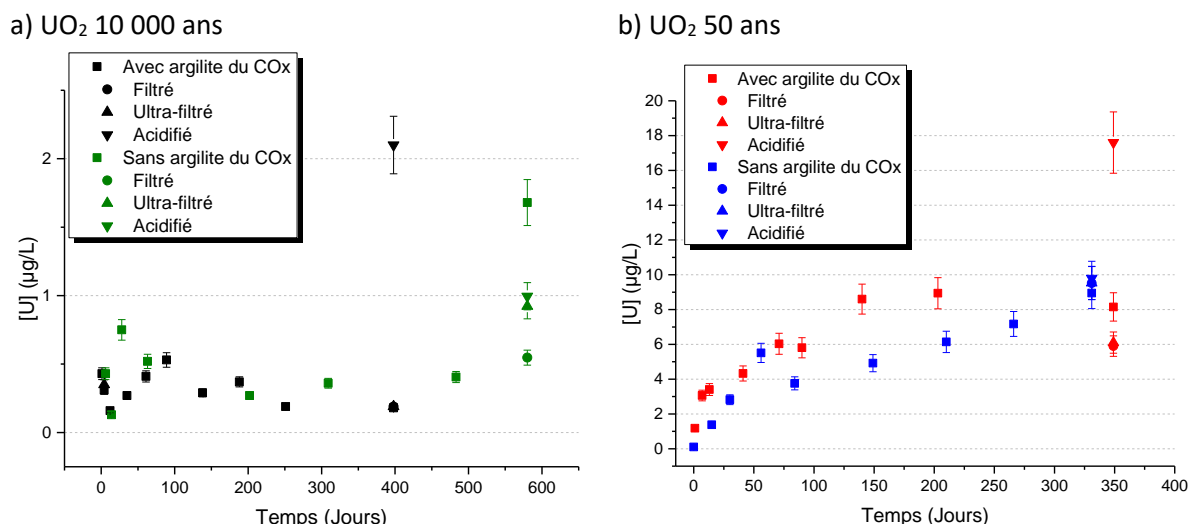


Figure IV-17 : Comparaison des teneurs en uranium obtenues lors des expériences réalisées au cours de cette thèse avec argilite et la thèse de Mélina Odorowski (sans argilite) [20].

On observe que les comportements sont différents selon l'activité des pastilles, avec environ un ordre de grandeur d'écart entre les concentrations. L'expérience UO₂ 10 000 ans présente notamment une concentration constante, aux alentours de 0,4 µg.L⁻¹. L'expérience UO₂ 50 ans, quant à elle, présente un relâchement continu de l'uranium jusqu'à atteindre ce qui semble être un palier à 9 µg.L⁻¹ environ après 200 jours. Par ailleurs la présence d'un disque d'argilite ne change pas significativement l'évolution des concentrations au cours du temps quelle que soit l'expérience.

La présence d'uranium en suspension ou colloïdal a également été recherchée par une filtration, une ultrafiltration du dernier prélèvement (15 mL) en fin d'expérience et via l'acidification pendant une nuit du reste du lixiviat (~120 mL). Les résultats des analyses sont présentés Figure IV-18.

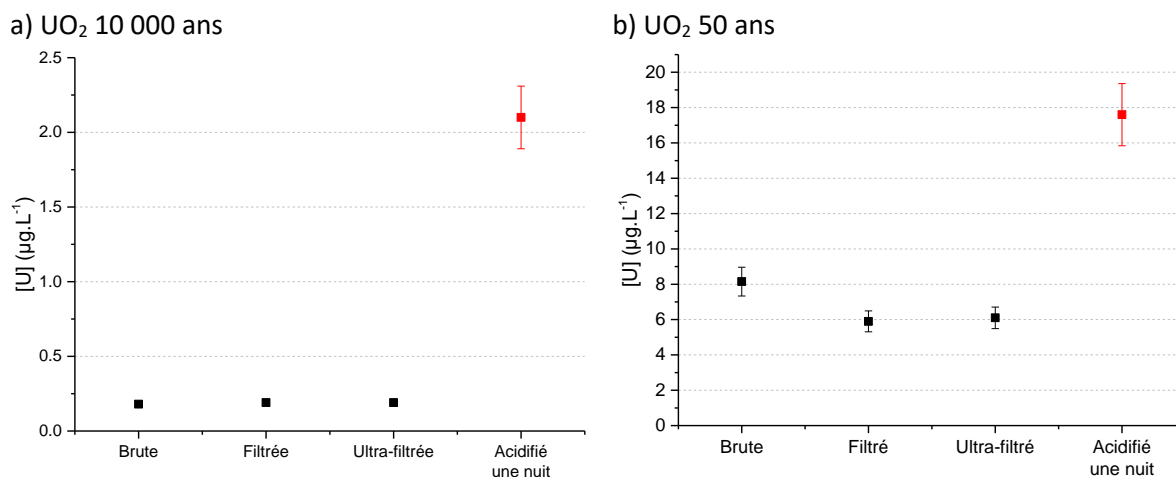


Figure IV-18 : Concentrations de l'uranium en solution brute, filtrée et ultra-filtrée lors du prélèvement de fin d'expérience et concentration de l'uranium dans le reste du lixiviat après acidification à 1 mol.L⁻¹ de HNO₃ pendant une nuit. A gauche, expérience UO₂ 10 000 ans, à droite expérience UO₂ 50 ans.

Dans les deux expériences, un écart est observé après une nuit d'acidification du lixiviat restant, écart qui pourrait provenir de la présence d'un trouble qui a pu être vu lors du transvasement du restant de lixiviat. L'écart entre les concentrations brute, filtrée et ultra-filtrée étant faible pour l'expérience UO₂ 10 000 ans, cela traduit l'absence de colloïdes et suspension dans le prélèvement de 15 mL en fin d'expérience.

Pour l'expérience UO₂ 50 ans, en revanche, un léger écart est observé après filtration à 0,45 µm, ce qui pourrait indiquer la présence d'une suspension de taille supérieure à 0,45 µm contenant de l'uranium. Ainsi, le trouble observé dans le restant du lixiviat est dû à une remise en suspension d'argilite qui a décanté pendant l'expérience.

Conformément au protocole de fin d'expérience (cf. chapitre II), l'uranium sorbé sur les pièces en titane et sur l'argilite est déterminé par des rinces acides. Les bilans de l'uranium relâché sont présentés en Tableau IV-5 et Figure IV-19 pour l'expérience UO₂ 10 000 ans et en Tableau IV-6 et Figure IV-20 pour l'expérience UO₂ 50 ans. L'uranium sorbé sur l'argilite est déduit de la valeur U total en soustrayant le blanc déterminé paragraphe IV.B.3 (en µg.g_{argilite}⁻¹).

Tableau IV-5 : Bilan de l'uranium relâché lors de l'expérience d'altération d'UO₂ 10 000 ans en eau du COx en présence d'argilite du COx.

UO ₂ 10 000 ans en eau du COx + Argilite du COx	Masse d'uranium (µg)	Incertitude (µg)	Uranium (%mass.)	Incertitude (%mass.)
Uranium total récupéré	1,41	0,18	100,0	7,0
Uranium en solution	0,02	0,01	1,67	0,17
Uranium en suspension	0,25	0,02	18,0	1,8
Uranium sorbé ou précipité sur TiO ₂	0,65	0,06	46,8	4,7
Uranium sorbé sur l'argilite (Total – blanc)	0,49	0,05	35,7	3,6
Uranium total argilite	1,61	0,16		
Blanc uranium naturel argilite*	1,12	0,11		

Masse d'argilite du COx : 3,196 g, blanc $U_{nat} = 0,37 \mu\text{g} \cdot \text{g}_{\text{argilite}}^{-1}$, $V_{\text{solution}} = 130 \text{ ml}$

Tableau IV-6 : Bilan de l'uranium relâché lors de l'expérience d'altération d'UO₂ 50 ans en eau du COx en présence d'argilite du COx.

UO ₂ 50 ans en eau du COx + Argilite du COx	Masse d'uranium (µg)	Incertitude (µg)	Uranium (%mass.)	Incertitude (%mass.)
Uranium total récupéré	28,3	2,2	100,0	7,3
Uranium en solution	0,83	0,08	2,92	0,29
Uranium en suspension	1,55	0,15	5,48	0,55
Uranium sorbé ou précipité sur TiO ₂	20,38	2,04	72,0	7,2
Uranium sorbé sur l'argilite (Total – blanc)	5,53	0,55	19,5	1,9
Uranium total argilite	6,57	0,66		
Blanc uranium naturel argilite	1,04	0,10		

Masse d'argilite du COx : 2,983 g, blanc $U_{nat} = 0,37 \mu\text{g} \cdot \text{g}_{\text{argilite}}^{-1}$, $V_{\text{solution}} = 130 \text{ ml}$

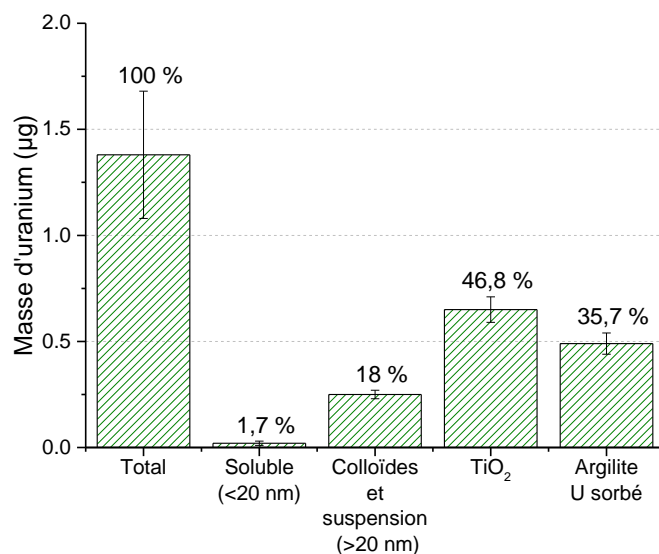


Figure IV-19 : Répartition de l'uranium lors de l'expérience de lixiviation du lot UO₂ 10 000 ans en présence d'eau du COx et d'argilite du COx.

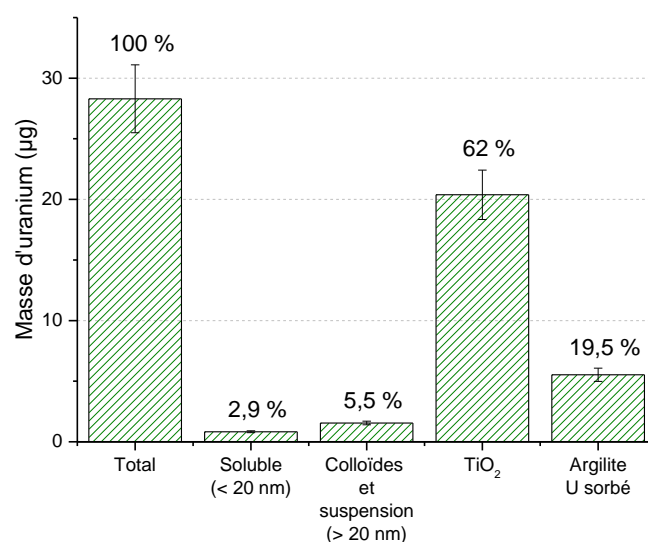


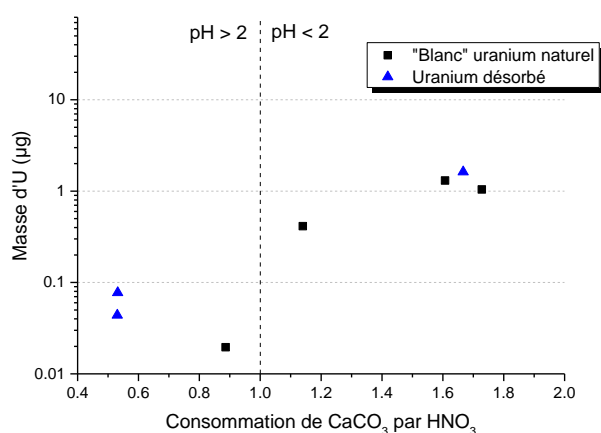
Figure IV-20 : Répartition de l'uranium lors de l'expérience de lixiviation du lot UO₂ 50 ans en présence d'eau du COx et d'argilite du COx.

Pour les deux expériences, la majorité de l'uranium récupéré provient des rinces acides des pièces en titane. Toutefois, dans le cas de l'expérience UO₂ 50 ans, la quantité d'uranium récupérée sur les parois en titane (20,4 µg) est anormalement supérieure à celles mesurées en eau du COx ou eau carbonatée, entre 1 et 10 µg [20,53]. Par ailleurs, rappelons qu'en considérant les données de Müller *et al.* [97] sur la sorption de l'uranium +VI sur TiO₂, une capacité maximum de 6,6 µg d'uranium est attendue dans nos expériences. Ce point sera discuté ultérieurement.

Pour l'expérience UO₂ 10 000 ans, l'uranium est probablement au degré d'oxydation +IV, la concentration en solution étant proche de l'équilibre thermodynamique avec UO₂·2H₂O (discuté plus loin dans le texte). La sorption sur TiO₂ est compatible avec les données de Latta *et al.* [99], indiquant une capacité de sorption d'un atome d'uranium +IV par nm² de TiO₂, soit un maximum de 5,3 µg d'uranium +IV dans nos conditions.

La quantité d'uranium désorbée en fonction de la quantité d'acide ajoutée est présentée Figure IV-21. Dès les premiers ajouts d'acide, une quantité d'uranium est effectivement récupérée, confirmant la présence du phénomène de sorption et une contribution des pastilles de combustible. Après forte acidification, la quantité d'uranium récupérée dans l'expérience UO₂ 10 000 ans est proche du blanc U_{nat} déterminée précédemment, signifiant une faible sorption. Dans l'expérience UO₂ 50 ans, un écart significatif est observé, indiquant la présence de 5 à 6 µg d'uranium sorbés.

a) UO₂ 10 000 ans



b) UO₂ 50 ans

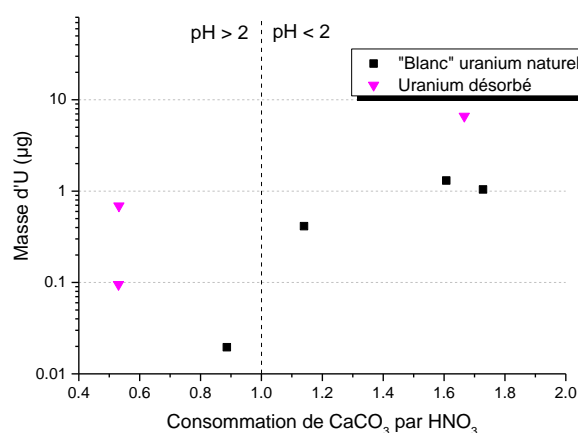


Figure IV-21: Masse d'uranium retrouvée sur l'argilite en fonction de la quantité de CaCO₃ dissoute par l'ajout de HNO₃ lors de l'expérience de lixiviation en présence d'argilite de pastilles : a) UO₂ 10 000 ans b) UO₂ 50 ans.

(4) Caractérisation du solide

En fin d'expérience, des caractérisations de surface ont été menées sur les pastilles altérées. Les résultats sont identiques pour les expériences UO₂ 10 000 ans et 50 ans à l'échelle de nos méthodes de caractérisations de surface. Ainsi les résultats présentés ci-après sont représentatifs des deux expériences, les caractérisations obtenues pour UO₂ 10 000 ans sont présentées en annexe C.

La Figure IV-22 présente les résultats obtenus par imagerie MEB couplé à de l'analyse élémentaire par EDS.

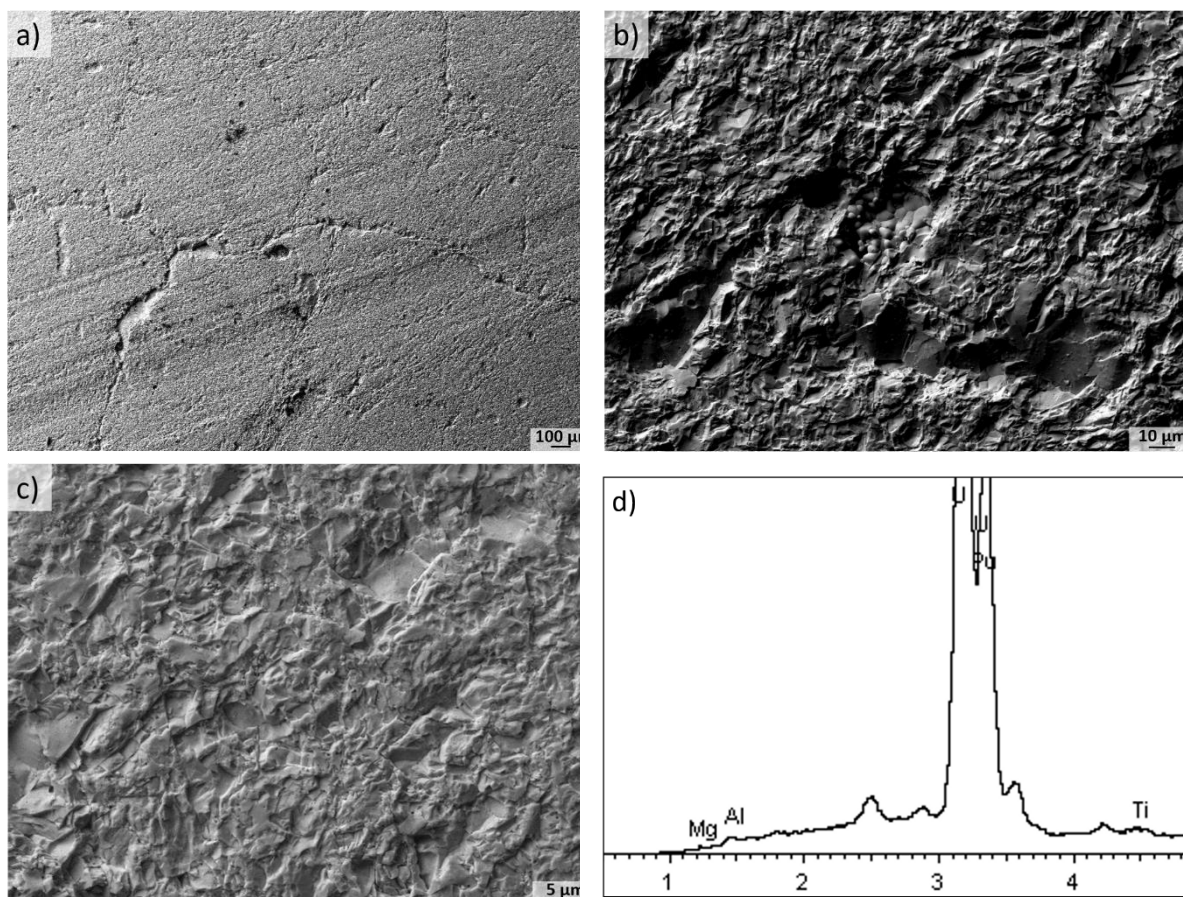


Figure IV-22 : Image MEB et spectre EDS obtenus à la surface d'une pastille d'UO₂ 50 ans lixiviée en eau du COx en présence d'argilite du COx. Les caractérisations obtenues pour UO₂ 10 000 ans sont identiques et sont présentées en annexe C.

Les images obtenues de la surface des pastilles n'ont pas permis la mise en évidence de précipitation de phases secondaires. Les analyses élémentaires montrent principalement la présence d'uranium, comme présenté Tableau IV-7. La présence des autres éléments n'est pas toujours confirmée, ce qui laisse penser à une pollution à la surface des pastilles, liée au séchage des pastilles ou à la manipulation en boîte à gants (talc).

Tableau IV-7 : Résultats des analyses élémentaires obtenues avec 35 spectres sur 3 zones d'analyses.

35spectres	Mg (% mass.)	Al (% mass.)	Si (% mass.)	Ca (% mass.)	Ti (% mass.)	U (% mass.)
Moyenne	0,34	0,51	0,06	0,05	0,82	98,21
Ecart-type	0,26	0,49	0,15	0,15	0,32	0,89
Min	0,00	0,00	0,00	0,00	0,29	94,98
Max	1,28	2,40	0,64	0,73	1,82	99,50

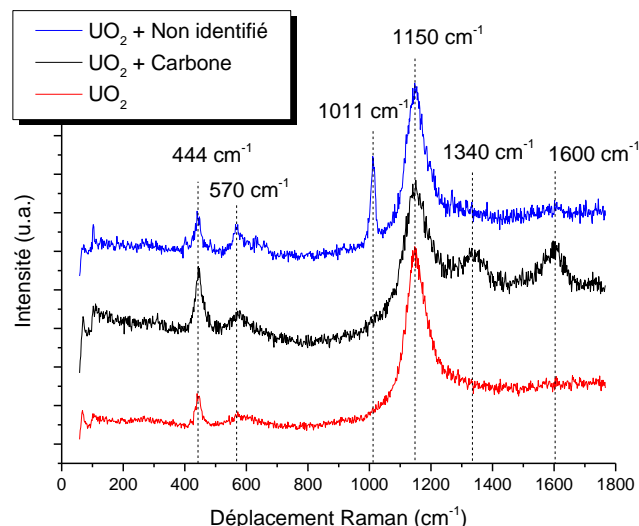


Figure IV-23: Spectres Raman obtenus à la surface d'une pastille de UO₂ 50 ans après un an d'altération en eau du COx en présence d'une pastille d'argilite du COx. Les caractérisations obtenues pour UO₂ 10 000 ans sont identiques et sont présentées en annexe C.

Les analyses par spectrométrie Raman réalisées sur la même pastille indiquent majoritairement la présence d'UO₂ (Figure IV-23), comme le montre le mode T_{2g} à 444 cm⁻¹, mais aussi les modes supplémentaires 1LO et 2LO, à 570 et 1150 cm⁻¹.

En effet, T. Livneh [133] a répertorié des raies supplémentaires observées sur UO₂ et les a expliquées, pour la plupart d'entre elles, en considérant des modes de vibrations Raman soit multiples, soit interdits qui apparaîtraient à cause d'une perte de symétrie locale, ou un mécanisme de Raman résonnant. C'est en particulier le cas pour le mode 1LO, à 570 cm⁻¹, de la Figure IV-23, qui devrait être détectable par spectroscopie Infra-Rouge et non pas par Raman, car il correspond à la composante LO du mode T_{1u} antisymétrique. Cependant, avec un laser vert c'est à-dire avec une énergie proche de celle du gap électronique de UO₂ (2,3 eV), ce pic apparaît avec une intensité qui est une fraction de celle du pic T_{2g}. Il s'agit d'un mode résonnant. La bande 2LO est l'harmonique d'ordre 2 du mode 1LO.

Quelques rares pointés ont permis la mise en évidence de la présence de carbone en surface des pastilles. Sur certains spectres, un pic apparaît également à 1011 cm⁻¹ mais n'a pas pu être attribué. Un dernier spectre présentant un ensemble de trois pics entre 260 et 340 cm⁻¹ a également pu être observé, qui n'a cependant pas pu être identifié.

Dans l'ensemble, les analyses de surface sont caractéristiques du matériau initial, indiquant une altération faible, conformément aux analyses en solution. Cependant l'existence d'une couche altérée ou de précipités secondaires d'épaisseur inférieure au micromètre ne peut pas être exclue en regard de la résolution de nos méthodes d'analyse.

b) Discussion

(1) Vitesses d'altération de la matrice UO₂ en présence d'argilite : rôle de la radiolyse

La première expérience, UO₂ 10 000 ans, implique un matériau avec une activité alpha de 18 MBq.g_{UO₂}⁻¹, qui correspond à celle d'un combustible UOx irradié à 47 GWj/t_{MLi} et refroidi 10 000 ans. Cette activité est donc représentative de celle attendue en stockage géologique profond à long terme. La concentration d'uranium en solution est constante, de l'ordre de 0,4 µg.L⁻¹, ce qui correspond à un contrôle thermodynamique par la phase UO₂:xH₂O amorphe à l'équilibre thermodynamique. L'uranium en solution est donc probablement au degré d'oxydation +IV, en très bon accord avec les résultats de la thèse de Mélina Odorowski [31].

Il est à noter cependant que le potentiel redox mesuré dans la solution (Eh ≈ 0,3 V à pH 8) n'est pas réducteur, ce qui est vraisemblablement dû au fait que les mesures ont été réalisées à ciel ouvert (O₂ < 10 ppm lors des manipulations).

L'uranium relâché par la pastille est de 1,41 ± 0,1 µg, correspondant à une vitesse de dissolution apparente de 1,23.10⁻² mg_{UO₂}.m⁻².j⁻¹. Cette vitesse est dans l'ordre de grandeur de celle obtenue par Mélina Odorowski (8,65.10⁻³ mg_{UO₂}.m⁻².j⁻¹), indiquant un faible effet de l'argilite sur la dissolution d'UO₂ dans ces conditions. Pour comparaison, Mennecart *et al.* [39] observent une vitesse d'altération de 3,74.10⁻² mg_{UO₂}.m⁻².j⁻¹, proche de la nôtre, en présence de bentonite, un matériau argileux composé de montmorillonite, phase argileuse présente dans l'argilite du COx.

Dans l'expérience UO₂ 50 ans, l'activité alpha, de 358 MBq.g_{UO₂}⁻¹, est représentative d'un combustible UOx irradié à 47 GWj/t_{MLi} et refroidi 50 ans. Bien que grandement supérieure à l'activité attendue dans le stockage, elle permet l'étude du mécanisme de dissolution oxydante. La concentration de l'uranium en solution atteint un palier à 9 µg.L⁻¹ après 200 jours ; palier qui pourrait indiquer la précipitation de phase secondaire d'uranium. Un rapide calcul de spéciation de l'uranium indique que l'uranium +VI ne peut pas précipiter dans ces conditions, la solubilité de l'haiweeite, la phase secondaire la plus probable, étant 2 ordres de grandeurs supérieure.

Un total de 28,3 µg d'uranium ont été récupérés après 349 jours d'altération. Cependant, la quantité d'uranium issue des rinçages des pièces en titane (20,38 µg) est anormalement supérieure à celle obtenue lors de la thèse de Mélina Odorowski (1,19 µg en eau du COx synthétique). Le diagramme de spéciation indique l'absence probable de précipitation, et cette quantité ne correspond pas à un phénomène de sorption puisque supérieure à la capacité de sorption du titane. Il est donc vraisemblable qu'un éclat de pastille de 15 à 20 µg minimum, qui serait tombé dans le lixiviat lors des manipulations et présent dans le reliquat de lixiviat acidifié, soit responsable de cet excès d'uranium mesuré.

Si on considère que 15 à 20 µg d'uranium ne sont pas issus de l'altération de la pastille, la quantité d'uranium relâchée par dissolution de la pastille est donc estimée entre 8,3 et 13,3 µg, soit une vitesse d'altération comprise entre 6,6.10⁻² et 1,0.10⁻¹ mg_{UO₂}.m⁻².j⁻¹. Pour comparaison, les expériences de lixiviations d'UO₂ 50 ans en eau du COx sans argilite réalisées conduisent à des vitesses d'altération de 2,3.10⁻² ± 0,2.10⁻² mg_{UO₂}.m⁻².j⁻¹. Sur la base de ces résultats, il semblerait donc que l'argilite puisse induire une augmentation de la dissolution d'un facteur 3 à 5. Cependant, une forte incertitude sur le bilan final en uranium ne permet pas de la quantifier précisément.

On peut cependant noter que cette vitesse d'altération est très inférieure à celle obtenue en eau carbonatée de l'ordre de $17 \text{ mg}_{\text{UO}_2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ [53], indiquant ainsi la présence d'un rôle inhibiteur de l'eau du COx sur la dissolution oxydante. Les mécanismes de cette inhibition seront discutés plus loin.

En conclusion, l'effet de l'argilite n'est pas visible sur le comportement à la lixiviation du lot UO₂ 10 000 ans mais pourrait être observé, bien qu'entaché d'une forte incertitude, pour l'expérience UO₂ 50 ans. Ce rôle pourrait être expliqué par la sorption de l'uranium sur l'argilite et sur le titane. Le rôle et la force de cette sorption sont discutés dans le paragraphe suivant.

(2) Coefficient de sorption (Kd) de l'argilite et rôle sur la vitesse d'altération de la matrice UO₂

La sorption au sens large peut regrouper un ensemble de mécanismes, tel que la précipitation de surface, la réduction de surface, la complexation de surface ou encore l'attraction électrostatique, comme présenté en Figure IV-4 (section IV.A.2). Afin de comparer la sorption obtenue dans nos expériences avec la littérature, les coefficients de sorption de l'uranium sur l'argilite ont été calculés selon l'équation Éq. IV-2. Pour l'expérience UO₂ 10 000 ans, un Kd_U(IV) de $671 \pm 67 \text{ L} \cdot \text{Kg}^{-1}$ a été calculé pour l'uranium supposé à l'état rédox +IV au vu des concentrations en solution. Pour l'expérience UO₂ 50 ans, où la radiolyse de l'eau est effective et l'uranium +VI est majoritaire, le calcul donne un Kd_U(VI) de $294 \pm 29 \text{ L} \cdot \text{Kg}^{-1}$. Ces valeurs de Kd sont toutefois entachées d'une forte incertitude du fait des faibles concentrations mises en jeu.

(a) Sorption de l'uranium +IV sur l'argilite du COx

Le Kd_U(IV) de l'argilite du COx est proche des valeurs publiées par Grambow *et al.* [91] pour l'uranium +IV, comprises entre 10^3 et $10^5 \text{ L} \cdot \text{Kg}^{-1}$ dans le cas d'une bentonite en suspension, où la diffusion peut être négligée. En effet, si l'on considère que la fraction argileuse de l'argilite lui confère sa capacité de sorption [67], le Kd apparent de $671 \text{ L} \cdot \text{Kg}^{-1}$ pour l'argilite peut être traduit comme un Kd de $1459 \text{ L} \cdot \text{Kg}^{-1}$ pour la seule fraction argileuse, représentant 46% massiques de l'argilite en moyenne. Ainsi, ce Kd est dans la limite basse déterminée par Grambow et coauteurs.

(b) Sorption de l'uranium +VI sur l'argilite du COx

Le coefficient de sorption apparent Kd_U(VI) obtenu lors de l'expérience de lixiviation UO₂ 50 ans est de $294 \pm 29 \text{ L} \cdot \text{Kg}^{-1}$.

La sorption de l'uranium +VI sur la montmorillonite, une argile proche de celle contenue dans l'argilite du COx, se traduit par un Kd proche de $10^2 \text{ L} \cdot \text{Kg}^{-1}$ en eau carbonatée ($[\text{NaHCO}_3] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) à pH 8 selon Marques *et al.* [41]. Ce Kd est dans l'ordre de grandeur du Kd mesuré dans notre expérience pour des conditions similaires. La sorption est alors attribuée, par le biais de la modélisation, à des complexes de surface $\equiv \text{S-O-UO}_2\text{-CO}_3^-$ ou $\equiv \text{S-O-UO}_2\text{-(CO}_3)_2^{3-}$, et l'uranium en solution est piloté par un complexe carbonate.

De leur côté, pour la sorption de l'uranium +VI sur l'argilite du COx, Dagnélie *et al.* déterminent un Kd de $5,2 \text{ L} \cdot \text{Kg}^{-1}$ [70] et Maia de $3,7 \text{ L} \cdot \text{Kg}^{-1}$ [67], plusieurs ordres de grandeur inférieurs au Kd mesuré dans notre cas. Toujours par le biais de la modélisation, ces auteurs déterminent un contrôle de la sorption par les mêmes complexes de surface que Marques *et al.* [41], l'uranium en solution étant alors contrôlé par des complexes ternaires Ca-U(VI)-CO₃ très stables en solution. Maia Flavia montre que la présence de calcium en solution dans l'eau du COx diminue significativement la sorption de U(VI) [67], ce qui devrait également être le cas dans nos expériences.

Pour l'expérience préliminaire de sorption, présentée dans la section IV.B.4, le Kd était estimé à $8,1 \pm 4 \text{ L.Kg}^{-1}$, en accord avec les données de Dagnélie *et al.* et Maia Flavia.

(c) Conclusion sur la sorption de l'uranium

La comparaison des Kd obtenus dans nos expériences et des Kd issus de la littérature montre que de grands écarts existent, liés aux conditions expérimentales (physico-chimiques) mais également au rapport masse de matériau sur volume de solution. Dans notre configuration, le phénomène de sorption est trop faible pour avoir un impact sur la vitesse de dissolution d'UO₂ 10 000 ans et n'a qu'un impact léger pour UO₂ 50 ans (facteur compris en 3 et 5). Cependant, avec une quantité d'argilite supérieure, on ne peut pas exclure que la sorption d'uranium puisse jouer un rôle significatif. En l'état, nos expériences ne sont pas stricto sensu représentatives du stockage géologique profond où l'argilite de la roche hôte est prédominante en masse.

(3) Discussion sur l'inhibition de la dissolution oxydante

L'expérience UO₂ 50 ans présente des résultats similaires à l'expérience réalisée par Mélina Odorowski en eau du COx sans argilite [20], comme le montre la Figure IV-17. Une inhibition de la dissolution avait été observée par rapport aux expériences en eau carbonatée et plusieurs hypothèses avaient été formulées pour expliquer ce phénomène :

- La précipitation d'une phase Si-U(VI) ou Ca-U(VI) telle que la haiweeite ($\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), la soddyite ($(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou l'uranophane ($\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3(\text{OH}))_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ;
- L'adsorption de Si ou Ca sur la surface bloquant une étape du mécanisme de dissolution ;
- Une diminution de la production de H₂O₂ par radiolyse de l'eau due à la présence des éléments de l'eau du COx (notamment ions chlorure et carbonate).

La dernière hypothèse avait été écartée par des simulations CHEMSIMUL [100], logiciel permettant d'effectuer des calculs de radiolyse de l'eau en milieu homogène. Ces simulations montraient que la concentration de H₂O₂ était identique en eau pure ou en présence d'ions carbonate et/ou chlorure [20].

On notera également que la présence d'argilite peut consommer le H₂O₂ produit par radiolyse de l'eau, comme présenté plus tôt dans ce chapitre (IV.B.5). Dans le cas de nos expériences, cet effet ne semble pas être observé, la concentration d'uranium étant similaire à l'expérience en eau du COx. Du fait de la distance centimétrique entre l'argilite et la surface de la pastille de combustible, où se situe la production de H₂O₂, il est probable que la consommation de H₂O₂ par l'argilite (et non par les espèces en solution) n'ait pas d'effet sur la cinétique de dissolution.

Les autres hypothèses, quant à elles, n'avaient pas pu être écartées ou prouvées et sont donc rediscutées ici.

(a) Précipitation d'une phase secondaire d'uranium en surface de UO₂

Afin d'expliquer la faible concentration de l'uranium en eau du COx, l'hypothèse de la précipitation d'une phase secondaire d'uranium a été envisagée. Ainsi, en présence de silicium, la coffinite ou la soddyite peuvent précipiter. La coffinite, à base d'U^{IV}, semble peu probable, cette phase étant relativement difficile à obtenir [101,102]. La soddyite, quant à elle, est observée par Amme *et al.* [103] lors d'expériences d'altération d'UO₂ à 95°C en présence de colloïdes de SiO₂ ou de Si dissouts en solution. Cependant, il semble peu probable que cela soit le cas dans nos conditions à température

ambiante et avec deux ordres de grandeur de silicium en moins. Une modélisation géochimique préliminaire a été mise en œuvre et a indiqué en effet que, dans nos conditions, la soddyite ne pouvait pas précipiter.

En plus du silicium, la présence de calcium peut conduire à la formation de haiweeite. D'après la modélisation préliminaire, les concentrations d'uranium obtenues dans l'expérience UO₂ 50 ans en eau du COx en présence d'argilite sont trop faibles pour correspondre à la formation d'haiweeite. La précipitation de phase secondaire n'a pas été observée à la surface des pastilles d'UO₂, comme le montre les caractérisations de surface (section IV.C.1.a)(4)), mais ne peut pas être écartée pour le moment, la précipitation d'une couche mince non visible par nos méthodes d'analyse étant possible [20,21].

Notons enfin que la précipitation à la surface de l'argilite est également possible dans nos expériences. La présence de l'argilite pourrait favoriser la précipitation de phases secondaire par l'apport d'une surface de précipitation, d'une source locale de silicium et/ou calcium, ou encore la réduction de l'uranium +VI en uranium +IV sur l'argilite [43]. La quantité d'uranium désorbé de l'argilite indique cependant que si ce phénomène existe il représente au maximum 20% de l'uranium total relâché.

(b) Adsorption de silicium ou de calcium en surface de UO₂

La dernière hypothèse permettant d'expliquer l'inhibition de la dissolution en présence d'eau du COx est l'adsorption de silicium ou de calcium sur la matrice U_{1-x}Pu_xO₂, inhibant l'oxydation de la matrice. En effet, Santos *et al.* mettent en avant une suppression de la réaction d'oxydation de l'U^{+V} vers l'U^{+VI} en présence de calcium [23] ou de silicium [22].

Pour le calcium, deux mécanismes de suppression sont proposés :

- Une inhibition de la stabilisation du précurseur de la dissolution (UO₂(OH)₂)_{ads} en empêchant l'incorporation de OH⁻ par Ca²⁺ ;
- Le remplacement de H⁺ par Ca²⁺ sur les sites de surface de UO₂, ce qui empêcherait la réaction $O^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O$, réaction accompagnant la transformation de U^{+V} en U^{+VI}.

Pour le silicium, le mécanisme d'adsorption supprimerait la réaction $U_{1-2x}^{IV}U_{2x}^{V}O_{2+x} \rightarrow UO_3 \cdot yH_2O$ pour des potentiels inférieurs ou égaux à 250 mV/ESC, ce qui est le cas dans notre expérience.

c) Conclusion sur le rôle de l'argilite sur l'altération de UO₂ dopé alpha en milieu anoxique

Deux expériences de lixiviation en présence d'eau du COx synthétique et d'argilite du COx ont été réalisées. Les matériaux lixiviés sont des pastilles d'UO₂ dopés avec des activités alpha permettant l'étude du stockage à long terme (UO₂ 10 000 ans) ou de la dissolution oxydante (UO₂ 50 ans). Les résultats des expériences montrent un faible rôle de l'argilite du COx sur l'altération des pastilles, les vitesses d'altération étant similaires à celles observées antérieurement en eau du COx (sans argilite), bien qu'une augmentation de la cinétique d'altération d'un facteur 3 à 5 soit observée pour l'expérience UO₂ 50 ans. Le dimensionnement de ces expériences ne visait pas à être représentatif du stockage géologique profond, la quantité d'argilite introduite restant faible par rapport au volume de solution, mais à disposer des premiers éléments scientifiques et méthodologiques sur l'influence de l'argilite.

2. Etude de l'effet de l'argilite du COx sur la dissolution d'une couche oxydée

Dans l'environnement anoxique et réducteur du stockage géologique profond, l'uranium est attendu au degré d'oxydation +IV. Cependant, l'activité du combustible peut entraîner des conditions localement oxydantes, permettant alors la formation d'uranium +VI. Selon les concepts de stockage retenus, l'arrivée de l'eau au contact du combustible pourrait intervenir pour une activité alpha impliquant un mécanisme de dissolution oxydante sous radiolyse. La dissolution oxydante impliquant deux étapes : une oxydation et une dissolution de l'uranium, il est intéressant d'évaluer l'incidence des conditions environnementales sur ces mécanismes. Afin de mesurer l'effet de l'argilite sur la seconde étape de la dissolution de l'uranium, des pastilles d'UO₂ 50 ans présentant une couche d'uranium oxydé ont été lixiviées en eau du COx et en présence d'argilite du COx pendant un an. Les résultats de cette expérience sont présentés ci-après.

a) Résultats expérimentaux

(1) Analyses en solution

Au total, l'expérience de lixiviation a duré 467 jours, dont 33 jours d'équilibration de l'eau du COx synthétique avec l'argilite du COx. Lors de l'équilibration, trois prélèvements de solution ont été réalisés, sans évolutions significatives. Par la suite, après ajout des pastilles de UO₂ 50 ans oxydées, des prélèvements de solutions ont été effectués régulièrement afin de suivre l'évolution des concentrations en solution, dont l'uranium, le plutonium et les éléments de l'eau du COx. Les paramètres physico-chimiques (Eh et pH) ont également été suivis. Le pH est constant au cours de toute la durée de l'expérience à une valeur de $8,2 \pm 0,2$. Le potentiel redox est également stable au cours de l'expérience aux alentours de $0,33 \pm 0,04$ V/SHE (mesure ex-situ). La mesure in-situ finale indique un potentiel redox $Eh = 0,24 \pm 0,04$ V/SHE.

Les concentrations des éléments de l'eau du COx (Ca, K, Mg, Na, Si, Sr) au cours du temps sont présentés Figure IV-24. Aucune évolution significative n'a pu être observée.

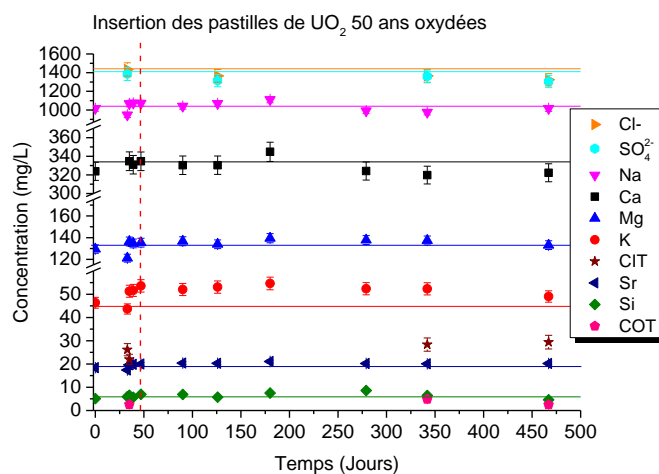


Figure IV-24 : Evolution des concentrations de l'eau du COx au cours de l'expérience de lixiviation de UO₂ 50 ans oxydé en présence d'argilite du COx. Les traits continus représentent les valeurs théoriques des concentrations dans l'eau du COx synthétique à 25°C [5].

Les concentrations des anions Cl⁻ et SO₄²⁻ restent constantes au cours des expériences, à 1370 ± 70 et 1340 ± 67 mg.L⁻¹.

La concentration de CIT est également stable autour de 28 ± 2 mg.L⁻¹. La concentration de COT est typique du blanc obtenu dans notre laboratoire, entre 3 et 7 mg.L⁻¹.

La concentration de H₂O₂ est inférieure à sa limite de détection par chimiluminescence, c'est-à-dire 10⁻⁶ mol.L⁻¹.

La concentration de Pu suivie au cours de l'expérience est également inférieure à la limite de détection par comptage alpha, soit 0,1 Bq.mL⁻¹ (10⁻⁹ mol.L⁻¹ pour l'isotopie UO₂ 50 ans).

(2) Analyse du ciel gazeux

Environ 700 ppm de H₂(g) ont été mesurés dans le ciel gazeux en fin d'expérience, après 434 jours. La production de H₂ dans cette expérience est due à la radiolyse de l'eau par l'activité alpha du matériau. Dans le chapitre III, la constante cinétique de production du H₂ par la radiolyse de l'eau a été calculée à 2,7.10⁻⁹ mol.m⁻².s⁻¹. A partir de cette constante, de la surface des pastilles (331 mm²) et de la durée de l'expérience (434 jours), il est possible d'estimer que 3,4.10⁻⁵ moles de H₂ ont été produites. Afin de comparer cette production théorique et la valeur expérimentale, les 700 ppm de H₂ sont convertis en moles à l'aide de la loi des gaz parfaits (Éq. IV-5). Le nombre de moles de H₂ ainsi déterminé est de 7,3.10⁻⁶, dans l'ordre de grandeur de la valeur théorique calculée. Cette quantité de H₂ est trop faible pour avoir un effet sur la dissolution oxydante (voir annexe A).

(3) Suivi de l'altération des pastilles d'UO₂ 50 ans oxydées

L'évolution de la concentration d'uranium au cours du temps est présentée Figure IV-25. Un relâchement rapide de l'uranium en solution est d'abord observé, avant de ralentir après 30 jours. Un régime plus lent est ensuite observé jusqu'à atteindre une concentration de 1200 µg.L⁻¹ après 320 jours. La concentration finale à 450 jours est de 1040 µg.L⁻¹, inférieure à l'échéance précédente, ce qui pourrait indiquer la précipitation d'une phase secondaire.

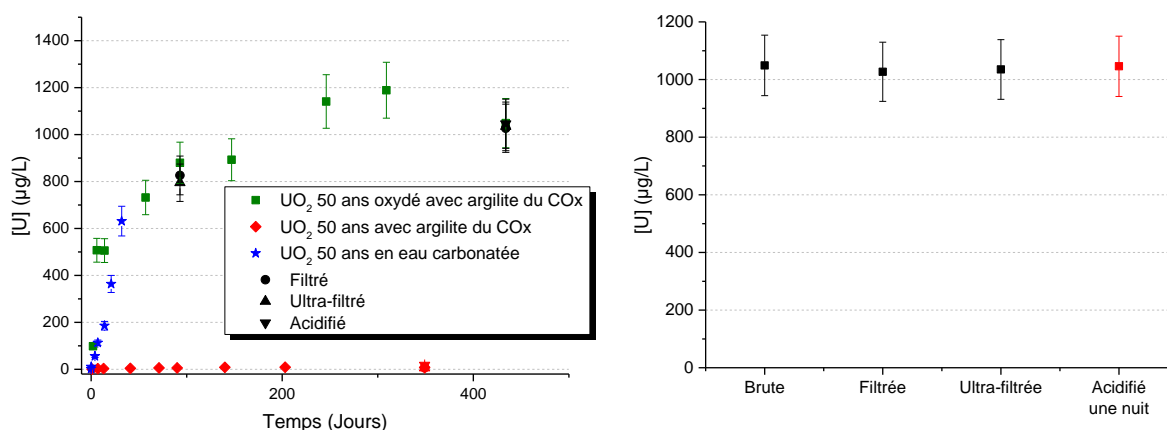


Figure IV-25 : A gauche, concentration de l'uranium au cours du temps lors de l'expérience de lixiviation d'UO₂ 50 ans oxydé en présence d'eau du COx et d'argilite du COx, en comparaison avec l'expérience sans argilite du COx [20]. A droite, concentrations brute, filtrée et ultra-filtrée du dernier prélèvement, et concentration après une nuit d'acidification du reste de lixiviat.

Les concentrations d'uranium brute, filtrée et ultra filtrée dans le prélèvement final, ainsi que la concentration après une nuit d'acidification du reste du lixiviat, n'indiquent pas la présence de colloïdes ou de suspension. Cependant, la présence d'une suspension d'argilite, comme observée pour les deux expériences précédentes, ne peut pas être écartée compte tenu de l'incertitude d'analyse.

Le protocole de fin d'expérience, présenté dans le chapitre II, a permis l'établissement d'un bilan de l'uranium relâché lors de l'expérience d'altération d'UO₂ 50 ans oxydé en eau du COx et en présence d'argilite du COx. Les résultats de ce bilan sont présentés Tableau IV-8 et Figure IV-26.

Tableau IV-8 : Bilan de l'uranium relâché lors de l'expérience d'altération d'UO₂ 50 ans oxydé en eau du COx en présence d'argilite du COx

UO ₂ 50 ans oxydé en eau du COx + Argilite du COx	Masse d'uranium (µg)	Incertitude (µg)	Uranium (%mass.)	Incertitude (%mass.)
Total récupéré	230	17	100,0	7,4
Uranium en solution	159	16	69,2	6,8
Uranium sorbé ou précipité sur TiO₂	8,41	0,84	3,65	0,37
Uranium sorbé sur l'argilite (Total – blanc)	62,6	6,3	27,6	2,7
Uranium total argilite	63,6	6,4		
Blanc uranium naturel argilite	1,01	0,1		

Masse d'argilite du COx : 2,885 g, blanc $U_{nat} = 0,37 \mu\text{g} \cdot \text{g}_{\text{argilite}}^{-1}$, $V_{\text{solution}} \sim 130 \text{ ml}$

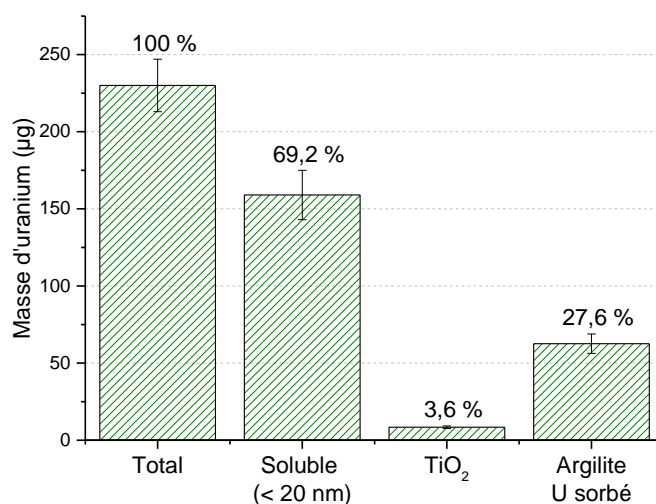


Figure IV-26 : Répartition de l'uranium lors de l'expérience de lixiviation d'UO₂ 50 ans oxydé en présence d'eau du COx et d'argilite du COx.

La majorité de l'uranium récupéré est présente en solution (69,2%). La sorption observée sur TiO₂ est cohérente avec les expériences en eau carbonatée réalisée lors des thèses de Benoist Muzeau ou Mélina Odorowski. Par ailleurs, rappelons qu'en considérant les données de Müller *et al.* [97] sur la sorption de l'uranium +VI sur TiO₂, une capacité de 6,6 µg d'uranium est attendue dans nos expériences. Cette valeur théorique est proche de la valeur trouvée, indiquant vraisemblablement une sorption sur TiO₂ et non pas une précipitation.

La quantité d'uranium sorbé sur l'argilite (62,6 µg) correspond à 22,2 µg.g_{argilite}⁻¹, bien supérieure au blanc d'uranium naturel (Figure IV-27), ainsi l'incertitude est plus faible que pour les expériences précédentes.

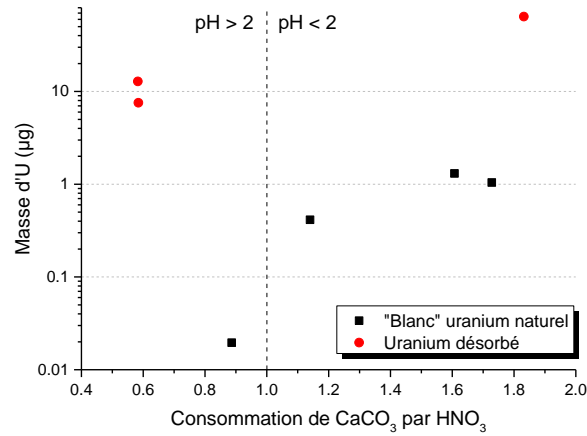


Figure IV-27 : Masse d'uranium retrouvée sur l'argilite en fonction de la quantité de CaCO₃ dissoute par l'ajout de HNO₃ lors de l'expérience de lixiviation de pastilles UO₂ 50 ans oxydées en présence d'argilite.

(4) Caractérisations du solide

En fin d'expérience, des caractérisations de la surface d'une des pastilles altérées ont été mises en œuvre. La Figure IV-28 présente les résultats obtenus par imagerie MEB couplée à de l'analyse élémentaire par EDS.

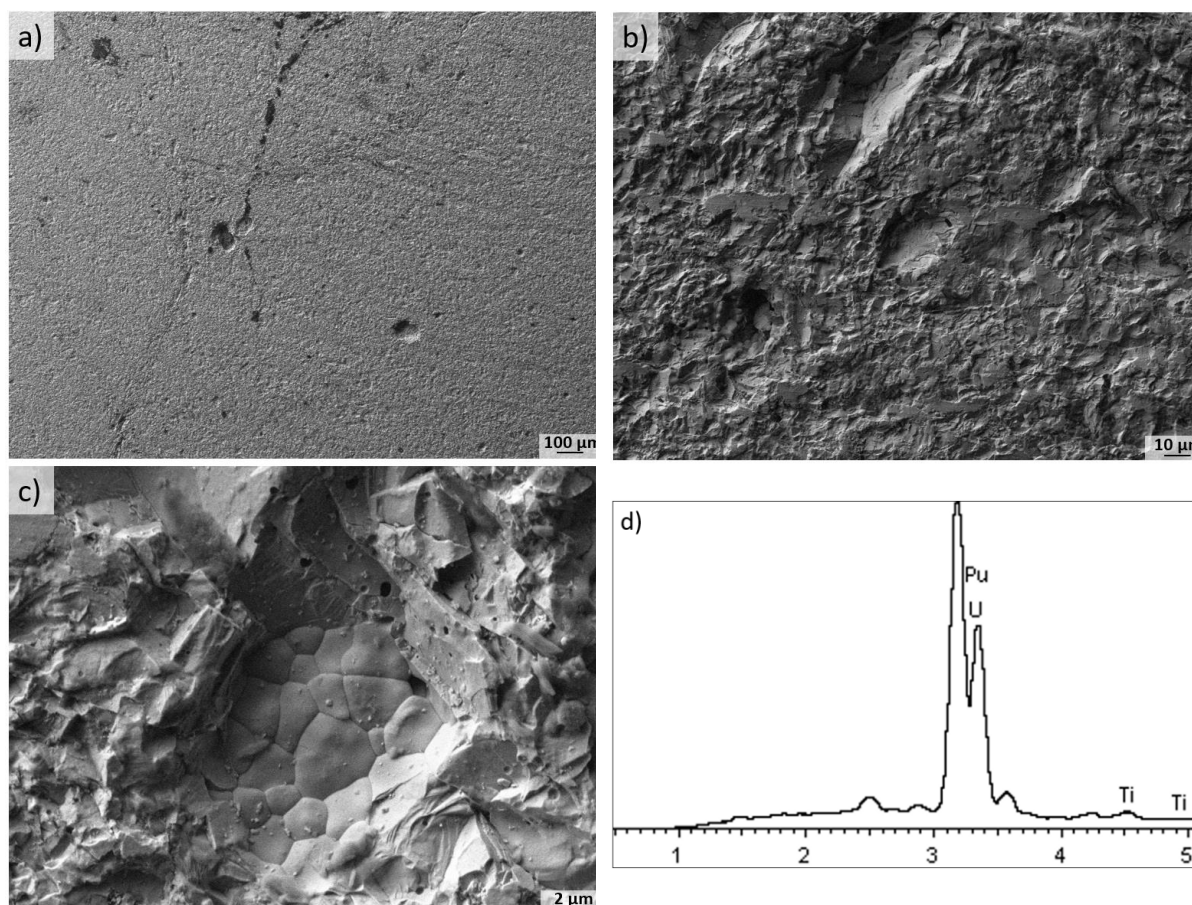


Figure IV-28 : Image MEB et spectre EDS obtenus à la surface une pastille d'UO₂ 50 ans oxydée en eau du COx en présence d'argilite du COx.

Les images obtenues de la surface des pastilles ne révèlent pas de précipitation de phases secondaires. Les analyses élémentaires montrent principalement la présence d'uranium, comme présenté Tableau IV-9. La présence des autres éléments n'est pas toujours confirmée, ce qui laisse penser à la présence de pollution à la surface des pastilles, comme discuté précédemment.

Tableau IV-9 : Résultats des analyses élémentaires obtenues avec 80 spectres sur 3 zones d'analyses.

80 spectres	Mg (% mass.)	Al (% mass.)	Si (% mass.)	Ca (% mass.)	Ti (% mass.)	U (% mass.)
Moyenne	0,18	0,64	0,05	0,05	1,49	97,57
Ecart-type	0,21	0,41	0,09	0,18	0,51	0,86
Min	0,00	0,00	0,00	0,00	0,43	95,91
Max	0,68	2,02	0,42	1,41	2,93	99,35

Les analyses par spectrométrie Raman réalisées sur la même pastille indiquent également majoritairement la présence d'UO₂ (Figure IV-29). Certains spectres permettent également d'identifier la présence de carbone à la surface des pastilles. Finalement, de rares spectres présentent également un pic supplémentaire à 1011 cm⁻¹ qui n'a pour le moment pas été attribué.

Dans l'ensemble, les analyses de surface indiquent une altération minimale, les résultats obtenus étant typiques du matériau initial.

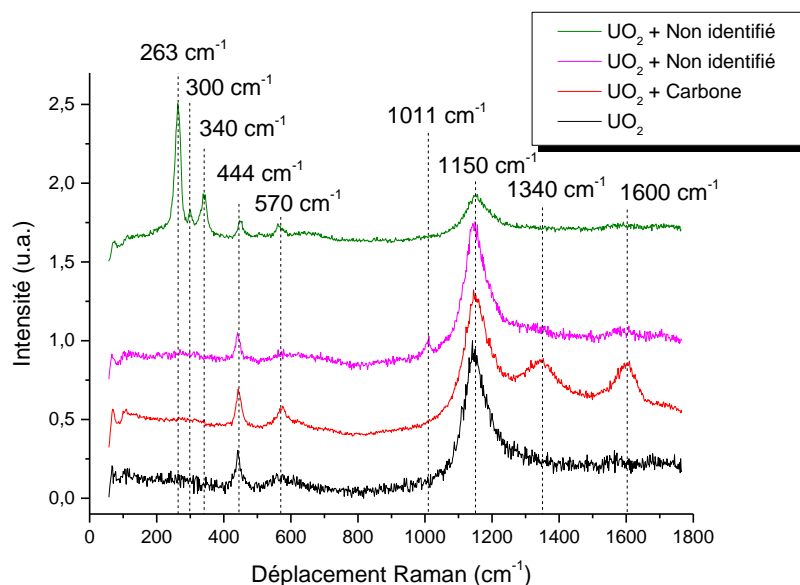


Figure IV-29 : Spectres Raman obtenus à la surface d'une pastille d'UO₂ 50 ans oxydée lixiviée en eau du COx en présence d'argilite du COx.

b) Discussion

(1) Vitesse de dissolution

Un relâchement total de 231,2 µg d'uranium est observé après 434 jours d'altération. Environ 1 µg d'uranium pourrait être attribué à l'uranium présent dans l'argilite du COx, soit 230,2 µg d'uranium relâchés par le mécanisme de dissolution oxydante, soit une vitesse d'altération de 1,82 mg_{UO₂}.m⁻².j⁻¹. Cependant, la vitesse d'altération initiale, sur 30 jours, est équivalente à celle obtenue en eau carbonatée (17 mg_{UO₂}.m⁻².j⁻¹) par Muzeau *et al.* [53]. Dans ces conditions, l'eau du COx ne montre donc pas de rôle inhibiteur sur la dissolution de la pastille de combustible.

En absence de couche oxydée, deux mécanismes inhibiteurs avaient été proposés :

- Une inhibition de la réaction d'oxydation d'U(IV) par Si ou Ca ;
- Une dissolution de l'uranium +VI suivie de sa précipitation sous forme de phase secondaire contenant Si ou Ca.

Dans l'expérience UO₂ 50 ans oxydée, la présence initiale d'U(VI) et l'absence d'inhibition de la dissolution indique ainsi que le second mécanisme n'est pas le mécanisme inhibant l'altération en eau du COx. L'inhibition de l'oxydation par Si et/ou Ca est donc certainement le mécanisme expliquant la diminution de l'altération des pastilles de combustible (non oxydées) en eau du COx.

Dans un second temps, la concentration de l'uranium en solution semble atteindre un palier aux alentours de 1 100 µg.L⁻¹. Ce palier pourrait correspondre à la précipitation d'une phase secondaire d'uranium. Une modélisation préliminaire indique que les concentrations obtenues lors de l'expérience sont susceptibles de conduire à la précipitation d'haiweeite (mais uniquement si les complexes ternaires de type Ca-UO₂-CO₃ ne sont pas considérés dans le calcul, sinon la solution reste sous-saturée par rapport à cette phase secondaire).

Cependant, la précipitation d'uranium n'a pas été observée expérimentalement, que cela soit par le biais des rinçes ou des caractérisations de surface. Si la précipitation a réellement eu lieu, elle aurait pu se produire sur la pastille d'argilite, la sorption observée intégrerait alors ce phénomène de précipitation.

(2) Sorption de l'uranium +VI sur l'argilite

Le coefficient de sorption (K_d) obtenu lors de l'expérience de lixiviation UO₂ 50 ans oxydé est de $20 \pm 2 \text{ L.Kg}^{-1}$, soit un ordre de grandeur inférieur à celui observé lors de l'expérience UO₂ 50 ans ($294 \pm 29 \text{ L.Kg}^{-1}$). Ce K_d se rapproche cependant de celui déduit de notre expérience préliminaire de sorption ($8,1 \pm 4 \text{ L.Kg}^{-1}$, section IV.B.4) et des valeurs de la littérature pour l'argilite du COx ($5,2 \text{ L.Kg}^{-1}$ [70] et $3,7 \text{ L.Kg}^{-1}$ [67]).

Comme indiqué précédemment, selon les résultats de la thèse de F. Maia [67] l'uranium +VI en solution est majoritairement sous la forme de complexe ternaire Ca-U(VI)-CO₃, très stable, expliquant ainsi la faible sorption. Nos méthodes d'analyses ne permettent pas de trancher sur la présence ou non de ces complexes ternaires dans nos expériences, cependant la faible sorption pourrait indiquer leur présence.

c) Conclusion

Afin d'étudier l'effet de l'argilite du COx sur la dissolution de l'uranium +VI, des pastilles d'UO₂ 50 ans pré-oxydées ont été lixiviées en eau du COx et en présence d'argilite du COx pendant un an. Le suivi de l'uranium en solution indique une dissolution rapide de la couche oxydée pendant 30 jours, cinétique équivalente à celle observée en eau carbonatée. Par la suite, la vitesse d'altération diminue, mais reste supérieure à celle observée pour le même matériau sans couche oxydée initiale.

Le coefficient de sorption $K_d_{U(VI)}$ obtenu est de l'ordre de 20 L.Kg^{-1} , soit l'ordre de grandeur des $K_d_{U(VI)}$ de notre expérience préliminaire, de Dagnélie *et al.* et de Maia Flavia, entre 3 et 8 L.Kg^{-1} . La spéciation de l'uranium calculée par ces auteurs indique une spéciation de l'uranium contrôlée par les complexes ternaires Ca-U-CO₃, très solubles. Cela correspond bien avec la répartition de l'uranium observée, 86 % de l'uranium étant retrouvé en solution.

Ces résultats montrent également que le mécanisme d'inhibition de la dissolution oxydante observé en eau du COx pour des pastilles non oxydées ne s'applique pas dans le cas de l'uranium +VI, écartant ainsi la possibilité d'une précipitation passivante d'uranium +VI. Dès lors, le mécanisme d'inhibition semble plutôt lié à une limitation de l'oxydation de l'uranium par l'adsorption de Ca et/ou de Si.

D. Conclusion sur l'altération de UO₂ en présence d'argilite du COx

L'objectif de ce chapitre était de déterminer l'effet de l'argilite du COx sur l'altération de la matrice UO₂. Pour ce faire, 3 expériences de lixiviation toutes en milieu désaéré, en eau du COx et en présence d'argilite du COx ont été réalisées. La première expérience, sur le lot UO₂ 10 000 ans (18 MBq.g_{UO₂}⁻¹), ne permet pas la mise en évidence d'un effet de l'argilite sur la vitesse d'altération, tandis que la seconde, sur le lot UO₂ 50 ans (358 MBq.g_{UO₂}⁻¹), montre une augmentation de la vitesse de dissolution. Cependant, en comparaison des expériences en eau carbonatée, la vitesse de dissolution de UO₂ 50 ans en eau du COx reste très faible, en accord avec l'effet inhibiteur de l'eau du COx sur la dissolution oxydante observée par Mélina Odorowski [20].

La dernière expérience, UO₂ 50 ans pré-oxydée, présente une dissolution initiale (sur 30 jours) très rapide, similaire aux expériences en eau carbonatée. Ces résultats montrent que le mécanisme d'inhibition de la dissolution oxydante observé en eau du COx pour des pastilles non oxydées ne s'applique pas dans le cas de l'uranium +VI, écartant ainsi la possibilité d'une précipitation passivante d'uranium +VI. Dès lors, le mécanisme d'inhibition semble plutôt lié à une limitation de l'oxydation de l'uranium par l'adsorption de Ca et/ou de Si [22,23].

Le rôle de l'argilite sur l'altération d'UO₂ semble, dans nos expériences, principalement lié à la sorption, le mécanisme de consommation de H₂O₂ par l'argilite semblant trop éloigné de la source de production de H₂O₂ pour jouer un rôle sur la dissolution oxydante. Le dimensionnement retenu pour nos expériences ne permet pas la mise en évidence d'un effet important de l'argilite du COx sur la cinétique d'altération d'échantillons d'UO₂ dopés. Cependant, des données de sorption de l'uranium (+IV et +VI) ont été acquises au cours de ce travail (Tableau IV-10). Celles-ci restent à consolider, notamment en raison des faibles quantités d'uranium mises en jeu et de la variabilité de l'uranium naturel dans l'argilite. Cela nécessitera des méthodes de mesures isotopiques, permettant une mesure sélective de l'uranium naturel et de l'uranium sorbé, permettant ainsi de mieux quantifier l'altération des pastilles de combustible.

Les valeurs de Kd issues de la littérature et de nos expériences présentent une grande variabilité, dépendant notamment des conditions d'acquisition (S/V, pH, pCO₂, [Ca], [U], etc...). Notons que peu de valeurs sont disponibles dans la littérature pour le Kd de l'U(IV), soulignant ainsi l'importance de ce résultat.

Tableau IV-10 : Récapitulatif des valeurs de coefficient de sorption de l'uranium

	[Argilite] (g/L)	[U] _{solution} (µg.L ⁻¹)	[U] _{sorbé} (µg.g _{argilite} ⁻¹)	Kd_U(IV) (L.Kg ⁻¹)	Kd_U(VI) (L.Kg ⁻¹)
Expérience préliminaire	20	80	0,7*		8,1 ± 4
UO ₂ 10 000 ans	20	0,2	0,15	671 ± 67	
UO ₂ 50 ans	20	9	1,85		294 ± 29
UO ₂ 50 ans oxydé	20	1040	22,2		20 ± 2
Maia Flavia [67]	40	12 à 2000	0,03 à 7		3,7 ± 0,5
Marques <i>et al.</i> [41]	1 à 4	16**	5**		158 ± 16

*Valeur retenue déduite de la valeur en solution ** Calculées à partir des données publiées

Les données de sorption consolidées permettront, à terme, la modélisation de l'altération d'UO₂ dans les conditions du stockage, où le rapport argilite/solution est différent des expériences menées. La sorption pourrait alors avoir un effet plus marqué.

V. Etude de l'altération d'un MOx homogène en conditions environnementales

Ce chapitre présente les résultats obtenus lors des expériences de lixiviation d'un MOx homogène en conditions environnementales. Pour rappel, le MOx homogène joue ici le rôle de matériau modèle aux amas enrichis en plutonium présents dans le MOx MIMAS, le MOx utilisé dans les réacteurs nucléaires français. L'altération du MOx homogène est étudiée dans trois environnements en cohérence avec ce qui a été fait pour le MOx MIMAS : en eau carbonatée, en eau synthétique du COx et en eau synthétique du COx en présence de fer [20].

La première partie de ce chapitre décrit les résultats obtenus lors de l'expérience de lixiviation en eau carbonatée, expérience permettant l'étude de la dissolution oxydante et l'acquisition des constantes cinétiques relatives à ce mécanisme. Ces résultats ont par ailleurs été publiés au cours de la thèse [104] : « Kerleguer et al. (2020). The mechanisms of alteration of a homogeneous U_{0.73}Pu_{0.27}O₂ MOx fuel under alpha radiolysis of water. Journal of Nuclear Materials 529, 151920. »

La seconde partie s'intéresse aux effets de l'environnement sur cette dissolution oxydante avec deux expériences de lixiviation : la première en eau synthétique du COx et la seconde en eau synthétique du COx en présence de fer.

A. Etude des mécanismes et cinétiques de dissolution des amas enrichis en plutonium

Dans les eaux environnementales, la concentration en ions carbonate varie entre 10^{-3} et 10^{-2} mol.L⁻¹. Les complexes de carbonate d'uranyle qui peuvent alors se former sont très stables, augmentant ainsi la solubilité de l'uranium +VI de plusieurs ordres de grandeur [51,105]. Il est également reconnu que la dissolution de l'uranium +VI est accélérée par les ions carbonate [16]. Dès lors, la cinétique globale de la dissolution oxydante est principalement liée à la cinétique d'oxydation de l'uranium +IV en uranium +VI par H₂O₂, produit par la radiolyse de l'eau. Si cette cinétique est bien connue pour UO₂, aucune donnée n'existe à notre connaissance pour les matrices U_{1-x}Pu_xO₂. Cette première expérience a donc pour objectif de déterminer la constante intrinsèque d'oxydation du MOx homogène afin de pouvoir modéliser son altération et ainsi aider à la compréhension du comportement des amas enrichis en plutonium du MOx MIMAS.

1. Analyses en solution

Deux pastilles de MOx homogène ont été lixiviées pendant 342 jours en eau carbonatée à 10^{-2} mol.L⁻¹ sous atmosphère désaérée, selon le protocole décrit chapitre 2. Des prélèvements de solution ont été effectués à 1, 8, 15, 30, 78, 90, 155, 251 et 342 jours afin de suivre l'évolution des concentrations d'uranium, de plutonium ainsi que les paramètres physico-chimiques (Eh et pH). Le pH est constant au cours de l'expérience à une valeur de $9,3 \pm 0,2$, les ions hydrogénocarbonate jouant le rôle de tampon pH. Le potentiel redox est également stable au cours de l'expérience aux alentours de $0,35 \pm 0,1$ V/ESH, soit des conditions oxydantes.

La Figure V-1-a présente l'évolution de la concentration d'uranium. Deux régimes de dissolution sont observables : un régime initial avec une cinétique de dissolution de $1,20 \cdot 10^{-4} \pm 0,12 \cdot 10^{-4} \text{ mol}_U \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ (soit $28,6 \pm 2,8 \text{ mg}_U \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$) sur environ 30 jours suivi d'un régime de dissolution à long terme avec une cinétique de dissolution de $7,6 \cdot 10^{-6} \pm 0,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol}_U \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ (soit $1,9 \pm 0,2 \text{ mg}_U \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$) pour la suite de l'expérience (78 à 342 jours). Les vitesses d'altération de l'oxyde (MOx) sont alors de 44 et 2,8 $\text{mg}_{\text{MOx}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ en considérant la stœchiométrie $\text{U}_{0,73}\text{Pu}_{0,27}\text{O}_2$.

Deux hypothèses préliminaires sont envisageables pour expliquer ces deux régimes de dissolution : la dissolution rapide initiale d'une couche de surface oxydée suivie de la dissolution oxydante de l'oxyde mixte ou bien la dissolution oxydante de l'oxyde mixte associée à la précipitation d'une phase secondaire ralentissant alors les relâchements à plus long terme.

La première hypothèse peut être écartée par les résultats de pré-lixiviation qui ne présentent pas de pic de dissolution initial et qui sont inférieurs à $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ d'uranium en solution, indiquant ainsi un état de surface initial non oxydé (voir chapitre II).

La seconde hypothèse peut également être écartée compte tenu des résultats des rinces acides. En effet, sur les $190 \pm 10 \mu\text{g}$ d'uranium relâchés, plus de 95 %mass. sont présents en solution, comme présenté en Figure V-2-a. Seulement 4 %mass. de l'uranium sont retrouvés sorbés sur les surfaces du liner et du porte-échantillon en TiO_2 , et moins de 1 %mass. de l'uranium est sous une forme colloïdale. Ces résultats sont en accord avec le digramme de spéciation de l'uranium, présenté en Figure V-3-a), indiquant que l'uranium est sous la forme $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$. Cette concentration est plusieurs ordres de grandeur en dessous de la solubilité de la schoepite, indiquant alors que l'uranium peut servir de traceur de l'altération de l'oxyde mixte. Il est à noter que la schoepite dans la base thermochimie semble très peu stable (mais l'uranium reste aussi en solution avec la valeur prise en compte dans la thèse de Mélina Odorowski).

La chimie de l'uranium en solution ne permettant pas d'expliquer les régimes de relâchements observés, il est nécessaire de s'intéresser à d'autres paramètres pouvant être liés à l'altération de la matrice.

La concentration en plutonium est également restée constante au cours de l'expérience, autour de $10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Dans nos conditions de pH et Eh, cette concentration est compatible avec un contrôle thermodynamique du plutonium par la phase solide $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{am})$, l'espèce majoritaire en solution étant le complexe carbonaté $\text{Pu}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$, comme présenté sur le diagramme de solubilité du plutonium en Figure V-3-b). A l'inverse de l'uranium, le plutonium est sorbé/précipité sur les surfaces en TiO_2 à plus de 97 %mass., pour seulement 2 %mass. en solution et 1 %mass. sous forme colloïdale (Figure V-2-b). La quantité totale de plutonium relâchée est de $1,2 \pm 1,0 \mu\text{g}$, bien inférieure aux 70 μg attendus pour une dissolution congruente avec l'uranium.

Ainsi, afin de comprendre ce déficit en plutonium, par rapport à ce qui est attendu dans le cas d'une dissolution congruente de la matrice, des analyses du solide ont été menées sur la surface des pastilles altérées.

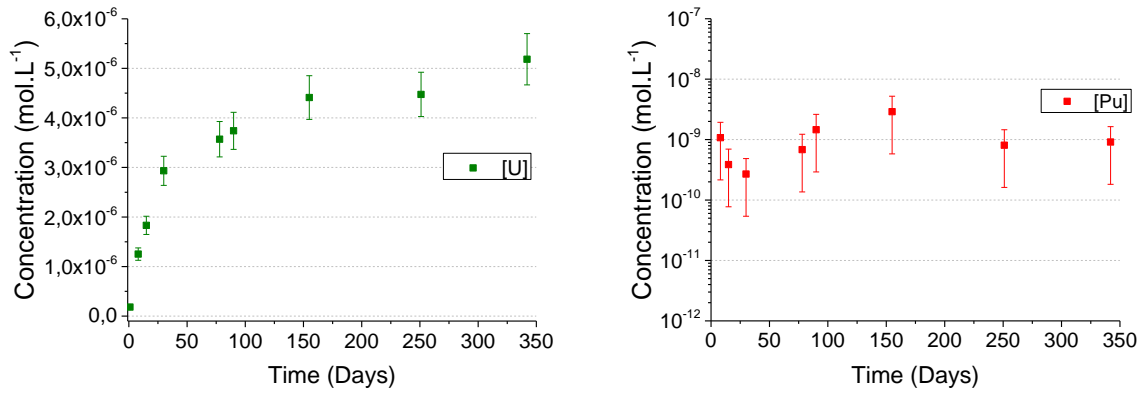


Figure V-1 : Concentrations de U et Pu au cours de l'expérience de lixiviation de pastilles de MOx homogène en eau carbonatée ($[NaHCO_3] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) en atmosphère désaérée $PO_2 \sim 5 \text{ ppm}$.

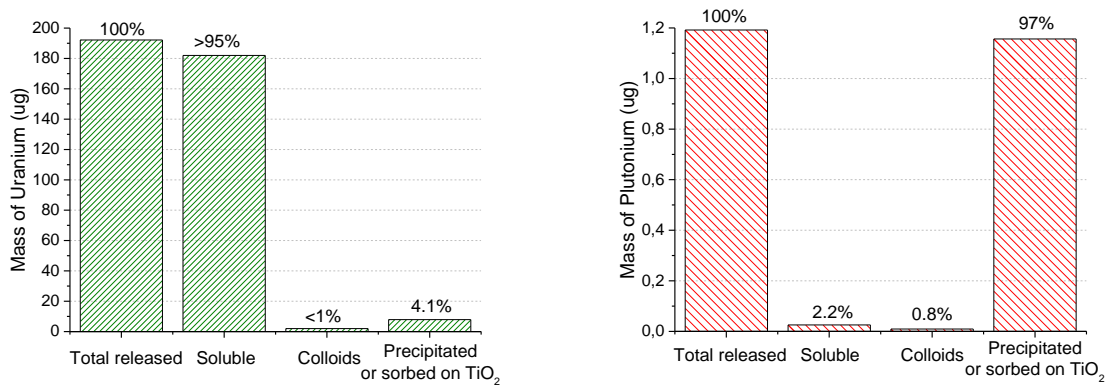


Figure V-2 : Répartition de l'uranium et du plutonium entre les fractions soluble, colloïdale et sorbée ou précipitée sur les surfaces en TiO_2 à la fin de l'expérience de lixiviation du MOx homogène en eau carbonatée ($[NaHCO_3] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) en atmosphère désaérée.

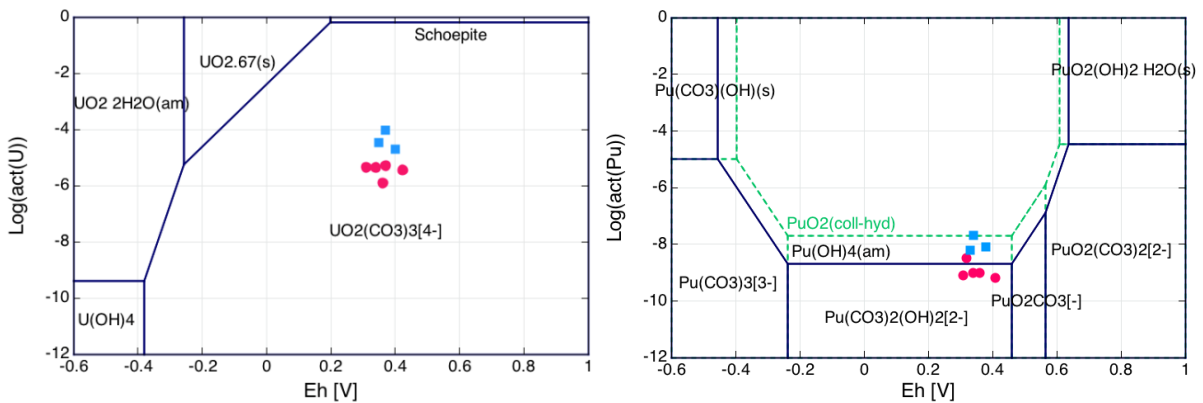


Figure V-3 : Diagrammes de phases de l'uranium et du plutonium en eau carbonatée ($act(NaHCO_3) = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) à pH 9,3 et à 25°C réalisés avec le code CHESSE et la base de données «ThermoChimie» de l'ANDRA. Comparaison des données obtenues lors de l'altération du MOx homogène (rouge) et hétérogène (bleu).

2. Caractérisations de surface

Après lixiviation, une des pastilles a été analysée par MEB-WDS et par spectroscopie Raman. Des images obtenues par MEB sont présentées Figure V-4. Ces images montrent une surface à la microstructure homogène avec de rares zones de dissolution, comme l'indique la partie droite de la Figure V-4. Par ailleurs, aucune phase secondaire n'a pu être observée.

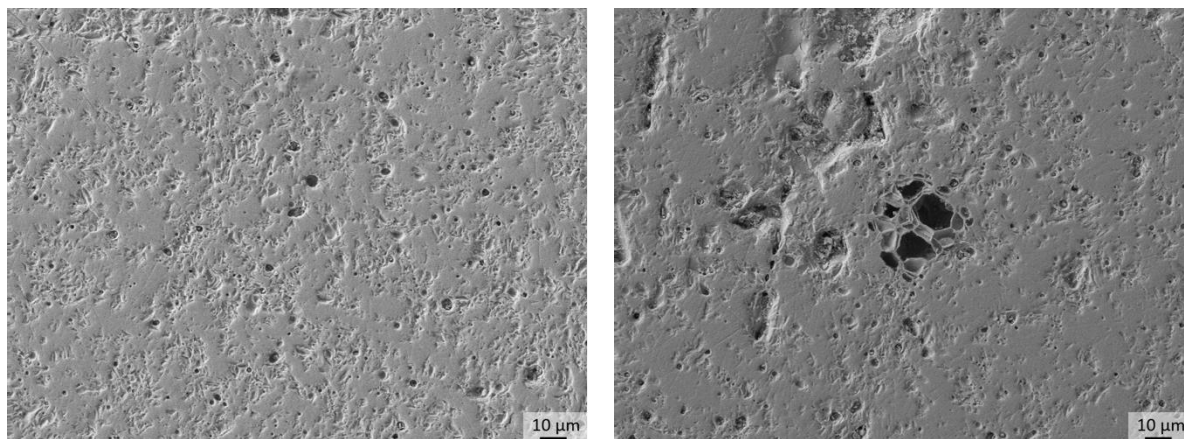


Figure V-4 : Observations MEB de la surface du MOx homogène après un an de lixiviation en eau carbonatée ($[\text{NaHCO}_3] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) ; à droite, un des rares cratères de dissolution observés.

Dans le cas du MOx hétérogène lixivié dans les mêmes conditions [20,46], une telle absence d'altération avait été observée sur les amas enrichis en Pu (cercle rouge Figure V-5) , tandis que des dissolutions préférentielles (trous de la taille des grains) étaient observées pour les zones principalement composées d'uranium (cercle vert Figure V-5).

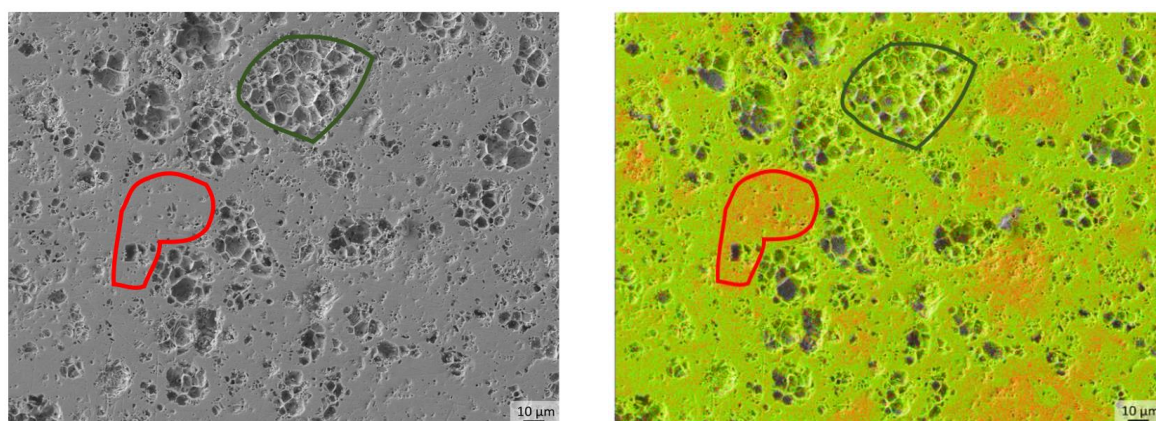


Figure V-5 : A gauche, observation MEB de la surface du MOx hétérogène (MIMAS) après un an de lixiviation en eau carbonatée ($[\text{NaHCO}_3] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) ; à droite, cartographie élémentaire de la même zone par WDS (U = vert et Pu = rouge). Des cratères de dissolution sont visibles et correspondent aux zones à faibles teneurs en plutonium.

Les analyses quantitatives de l'uranium et du plutonium par WDS, réalisées en surface du MOx homogène, ont permis la mise en évidence d'une augmentation du rapport Pu/(U+Pu) de 39 %mass. contre 27 %mass. initialement (Tableau V-1).

Tableau V-1 : Composition massique en uranium et en plutonium déterminée par WDS à la surface d'une pastille de MOx homogène lixiviée pendant un an en eau carbonatée.

57 spectres	U/(U+Pu) (% mass.)	Pu/(U+Pu) (% mass.)
Moyenne	60,7	39,3
Min	55,0	34,8
Max	65,2	45,0
Ecart-type	2,2	2,2

Dans l'hypothèse d'une dissolution congruente de la solution solide $U_{1-x}Pu_xO_2$, il est possible, à partir de la quantité d'uranium relâché (192 µg), d'estimer la quantité de plutonium manquante (70 µg). Or, seulement 2 µg de Pu ont été relâchés lors de l'altération. L'évolution du rapport massique Pu/U+Pu traduit alors ce déficit de Pu relâché par rapport à une dissolution congruente, qui peut alors se traduire physiquement par :

- Une dissolution congruente suivie d'une précipitation du plutonium à la surface ;
- Une dissolution préférentielle de l'uranium, appauvrissant la surface en uranium.

Un effet similaire avait pu être observé par Stroes-Gascoyne *et al.* [51] lors de l'altération de pastilles d'UO₂ dopées jusqu'à 0,6 %mass. en Pu. Cependant, aucune caractérisation des surfaces lixiviées n'avait été réalisée par MEB ou XPS. L'appauvrissement en uranium était alors révélé par des tests de lavage acides des surfaces après les expériences de lixiviation des pastilles réalisées avec et sans carbonates.

Dans notre cas, l'analyse WDS indique une teneur de 39%mass. en plutonium à la surface, ce qui peut se traduire par deux cas extrêmes : un appauvrissement en uranium réparti de manière homogène sur l'épaisseur sondée ou bien une absence totale d'uranium en extrême surface, couplé à la contribution de la matrice sous-jacente. Le schéma suivant représente ces deux cas extrêmes:

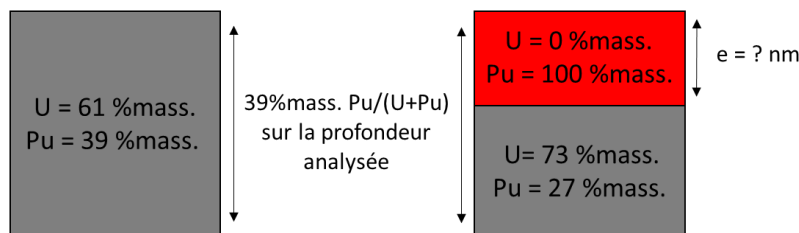


Figure V-6: Schématisation de deux mécanismes envisagés pour expliquer l'observation d'une teneur en plutonium ($Pu/(U+Pu)$) de 39%mass., contre 27 %mass. initialement. Notons que seul l'uranium et le plutonium sont considérés.

Dans UO₂, la profondeur sondée par WDS est estimée à 600 nm. Il est donc possible, pour le cas 1, d'estimer la composition en uranium et en plutonium moyenne de la couche sondée. Pour ce faire, le volume sondé est estimé à partir de la profondeur d'analyse et de la surface des pastilles :

$$V = e_{analyse} * S_{pastilles} \quad \text{Éq. V-1}$$

avec :

- V le volume sondé (m³) ;
- e_{analyse} l'épaisseur analysée par WDS (m) ;
- S_{pastilles} la surface de combustible lixivié (m²).

La quantité initiale de UO₂ et de PuO₂ est calculée dans ce volume à l'aide de la masse volumique du matériau, de 10,4 g.cm⁻³, et du rapport X/(U+Pu) initial.

$$m_{UO_2} = x_{UO_2} * V * d_{MOx} \quad \text{Éq. V-2}$$

$$m_{PuO_2} = x_{PuO_2} * V * d_{MOx} \quad \text{Éq. V-3}$$

avec :

- m_{UO₂} la masse d'uranium initialement dans la couche lixiviée (g) ;
- m_{PuO₂} la masse de plutonium initialement dans la couche lixiviée (g) ;
- x_{UO₂} la fraction massique d'oxyde d'uranium dans le MOx homogène ;
- x_{PuO₂} la fraction massique d'oxyde de plutonium dans le MOx homogène ;
- d_{MOx} la masse volumique du MOx homogène (g.m⁻³) ;
- V le volume altéré (m³).

La masse d'UO₂ altérée au cours de la lixiviation est alors retirée de la masse initiale d'UO₂ dans la couche lixiviée :

$$m_{UO_2\text{finale}} = m_{UO_2\text{initiale}} - m_{UO_2\text{relâchée}} \quad \text{Éq. V-4}$$

Les %mass. d'UO₂ et de PuO₂ après lixiviation peuvent alors être déterminés :

$$\%mass_{UO_2} = \frac{m_{UO_2\text{finale}}}{m_{UO_2\text{finale}} + m_{PuO_2}} \quad \text{Éq. V-5}$$

$$\%mass_{PuO_2} = \frac{m_{PuO_2}}{m_{UO_2\text{finale}} + m_{PuO_2}} \quad \text{Éq. V-6}$$

Le pourcentage massique de plutonium est de 37,6 %mass., proche de la valeur trouvée par analyse WDS. Cette approche globale permet de retrouver un bon accord entre les analyses de surface et les analyses en solution, ce qui pourrait signifier que l'altération n'excède pas 600 nm.

Dans l'hypothèse d'une absence totale d'uranium en extrême surface, la précipitation d'une couche à forte teneur en plutonium en surface des pastilles peut être envisagée. La concentration de H₂O₂, la source majoritaire d'oxydants dans notre expérience, est restée inférieure à 1-2.10⁻⁷ mol.L⁻¹, la limite de détection. Cette faible teneur pourrait s'expliquer par la formation d'un peroxyde de plutonium en surface. La formation d'une couche de Pu(OH)₄ amorphe peut également être envisagée, en accord avec le diagramme de spéciation du plutonium (Figure V-2-b). Les épaisseurs de ces phases peuvent être estimées à partir des 70 µg de plutonium manquant au bilan :

- Une phase de type peroxyde de plutonium aurait une épaisseur de l'ordre de 300 nm si l'on considère en première approche une masse volumique similaire à celle de la studtite (3,7 g.cm⁻³, [106]) ;
- Pour une phase de type Pu(OH)₄ amorphe, aucune valeur de densité n'est disponible dans la littérature, cependant il est raisonnable de considérer une masse volumique comprise entre celle de l'oxyde (10,4 g.cm⁻³) et des phases secondaires hydratées (3,7 g.cm⁻³ pour les peroxydes), soit une épaisseur comprise entre 100 et 300 nm ;

Ces deux épaisseurs sont inférieures à celle a priori sondée, ainsi l'analyse prend en compte une épaisseur de matrice, ce qui pourrait également mener aux 39 %mass. en plutonium mesurés.

La spectrométrie Raman a également été utilisée afin d'apporter des informations complémentaires sur la nature et la structure de cette couche de surface. Les spectres avant et après altération sont présentés Figure V-7.

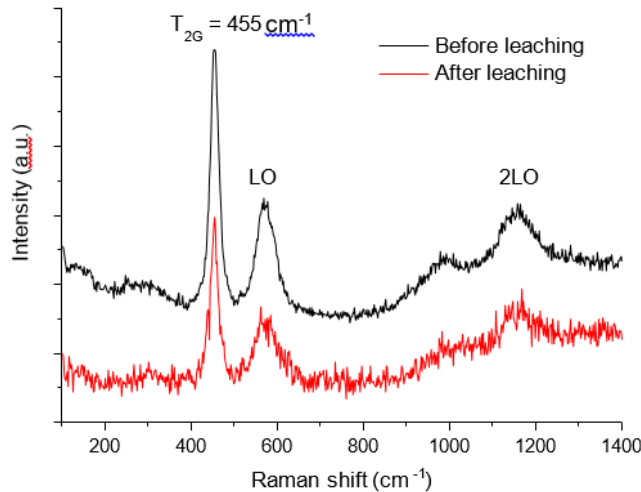


Figure V-7 : Spectre Raman typique à la surface du MOx homogène avant et après un an de lixiviation en eau carbonatée ($[NaHCO_3] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$).

Aucune évolution des spectres avant et après lixiviation n'a pu être observée, ce qui conduit à plusieurs commentaires :

- dans le cas d'une évolution de la surface avec un maintien de la structure fluorine, l'augmentation de la teneur en plutonium aurait dû conduire à un shift de la bande T2g de 455 cm^{-1} (27 %mass. Pu) vers les plus hauts nombres d'onde jusqu'à 460 cm^{-1} (39 %mass. Pu) [55] ;
- l'absence de bande entre 840 et 870 cm^{-1} , typique de la liaison peroxyde O-O, indique clairement l'absence de peroxyde de plutonium mais également d'uranium [107–109] ;
- l'absence de pics à 820 cm^{-1} indique l'absence de schoepite et confirme que l'uranium ne reprécipite pas, en accord avec le diagramme de spéciation de l'uranium (Figure V-3).

La micro-spectrométrie Raman ne permet donc pas de conclure sur la nature de cette couche de surface et les données obtenues ne sont pas en contradiction avec la présence éventuelle d'un hydroxyde de plutonium. La résolution spatiale étant de l'ordre du μm^3 dans UO_2 [110], il n'est pas exclu que cette couche soit trop fine pour être observée et/ou qu'elle n'ait pas de mode actif en Raman. L'apport d'analyse XPS, permettant l'analyse de la composition de la surface sur une épaisseur de 5 nm, pourrait permettre de préciser la nature de cette couche.

3. Modélisation et discussion

a) Décomposition catalytique de H₂O₂ sur le MOx homogène

L'espèce oxydante H₂O₂ est généralement considérée comme étant majoritairement responsable de l'oxydation de la matrice UO₂ [13,78], c'est pourquoi il est nécessaire de suivre sa concentration dans le milieu. Cette concentration peut être décrite à l'aide de trois mécanismes (présentés dans le chapitre III) : la production radiolytique et deux mécanismes de consommation, l'oxydation de la matrice et la dismutation catalytique. L'évolution de la concentration de H₂O₂ au cours du temps peut donc être décrite par l'équation de bilan suivante :

$$\frac{d[H_2O_2(aq)]}{dt} = (k^{prod} - k^{dism} [H_2O_2(aq)] - k_U^{ox} [H_2O_2(aq)]) A_v \quad \text{Éq. V-7}$$

Avec :

- [H₂O₂(aq)] la concentration de H₂O₂ en solution ;
- k^{prod} la constante de production radiolytique de H₂O₂ ;
- k^{dism} la constante de dismutation catalytique de H₂O₂ sur la surface des pastilles ;
- k_U^{ox} la constante d'oxydation de la matrice UO₂ par H₂O₂ ;
- A_v la surface volumique des pastilles d'UO₂.

La production de H₂O₂ est supposée constante et sa cinétique k^{prod} a été précédemment estimée à $1,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (cf. chapitre III) à l'aide du débit de dose alpha. Sans consommation, cette production devrait mener à une concentration en solution de $8 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ après une journée. Or, la concentration de H₂O₂ reste inférieure à $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ au cours de l'expérience, ce qui confirme une forte consommation de H₂O₂.

Dans l'eau carbonatée, la dissolution de l'uranium +VI peut être considérée comme instantanée. Ainsi, la vitesse de dissolution de l'uranium peut directement être liée à la vitesse d'oxydation de l'uranium et donc à la consommation de H₂O₂, une mole de H₂O₂ consommée correspondant à une mole d'uranium oxydée selon l'équation :



Lors de la dissolution initiale de l'uranium (de 0 à 30 jours), la vitesse de dissolution ($k_U^{ox} \times [H_2O_2]$) calculée est égale à $1,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol}_U \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Pour la dissolution à long terme (de 78 à 342 jours), cette vitesse de dissolution est estimée à $8,8 \cdot 10^{-11} \text{ mol}_U \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, soit 16 fois plus faible que la dissolution initiale.

La concentration de H₂O₂ reste inférieure à $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ tout au long de l'expérience, il est donc vraisemblable que la diminution de la vitesse de dissolution soit équilibrée par une augmentation de la cinétique de dismutation catalytique de H₂O₂. Afin d'estimer ces cinétiques et ne connaissant pas la concentration de H₂O₂ exacte, l'hypothèse d'une concentration constante de H₂O₂ (état stationnaire) est faite et peut s'écrire :

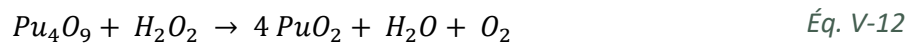
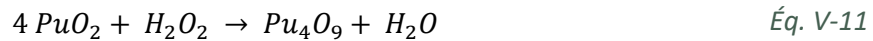
$$\frac{d[H_2O_2(aq)]}{dt} = 0 \quad \text{Éq. V-9}$$

Dès lors la combinaison des équations Éq. V-7 et Éq. V-9 donne :

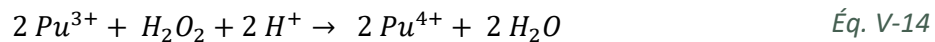
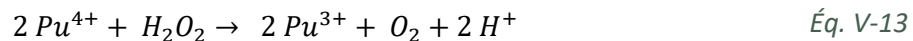
$$k^{prod} A_v = (k^{dism} [H_2O_2(aq)] + k_U^{ox} [H_2O_2(aq)]) A_v \quad \text{Éq. V-10}$$

Il est alors possible de déterminer les vitesses de dismutation de H_2O_2 ($k^{dism} \times [H_2O_2]$) pour les deux régimes de dissolutions : $9,63 \cdot 10^{-9} \text{ mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ pour la dissolution initiale et $1,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le long terme. Pour la dissolution initiale, cela correspond à 87,5% du H_2O_2 produit, ce qui est cohérent avec la littérature pour des pastilles de UO_2 [65,77]. Pour la dissolution à long terme, la dismutation joue un rôle supérieur à 99%, proche de ce qui est observé pour des SIMFUEL (UO_2 dopé en phases epsilon et autres substituts de produits de fissions) [65,77].

L'évolution des propriétés catalytiques de la surface du MOx homogène (k^{dism}) pourrait être due à l'enrichissement en plutonium observé. En effet, plusieurs mécanismes de dismutation catalytique de H_2O_2 impliquant différents états d'oxydation du plutonium sont envisageables. Korzhavyi *et al.* [111] présentent ainsi un mécanisme impliquant les degrés d'oxydation +IV et +V du plutonium selon les équations :



Des mécanismes similaires ont par ailleurs déjà été observés pour l'uranium [112,113]. Cependant, ce mécanisme semble peu probable, l'existence de Pu(V) n'ayant jamais été confirmée à la surface des oxydes. Un second mécanisme potentiel implique la réduction du Pu(IV) en Pu(III) suivi par son oxydation [114]:



La caractérisation des surfaces par des techniques spectroscopiques afin de préciser les degrés d'oxydation du plutonium (Pu(III)/Pu(IV)) permettrait de tester cette dernière hypothèse.

b) Modélisation de l'altération du MOx homogène en eau carbonatée à long terme

Dans le paragraphe précédent, deux effets ont été mis en avant : une diminution de la cinétique d'oxydation de la matrice MOx ($k_U^{ox} \times [H_2O_2]$) et une augmentation de la cinétique de dismutation catalytique de H_2O_2 ($k^{dism} \times [H_2O_2]$). Afin de modéliser ces effets à l'aide de CHESS, les constantes cinétiques d'oxydation k_{MOx}^{ox} et de dismutation k^{dism} doivent être extraites de l'équation Éq. V-10. Pour ce faire, deux possibilités :

- Le modèle A : la concentration de H_2O_2 est stationnaire à $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, c'est à dire les conditions les plus oxydantes, sur la durée de l'expérience. Les constantes d'oxydation initiales et finales sont alors $k_{U_{initial}}^{ox} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ L.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ et $k_{U_{final}}^{ox} = 8,8 \cdot 10^{-4} \text{ L.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Les constantes de dismutation peuvent également être calculées : $k_{initial}^{dism} = 9,6 \cdot 10^{-2} \text{ L.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ et $k_{final}^{dism} = 1,1 \cdot 10^{-1} \text{ L.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$;
- Le modèle B : la cinétique d'oxydation de l'uranium dans le MOx est considérée constante et égale à $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ L.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ($k_{U_{initial}}^{ox}$) au cours de l'expérience. La concentration de H_2O_2 doit alors diminuer et la constante de dismutation augmenter d'un rapport 16, l'écart entre les vitesses de dissolution initiale et finale ($k_U^{ox} \times [H_2O_2]$) de la matrice.

Notons que l'hypothèse d'une dissolution congruente de la matrice $U_{1-x}Pu_xO_2$ du modèle géochimique est au final associée à une précipitation de phase secondaire de $Pu(OH)_4$, introduisant ainsi une incongruence indirecte sur le plutonium.

Notons aussi que la cinétique d'oxydation k_U^{ox} est déterminée à partir des relâchements en uranium, la cinétique d'oxydation du MOx (k_{MOx}^{ox}) doit donc être adaptée avec la stœchiométrie $U_{0,73}Pu_{0,27}O_2$, soit :

$$k_{MOx}^{ox} = k_U^{ox} \times \frac{1}{0,73} \quad \text{Éq. V-15}$$

Les constantes utilisées dans les modèles sont récapitulées dans le Tableau V-2, et les résultats des modèles correspondants sont présentés Figure V-8.

Tableau V-2 : Constantes cinétiques utilisées dans les modèles géochimique CHESS d'altération du combustible MOx homogène en eau carbonatée.

	Modèle A	Modèle B
$k^{prod} \text{ (mol.m}^{-2}.s^{-1})$	$1,1.10^{-8}$	
$k^{oxid}_U \text{ (L.m}^{-2}.s^{-1})$	$8,8.10^{-4}$	$1,4.10^{-2}$
$k^{oxid}_{MOx} \text{ (L.m}^{-2}.s^{-1})$	$1,2.10^{-3}$	$1,9.10^{-2}$
$k^{dism} \text{ (L.m}^{-2}.s^{-1})$	$1,1.10^{-1}$	17.10^{-1}

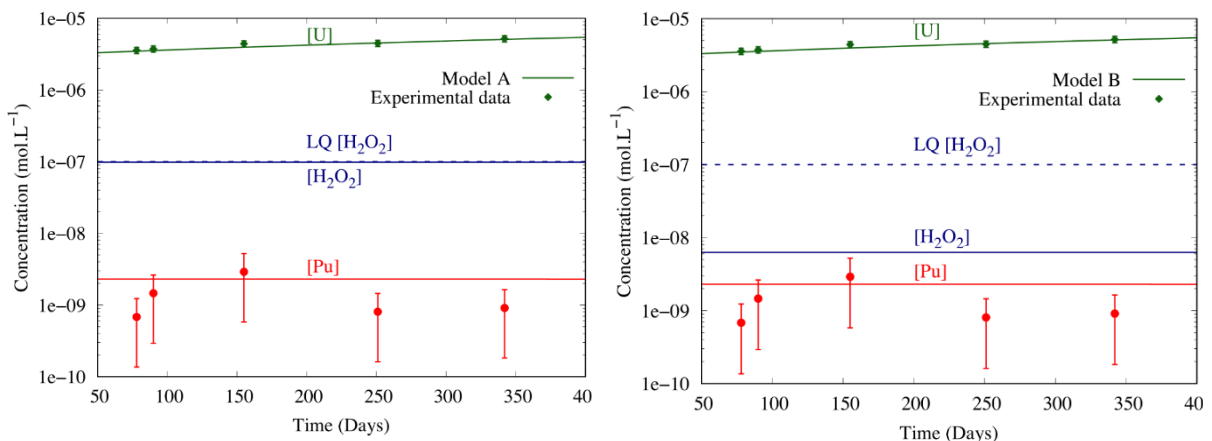


Figure V-8 : Modélisation CHESS de l'altération à long terme du combustible MOx homogène en eau carbonatée. Modèle A : $k_U^{ox} = 8,8.10^{-4} \text{ L.m}^{-2}.s^{-1}$ et $k^{dism} = 1,1.10^{-1} \text{ L.m}^{-2}.s^{-1}$. Modèle B : $k_U^{ox} = 1,4.10^{-2} \text{ L.m}^{-2}.s^{-1}$ et $k^{dism} = 1,7 \text{ L.m}^{-2}.s^{-1}$.

Il semble peu probable que le second modèle soit représentatif à lui seul des mécanismes. En effet, ce modèle implique que l'augmentation de la teneur en plutonium à la surface du combustible n'a pas d'impact sur la cinétique d'oxydation, or il est admis dans la littérature que le plutonium est stable vis-à-vis de l'oxydation [44]. Le mécanisme mis en jeu est probablement une combinaison des deux modèles proposés.

4. Effet de la répartition du plutonium sur la dissolution oxydante : comparaison entre les MOx homogène et hétérogène

Lors de la thèse de Mélina Odorowski [20,46], la dissolution oxydante du MOx MIMAS, ou MOx hétérogène, a également été étudiée en eau carbonatée. Afin de comparer les résultats de dissolution du MOx homogène avec ceux du MOx hétérogène, les données ont été normalisées selon la méthode des « Pertes de masse normalisées », décrite dans le chapitre II. La comparaison de ces pertes de masses normalisées est présentée en Figure V-9. Les calculs ne tiennent pas compte de l'évolution de la surface au cours du temps, observée notamment pour le MOx hétérogène, et permettent la comparaison du comportement macroscopique de pastilles n'ayant pas initialement les mêmes dimensions géométriques.

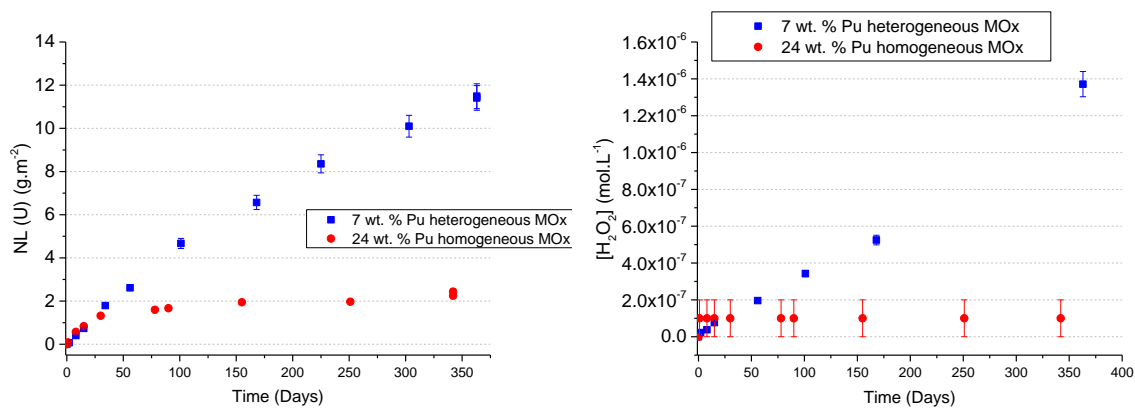


Figure V-9 : Comparaison des pertes de masses normalisées d'U et des concentrations de H₂O₂ lors des expériences d'altération du MOx homogène et du MOx hétérogène dans l'eau carbonatée.

La comparaison de ces pertes de masse normalisées met en évidence un comportement à l'altération différent pour le MOx homogène et le MOx hétérogène, avec une forte baisse de la vitesse de dissolution après 30 jours pour le MOx homogène. Par ailleurs, en comparant l'évolution de H₂O₂ dans ces deux expériences, un comportement différent est également visible. En effet, bien que la production de H₂O₂ par radiolyse de l'eau soit supérieure pour le MOx homogène ($1,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ contre $6,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le MOx hétérogène), la concentration de H₂O₂ en solution est inférieure. L'hypothèse majeure permettant d'expliquer la différence de cinétique d'altération repose sur l'hétérogénéité du système. En effet, si la diminution de l'altération est avérée pour le MOx homogène, par le biais d'une stabilisation de la matrice et/ou par d'une augmentation de la dismutation catalytique de H₂O₂, il est possible que H₂O₂ réagisse préférentiellement avec les zones à faibles teneurs en Pu disponibles dans le cas du MOx hétérogène. Un effet de compétition pourrait donc exister entre la dismutation par le plutonium et l'oxydation de la matrice UO₂. Les amas enrichis en plutonium représentent également une faible portion de la surface du MOx hétérogène (11,1%). Ainsi, bien que la cinétique de dismutation soit augmentée d'un ordre de grandeur à leur surface, cette augmentation est négligeable par rapport au reste de la surface de la pastille.

5. Conclusion sur l'altération en eau carbonatée

Au cours de cette expérience, deux régimes de dissolution ont pu être observés. Durant les 30 premiers jours de lixiviation, le relâchement de l'uranium, jouant le rôle de traceur de l'altération, est de $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}_U \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$. Dans la seconde partie de l'expérience, la vitesse apparente de relâchement est stable à $7,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol}_U \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$, soit 16 fois inférieure à la dissolution initiale. Une hypothèse permettant d'expliquer ce changement de régime repose sur la précipitation d'une couche amorphe de $\text{Pu}(\text{OH})_4$. En effet, les analyses MEB-WDS de la surface ont permis la mise en évidence d'un enrichissement de la teneur en plutonium de 27 à 39 % massique. Cette couche pourrait jouer deux rôles sur la dissolution oxydante : une augmentation de la dismutation catalytique de H_2O_2 et une diminution de la cinétique d'oxydation. Il n'est aujourd'hui pas possible de trancher sur le mécanisme réellement mis en jeu et des analyses supplémentaires de la surface du combustible par XPS sont prévues afin d'essayer d'affiner notre compréhension des phénomènes observés.

Finalement, cette expérience a également permis la détermination d'un jeu de constantes cinétiques pouvant s'appliquer au MOx homogène et donc aux amas enrichis en plutonium. Ces constantes seront utilisées pour les modèles des études suivantes et pourront, à long terme, aider à la modélisation de l'altération du MOx MIMAS, hétérogène.

B. Etude de l'effet de l'environnement du stockage sur l'altération des amas enrichis en plutonium

Le paragraphe précédent a permis l'acquisition des constantes cinétiques intrinsèques d'oxydation du MOx homogène ainsi que la mise en évidence d'une couche appauvrie en uranium à la surface des pastilles. Cependant, ces conditions ne sont pas représentatives du stockage géologique profond. Afin de se rapprocher de ces conditions, ce paragraphe propose d'étudier deux environnements et leurs effets sur la dissolution oxydante : l'eau synthétique du COx, l'eau présente dans le site de stockage géologique profond, et l'eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer, celle-ci jouant le rôle du conteneur en acier faiblement allié présent dans le concept du stockage.

1. Effet de l'eau du COx synthétique sur l'altération des amas enrichis en plutonium

Les eaux environnementales sont des eaux complexes pouvant comporter de nombreux éléments chimiques et espèces. Il a été démontré que certaines espèces pouvaient influencer sur l'altération de la matrice UO₂ [17–19]. Cependant, leurs effets sur les matrices à fortes teneurs en plutonium ne sont pas connus. Ainsi, on a pu voir précédemment qu'en présence d'ions carbonate, le comportement du MOx homogène était différent de celui des UO₂. Il est donc nécessaire d'étudier l'effet des autres éléments de l'eau du COx sur la dissolution du MOx homogène par le biais d'une expérience de lixiviation de MOx homogènes en eau du COx synthétique et sous atmosphère désaérée. Les résultats de cette expérience sont présentés ci-après.

a) *Analyses en solution*

Deux pastilles de MOx homogène ont été lixiviées pendant 313 jours en eau du COx synthétique et sous atmosphère inerte. Les prélèvements de solution ont été effectués à 1, 4, 7, 11, 35, 68, 90, 145, 214 et 313 jours afin de suivre l'évolution des concentrations d'uranium, de plutonium ainsi que les paramètres physico-chimiques (Eh et pH). Le pH est constant sur toute la durée de l'expérience, à une valeur de $8,2 \pm 0,2$. Durant la thèse de Mélina Odorowski, l'eau du COx présentait un pH de 7. Cette différence pourrait s'expliquer par un temps de bullage du mélange Ar/CO₂ un peu plus long dans nos expériences. Le potentiel redox est également stable au cours de l'expérience aux alentours de $0,33 \pm 0,03$ V/SHE (mesure ex-situ). La mesure in-situ du potentiel redox indique un potentiel de $0,13 \pm 0,03$ V/SHE.

Le suivi des éléments de l'eau du COx synthétique (Ca, K, Mg, Na, Si, Sr) n'a pas permis la mise en évidence d'une quelconque évolution, les valeurs étant stables au cours de l'expérience. Les concentrations de H₂O₂ et de Pu suivies au cours de l'expérience sont inférieures aux limites de détections des méthodes utilisées.

Finalement, la concentration d'uranium est présentée Figure V-10 en regard de la concentration obtenue en eau carbonatée.

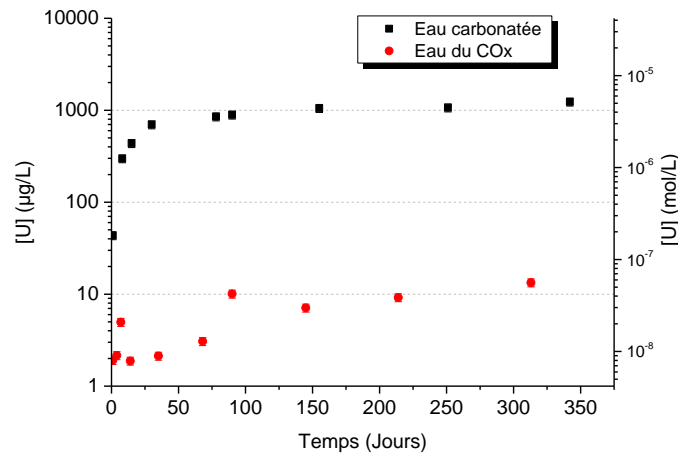


Figure V-10 : Suivis de la concentration d'uranium au cours du temps au cours des expériences de lixiviation d'un MOx homogène en présence d'eau du COx synthétique (Ar-CO₂ 3000 ppm) et comparaison avec l'expérience en eau carbonatée.

Comme observé par Odorowski *et al.* [20], l'eau synthétique du COx conduit à une baisse des concentrations de l'uranium par rapport à ce qui était observé en eau carbonatée. La quantité d'uranium relâchée en eau du COx synthétique est de $2,1 \pm 0,2 \mu\text{g}$, soit 2 ordres de grandeurs inférieures à la quantité relâchée en eau carbonatée (192 μg). La majorité de l'uranium (~77% mass.) est retrouvée en solution. La répartition de l'uranium entre les espèces solubles, les colloïdes et la sorption sur les surfaces de TiO₂ est représentée Figure V-11.

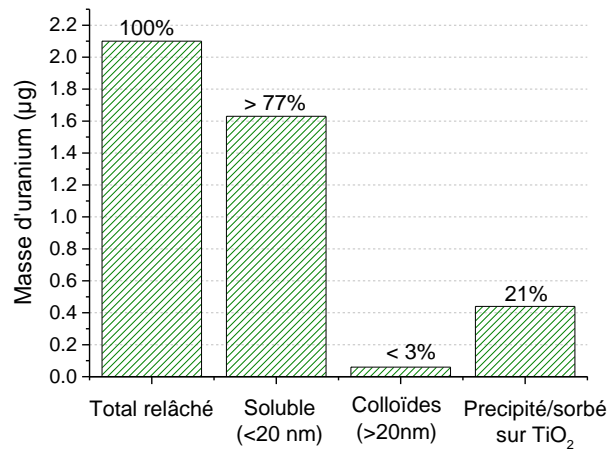


Figure V-11 : Répartition de l'uranium relâché au cours de l'expérience de lixiviation du MOx homogène en eau du COx en atmosphère désaérée.

Dans le cas du MOx hétérogène, la quantité totale d'uranium relâché en eau du COx était de 46 μg en 222 jours [20]. Malgré une expérience plus longue et une activité alpha supérieure, la dissolution du MOx homogène est inférieure d'un facteur 20 environ. Il est possible que les mécanismes observés sur MOx homogène en eau carbonatée, impliquant une cinétique d'oxydation inférieure et une cinétique de dismutation de H₂O₂ supérieure, soient également présents en eau synthétique du COx. Ce point sera discuté plus loin avec l'apport des caractérisations de la surface altérée.

Pour le plutonium, seulement $0,2 \pm 0,2 \mu\text{g}$ ont été relâchés, avec environ 90 %mass. sorbés sur les surfaces de TiO_2 . Il est difficile de conclure quant à la répartition entre les espèces solubles et les colloïdes, l'incertitude de mesure étant importante. Le rapport $\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu})$ dans la solution est de 9 ± 9 %mass., laissant penser à une dissolution non congruente avec un enrichissement en plutonium du solide, le rapport $\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu})$ dans le solide étant de 27 ± 1 %mass.

En fin d'expérience d'altération en eau synthétique du COx, une teneur en $\text{H}_2(\text{g})$ de 1 200 ppm a été mesurée dans le ciel gazeux. La production de H_2 dans cette expérience est due à la radiolyse de l'eau par l'activité alpha du matériau. Dans le chapitre III, la constante cinétique de production du H_2 par la radiolyse de l'eau était calculée à $1,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. A partir de cette constante et de la surface des pastilles (122 mm^2) il est possible d'estimer que $4,3 \cdot 10^{-5}$ moles de H_2 ont été produites après 313 jours. Afin de comparer cette production théorique à la valeur expérimentale, les 1 200 ppm de H_2 sont convertis en moles à l'aide de la loi des gaz parfaits :

$$n_{\text{H}_2} = x_{\text{H}_2} \frac{PV}{RT} \quad \text{Éq. V-16}$$

Avec :

- n_{H_2} le nombre de moles de H_2 dans le ciel gazeux (mol) ;
- x_{H_2} la teneur de H_2 dans le ciel gazeux (1200 ppm) ;
- P la pression dans le pot de lixiviation ($2,6 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) ;
- V le volume du ciel gazeux (m^3) ;
- R la constante universelle des gaz parfaits ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) ;
- T la température (K).

Le nombre de moles de H_2 ainsi déterminé est de $1,3 \cdot 10^{-5}$, dans l'ordre de grandeur de la valeur théorique calculée ($4,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$), un facteur de 3 environ étant observé. La cinétique de production de H_2 utilisée pour le calcul théorique correspond au rendement primaire, cependant H_2 peut réagir avec d'autres espèces, ce qui pourrait expliquer la différence observée.

Par ailleurs, la concentration de H_2 en solution est de l'ordre de $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'après la loi de Henry, soit $3,7 \cdot 10^{-7}$ moles de H_2 , ce qui est négligeable. La différence entre la valeur théorique et la valeur expérimentale pourrait être due à une consommation de H_2 par réaction avec H_2O_2 . Cependant, Bauhn *et al.* [98] indiquent qu'en dessous de $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2 ne joue pas de rôle sur la dissolution oxydante. Une expérience réalisée dans le cadre de la thèse (disponible en Annexe A) a également montré que la dissolution oxydante d'un MOx hétérogène n'était pas impactée par le dihydrogène sous 3 bars à 30 % de H_2 (soit 300 000 ppm de H_2).

b) Caractérisations du solide

Les observations MEB-EDS d'une des pastilles altérées en eau du COx synthétique sont présentées Figure V-12. Les clichés n'ont pas mis en évidence une quelconque précipitation de phases secondaire. Les spectres Raman obtenus sur la surface de la pastille ne révèlent pas non plus la présence d'une couche altérée, les spectres obtenus étant semblables à ceux du MOx homogène non altéré.

Toutefois, la résolution de la spectroscopie Raman dans UO_2 est de l'ordre du μm^3 [110], la présence d'une couche altérée pourrait donc ne pas être observée.

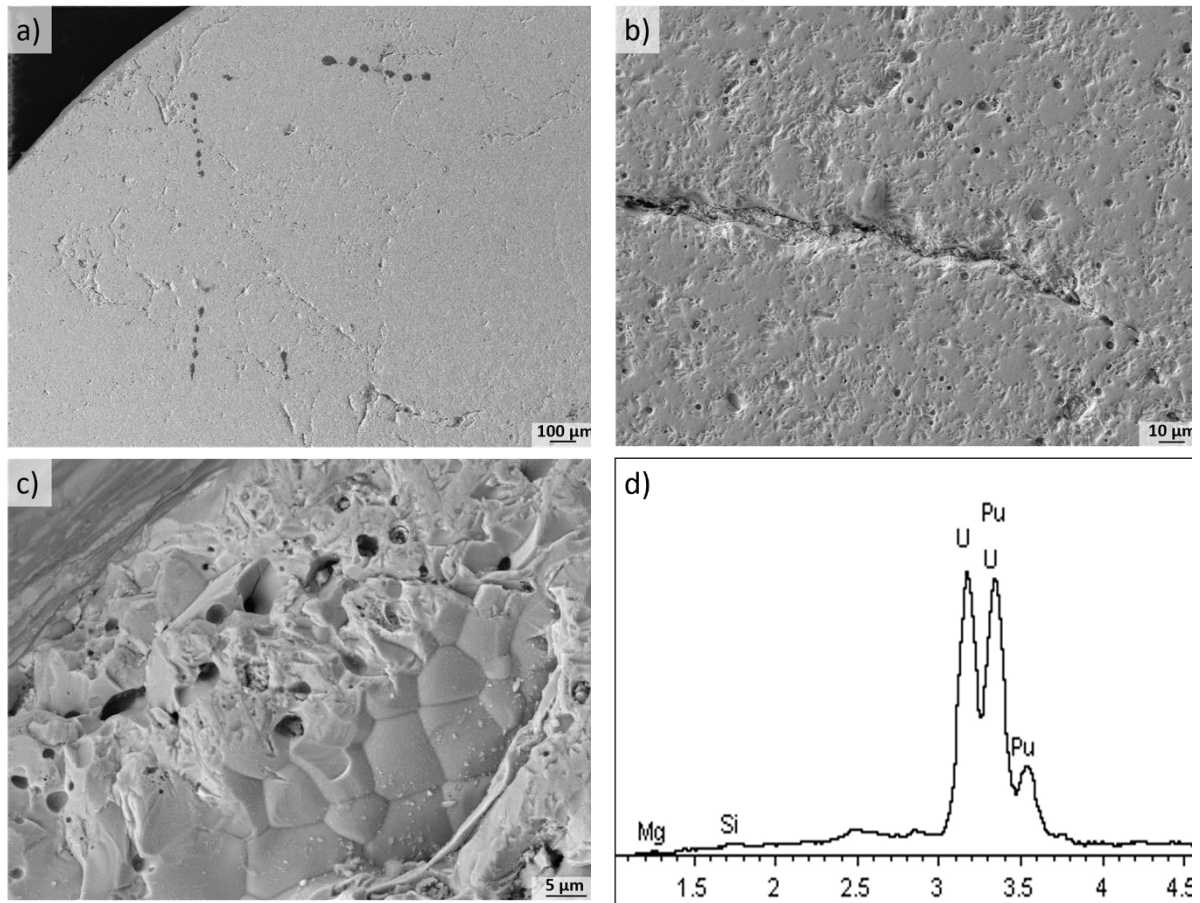


Figure V-12 : Observations MEB et EDS d'une pastille de MOx homogène altérée un an en eau du COx en atmosphère désaérée.

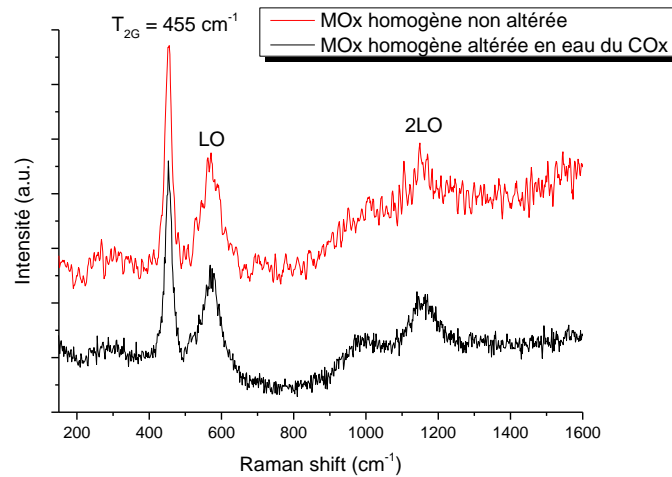


Figure V-13 : Spectres Raman obtenus sur un MOx homogène non altéré et un MOx homogène altéré 1 an en eau synthétique du COx en atmosphère désaérée.

Les analyses EDS ne montrent pas d'augmentation du rapport Pu/(U+Pu) à la surface (Tableau V-3), contrairement à l'expérience en eau carbonatée, cependant les quantités relâchées en uranium ne permettraient pas la mise en évidence d'un tel enrichissement. En plus du mécanisme d'inhibition de la dissolution par l'eau du COx synthétique, il est possible que le mécanisme de dismutation catalytique par le Pu soit toujours présent avec une couche très fine de Pu(OH)₄ amorphe à la surface du combustible. Ce mécanisme pourrait expliquer l'écart entre les quantités relâchées par le MOx homogène comparativement au MOx hétérogène. Des analyses XPS sont prévues afin d'analyser l'extrême surface d'une pastille et ainsi observer la présence ou non d'un enrichissement en plutonium.

Tableau V-3 : Teneurs en % massique en Si, Ca, U et Pu déterminées par EDS à la surface d'une pastille de MOx homogène lixiviée pendant un an en eau synthétique du COx en atmosphère désaérée.

35 spectres	Si (% mass.)	Ca (% mass.)	U (% mass.)	Pu (% mass.)
Moyenne	0,27	0,10	74,19	25,44
Ecart-type	0,34	0,16	2,83	2,79
Max	1,21	0,59	88,58	28,21
Min	0,00	0,00	70,67	11,13

Lors de précédentes expériences de lixiviation en eau du COx synthétique (Odorowski *et al.* [20]), les analyses EDS mettaient en avant la présence de Si et Ca sur toute la surface des pastilles. Dans notre cas, la présence de Ca ou Si n'est pas détectée sur toute la surface mais semble fréquente avec 23 spectres sur 35 présentant l'un ou l'autre de ces éléments. Les teneurs observées sont inférieures à 0,5 %mass. et pourraient donc être dues au bruit de fond des analyses. Des analyses par XPS sont prévues afin de caractériser l'extrême surface d'une pastille et ainsi tenter de conclure sur la présence ou non de silicium et/ou calcium.

c) Discussion

Lors de la thèse de Mélina Odorowski, plusieurs hypothèses avaient été proposées pour expliquer l'inhibition de la dissolution par l'eau du COx synthétique :

- La précipitation d'une phase Si-U(VI) ou Ca-Si-U(VI) tel que la soddyite ((UO₂)₂SiO₄•2H₂O), la haiweeite (Ca(UO₂)₂Si₆O₁₅•5H₂O) ou l'uranophane (Ca(UO₂)₂(SiO₃(OH))₂•5H₂O) ;
- L'adsorption de Si ou Ca sur la surface bloquant une étape du mécanisme de dissolution ;
- Une diminution de la production de H₂O₂ par radiolyse de l'eau due à la présence des éléments de l'eau du COx synthétique (notamment ions chlorure et carbonate).

La dernière hypothèse avait été écartée par des simulations CHEMSIMUL [100], logiciel permettant d'effectuer des calculs de radiolyse de l'eau en milieu homogène. Ces simulations montraient que la concentration de H₂O₂ était identiques en eau pure ou en présence d'ions carbonate et/ou chlorure.

Les deux autres hypothèses ont été discutées dans le chapitre précédent (paragraphe IV.C.1.b)(3) et IV.C.2.b)(1)). Lors de cette discussion, l'hypothèse de l'adsorption de Si et/ou de Ca bloquant l'oxydation de l'U(IV) en U(VI) avait été privilégiée.

Quel que soit le mécanisme inhibiteur mis en jeu, il est important de noter qu'une cinétique de dissolution pourrait perdurer sur toute la durée de l'expérience. En effet, la concentration d'uranium (Figure V-10) augmente en solution de manière constante sans, a priori, atteindre un palier de concentration. La constante cinétique de dissolution dérivée du bilan total en uranium est de l'ordre de $2,7 \cdot 10^{-12} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. La constante de dissolution de UO_2 en milieu réducteur est de $2 \cdot 10^{-12} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ [82,83] et de $8 \cdot 10^{-13} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour notre MOx homogène (cf. ci-après, V.B.2.c)(4)). Il est donc possible que la cinétique de dissolution dans l'eau du COx synthétique soit proche du mécanisme en milieu réducteur (blocage de l'oxydation de l'uranium dans le solide). Il se produit une oxydation ultérieure de l'uranium en solution, expliquant ainsi que la concentration de l'uranium en solution soit supérieure à la solubilité de $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

d) Conclusion sur l'effet de l'eau du COx synthétique sur la dissolution du MOx homogène

Lors de l'expérience de lixiviation du MOx homogène en eau synthétique du COx, une dissolution beaucoup moins importante a été observée par rapport aux résultats obtenus en eau carbonatée. En effet, la quantité totale de matière relâchée en eau du COx synthétique était deux ordres de grandeur inférieure à celle observée en eau carbonatée. Un comportement similaire avait déjà été observé lors de la thèse de Mélina Odorowski sur les matériaux UO_2 50 ans, UO_2 10 000 ans et le MOx MIMAS hétérogène. Cependant, bien que les concentrations d'uranium soient les mêmes quels que soient les matériaux lixiviés, la quantité d'uranium totale relâchée est inférieure pour le MOx homogène. Cela pourrait être dû à un effet protecteur du plutonium, tel qu'observé précédemment lors de l'expérience en eau carbonatée.

Le mécanisme expliquant cette diminution de l'altération, tant sur UO_2 que sur le MOx homogène, n'est aujourd'hui pas clairement identifié. L'hypothèse principale est l'inhibition de l'oxydation de UO_2 par l'adsorption de Si ou de Ca à la surface, bloquant ainsi la première étape de la dissolution oxydante. Dès lors, la cinétique de dissolution est proche de celle observée en milieu réducteur. L'uranium +IV en solution est finalement oxydé, augmentant sa solubilité et expliquant ainsi que la dissolution se poursuive sans atteindre d'équilibre thermodynamique. Cependant, l'hypothèse de la précipitation d'une phase secondaire d'uranium en extrême surface ne peut pas être écartée.

Afin de conclure quant aux mécanismes mis en jeu, des analyses XPS, permettant de sonder une couche d'environ 5 nm d'épaisseur, sont prévues. Ces analyses viseront à mettre en évidence la présence ou non de Si et/ou de Ca, et devraient également permettre la détermination des degrés d'oxydation des actinides à la surface, afin de préciser la nature du mécanisme. En effet, dans le cas de la précipitation d'une couche protectrice, l'uranium sera présent au degré +VI. Pour une inhibition par l'adsorption de Si/Ca, le mécanisme proposé est le blocage de la réaction $\text{U}(+V) \rightarrow \text{U}(+VI)$ [22,23], l'uranium devrait donc être observé aux degrés +IV et +V.

L'eau du COx synthétique inhibe également la dissolution oxydante du MOx homogène et donc celles des amas enrichis en plutonium. Dans notre démarche de complexification de l'environnement, l'effet de la présence de fer sur la dissolution des phases enrichies en plutonium reste à étudier et fait l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

2. Effet du fer métal sur l'altération des amas enrichis en plutonium

Comme présenté en introduction, plusieurs sources de fer sont disponibles dans le concept du stockage géologique profond, à savoir le sur-conteneur en acier non allié et les minéraux naturellement présents dans l'argilite du COx. Ainsi, la concentration de fer +II au contact du combustible sera importante et il est nécessaire d'étudier son effet sur l'altération de la matrice en présence également de produits de corrosion.

Il a été montré que, pour la matrice UO₂, le fer sous forme Fe²⁺ joue un rôle inhibiteur de la dissolution oxydante, notamment en réduisant le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ produit par radiolyse de l'eau et en précipitant sous forme ferrique à la surface du combustible [31]. Ce mécanisme à la surface des amas enrichis en plutonium a également été observé lors de l'altération du MOx MIMAS [20]. Cependant, en milieu très réducteur, le plutonium peut potentiellement subir une « dissolution réductrice ». Il est donc nécessaire d'étudier spécifiquement le comportement des amas enrichis en plutonium afin d'observer si ce mécanisme peut se mettre en place ou non dans le stockage géologique profond. Pour ce faire, une expérience de lixiviation de 2 pastilles de MOx homogène en eau du COx synthétique et en présence d'une lame de fer a été réalisée. Les résultats de cette expérience sont présentés dans la suite de ce chapitre.

a) Analyses en solution

Au total, l'expérience de lixiviation a duré 552 jours sous atmosphère désaérée, dont 84 jours de pré-corrosion du fer en eau du COx synthétique. Lors de cette première étape, des prélèvements ont été effectués à 1, 7, 15, 30 et 84 jours. Ensuite, après ajout des 2 pastilles de MOx homogène, des prélèvements de solution ont été effectués à 2, 7, 20, 29, 69, 114, 153, 217, 381 et 468 jours. Ces prélèvements ont permis le suivi des concentrations d'uranium, de plutonium ainsi que les paramètres physico-chimiques (Eh et pH). Le pH est constant au cours de l'expérience, à une valeur de $8,2 \pm 0,2$. Durant la thèse de Méлина Odorowski, l'eau du COx présentait un pH de 7. Cette différence pourrait s'expliquer par un temps de bullage du mélange Ar/CO₂ un peu plus long dans nos expériences. Le potentiel redox est mesuré aux alentours de $-0,1 \pm 0,03$ V/SHE (mesure in-situ en fin d'expérience).

Les concentrations de H₂O₂ et de Pu, suivies au cours de l'expérience, sont inférieures aux limites de détections des méthodes utilisées, de 10^{-7} mol.L⁻¹ pour H₂O₂ et 10^{-9} mol.L⁻¹ pour le Pu.

Les concentrations des éléments de l'eau du COx synthétique et le fer, ont également été suivies (Ca, K, Mg, Na, Si, Sr). Les concentrations de Na, Mg et K n'évoluent pas au cours de la durée de l'expérience (phase de pré-corrosion incluse), au contraire de Ca, Sr, le Si et Fe. L'évolution des concentrations de ces éléments est représentée Figure V-14. La concentration d'U est quant à elle présentée Figure V-15.

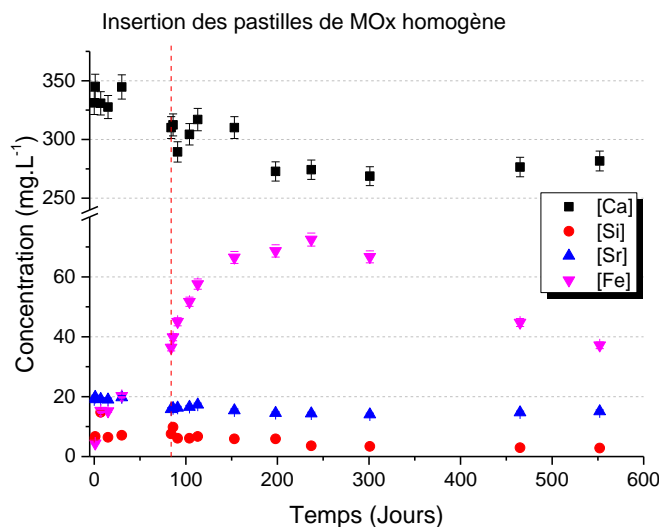


Figure V-14 : Suivi des concentrations en Ca, Si, Sr et Fe au cours de l'expérience de lixiviation d'un MOx homogène en eau du COx synthétique et en présence de fer métal en atmosphère désaérée.

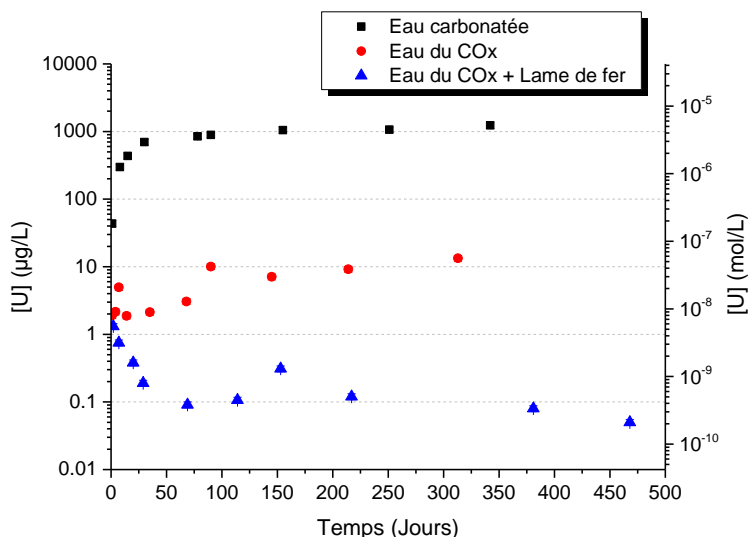


Figure V-15 : Suivi de la concentration d'uranium en solution au cours du temps de l'ensemble des expériences de lixiviation du MOx homogène en atmosphère désaérée.

Les concentrations de calcium et de strontium sont décroissantes au cours du temps, indiquant probablement la précipitation de phases secondaires, qui seront recherchées via les analyses du solide. Lors des expériences de Méлина Odorowski [20], très similaires à celle-ci, la précipitation d'aragonite a été observée, un carbonate de calcium pouvant incorporer du strontium.

La concentration de fer augmente au cours de l'étape de pré-corrosion jusqu'à atteindre un palier aux alentours de 20 mg.L⁻¹, laissant penser à un équilibre thermodynamique avec une phase secondaire (produit de corrosion). Après ajout des pastilles de combustible, l'augmentation de la concentration en fer reprend et semble atteindre un second palier de l'ordre de 70 mg.L⁻¹. Sur le long terme, la concentration du fer en solution diminue progressivement. Il est possible que ces paliers et la diminution finale soient dus à la précipitation/dissolution de différentes phases à base de fer, qui seront recherchées lors des caractérisations du solide.

La corrosion anoxique du fer métallique est la cause principale de la présence de fer en solution comme le démontre la présence de H_2 dans le ciel gazeux avec une teneur de 13 800 ppm après 468 jours. Dans cette expérience, la production de H_2 peut être due à deux mécanismes : la radiolyse de l'eau et la corrosion anoxique du fer. Dans le chapitre III, les constantes cinétiques de ces deux mécanismes ont été présentées, de $1,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ pour la production radiolytique de H_2 et de $2 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ pour la corrosion du fer. Il est donc possible d'estimer la quantité de H_2 produite après les 468 jours de lixiviation :

- Pour la corrosion anoxique du fer, la surface de la lame de fer est estimée à 1250 mm^2 , soit $1,0 \cdot 10^{-4}$ moles de H_2 produites ;
- Pour la radiolyse de l'eau, la surface des pastilles de combustible est estimée à 150 mm^2 , soit $7,9 \cdot 10^{-5}$ moles de H_2 produites.

Soit une production totale de $1,8 \cdot 10^{-4}$ mole de H_2 . Le nombre de moles de H_2 observé expérimentalement a été déterminé avec la loi des gaz parfait (Éq. V-16) comme décrit précédemment. La valeur ainsi calculée est de $1,4 \cdot 10^{-4}$ moles. Notons que si l'on se base sur le dihydrogène mesuré lors de l'expérience en eau synthétique du COx (1 200 ppm), le fer semble être la source majeure de H_2 , de l'ordre de 12 000 ppm. La production théorique n'indique pas cet écart, ce qui semble conforter que la production radiolytique de H_2 est surestimée. En appliquant le facteur 3 observé lors de l'expérience en eau synthétique du COx à l'expérience en présence de fer, le bilan sur H_2 est alors très proche entre la théorie ($1,34 \cdot 10^{-4}$ moles) et l'expérience ($1,4 \cdot 10^{-4}$ moles). Il est à noter que ce bilan en H_2 valide a posteriori le choix de la constante cinétique de corrosion du fer établie à partir de la littérature dans le chapitre III.

La concentration de l'uranium diminue dans un premier temps avant d'atteindre une concentration constante de l'ordre de $0,1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ($4,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Cette concentration est en accord avec la solubilité de $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ amorphe, indiquant ainsi un équilibre thermodynamique et non un mécanisme de dissolution oxydante. Le bilan massique total de l'uranium indique que celui-ci est principalement sorbé ou précipité sur les surfaces de TiO_2 ou sur la lame de fer (Figure V-16), avec un total relâché de $0,8 \mu\text{g}$. La vitesse d'altération est alors déterminée à $1,31 \cdot 10^{-7} \text{ mg}_U \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, soit $3,15 \cdot 10^{-7} \text{ mg}_{\text{MOX}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette vitesse d'altération apparente est inférieure à celles mesurées par Mélina Odorowski pour le MOx hétérogène ($1,05 \cdot 10^{-6} \text{ mg}_U \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ soit $1,67 \cdot 10^{-5} \text{ mg}_{\text{MOX}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) et pour UO_2 50 ans ($8,57 \cdot 10^{-7} \text{ mg}_U \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ soit $9,74 \cdot 10^{-7} \text{ mg}_{\text{UO}_2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), ce qui pourrait indiquer un rôle stabilisant du plutonium, lié à une diminution de la solubilité par rapport à UO_2 . Ce point est discuté plus loin (section V.B.2.c)(4)).

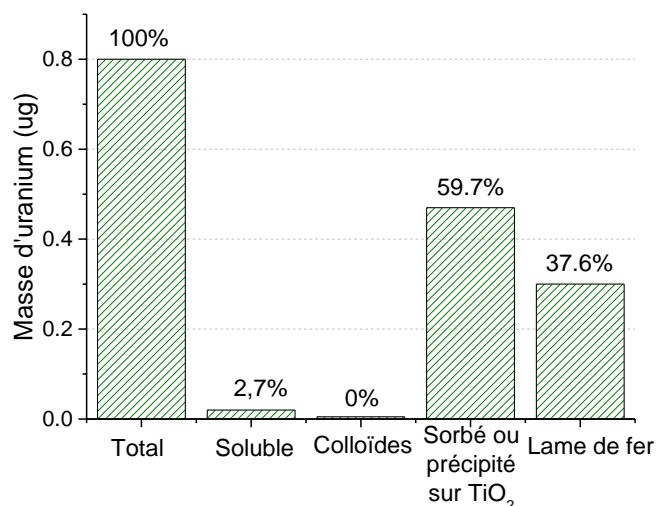


Figure V-16 : Répartition de l'uranium entre les fractions soluble, colloïdale, sorbée/précipitée sur les surfaces de TiO₂ ou sorbée/coprécipitée sur la lame de fer.

Le bilan massique du plutonium indique un relâchement total de $0,3 \pm 0,2 \mu\text{g}$, dont $0,3 \mu\text{g}$ sorbés sur les surfaces de TiO₂. Le plutonium en solution ou sur la lame de fer est en dessous de la limite de quantification. Cette quantité de plutonium relâchée est similaire à ce qui a été trouvé en eau du COx synthétique, indiquant vraisemblablement un contrôle par la solubilité d'une phase secondaire de plutonium, Pu(OH)₄ amorphe, comme discuté auparavant.

b) Caractérisations du solide

Des caractérisations de la surface des pastilles et des lames de fer ont pu être réalisées après l'expérience de lixiviation : imagerie MEB couplée à des analyses élémentaires (EDS/WDS) et spectroscopie Raman. Les résultats de ces analyses sont présentés ci-après, avec dans un premier temps les caractérisations d'une pastille de MOx homogène, suivi des caractérisations de la lame de fer.

(1) Caractérisation d'une pastille de MOx homogène

Les clichés obtenus par MEB (Figure V-17) ont permis la mise en évidence d'une précipitation massive à la surface des pastilles de combustible. Cette couche, d'une épaisseur estimée à $26 \mu\text{m}$, semble être composée d'ensemble de feuillets entrecroisés, ces feuillets étant eux-mêmes formés de billes. La surface ne semble pas entièrement recouverte par ce précipité, mais il est possible que les manipulations de la pastille aient entraîné l'ablation/l'arrachement partiel du dépôt.

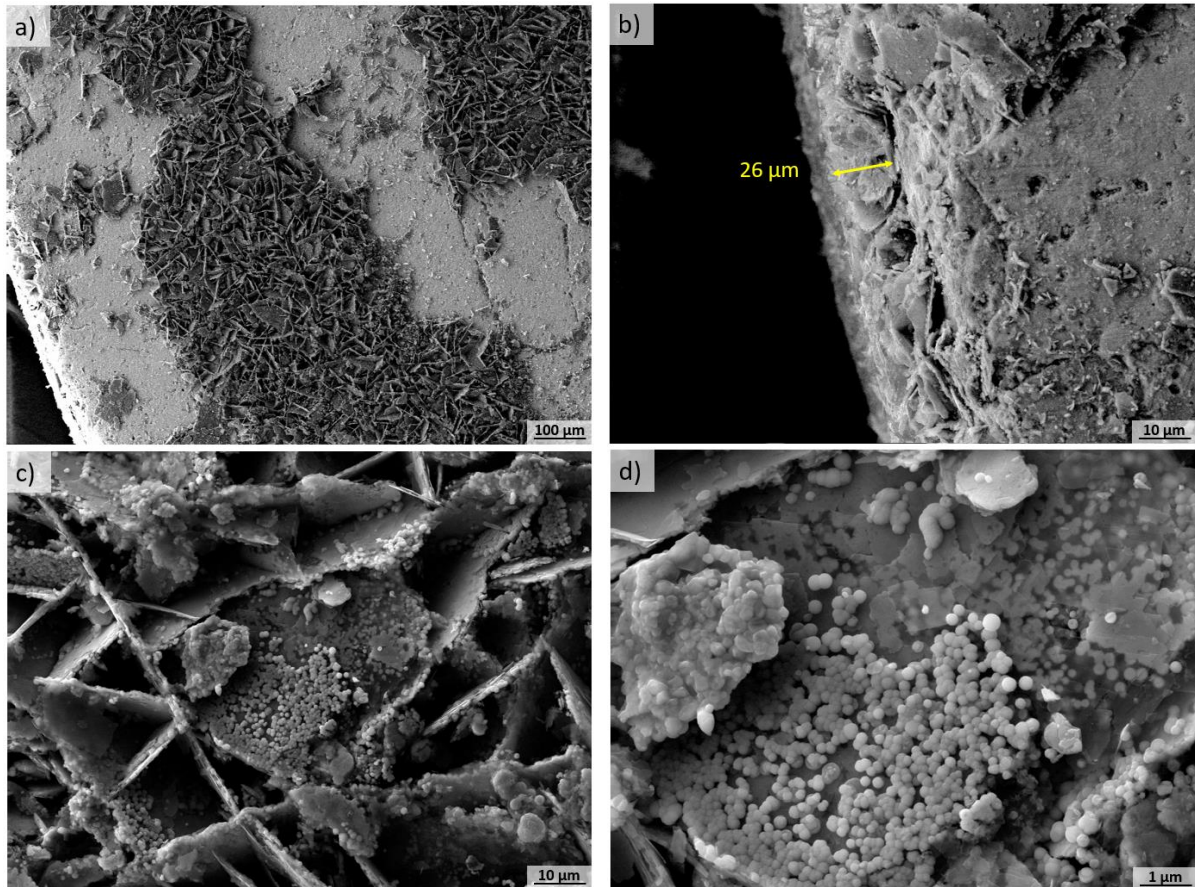


Figure V-17 : Observations MEB de la surface du MOx homogène après un an de lixiviation en eau du COx synthétique en présence de fer métal en atmosphère désaérée.

Les analyses élémentaires (Figure V-18) montrent que cette phase est principalement constituée de fer et de silicium (~3%). De l'uranium et du plutonium sont parfois également détectés lors des analyses élémentaires, ce qui peut être dû à une contribution de la matrice MOx sous-jacente, ou bien à des mécanismes de sorption/coprécipitation sur le fer [115].

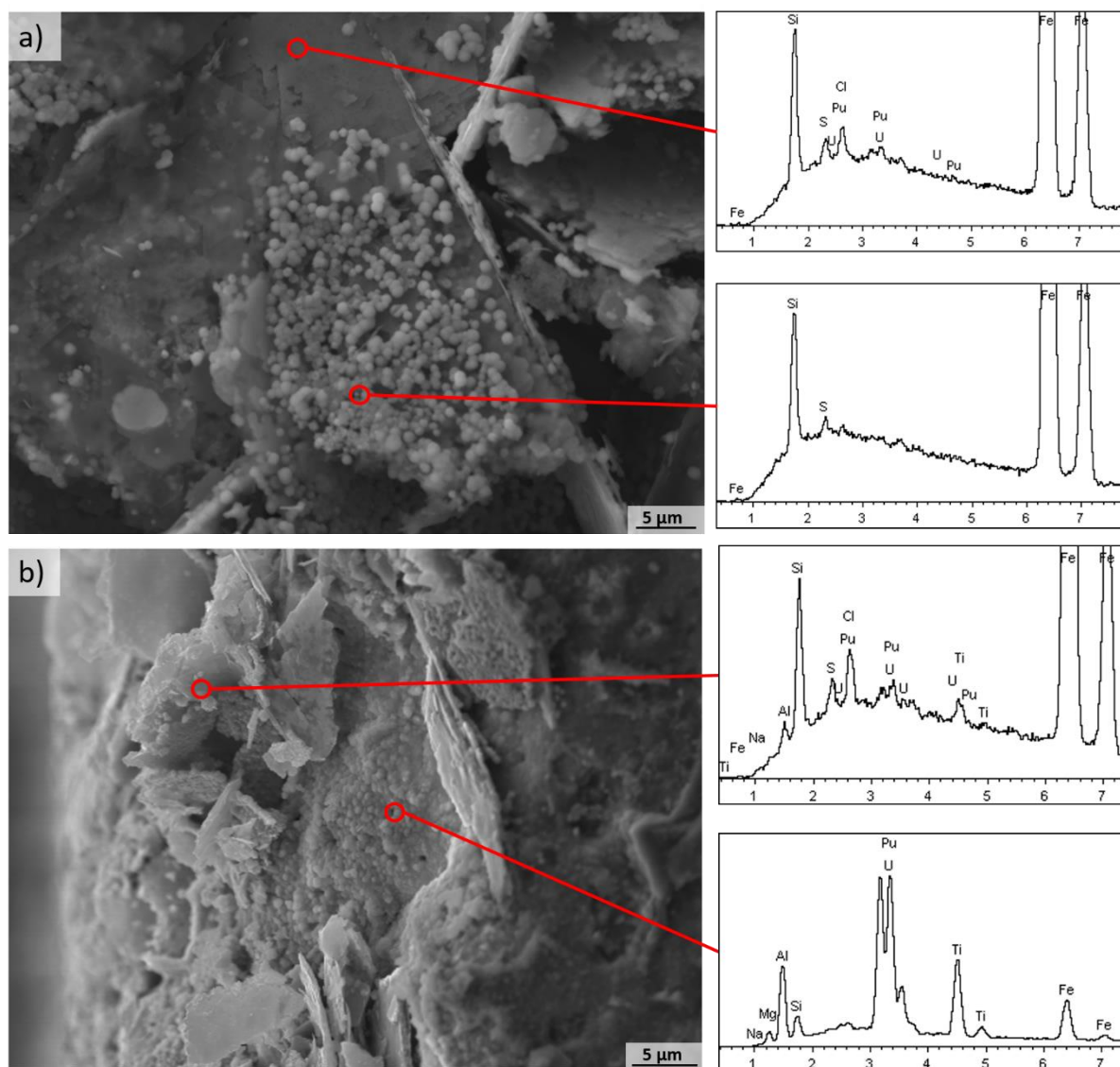


Figure V-18 : Observations MEB et spectre EDS obtenues sur la pastille de MOx homogène après un an de lixiviation en eau du COx synthétique en présence de fer métal en atmosphère désaérée.

Afin de déterminer la nature de la phase observée, des analyses par spectrométrie Raman ont également été menées. Afin de ne pas altérer la phase, les premiers spectres ont été acquis à faible puissance. Par la suite, une étude a été conduite afin de choisir la puissance de travail optimale, c'est-à-dire le maximum de puissance utilisable sans altérer l'échantillon. Plusieurs spectres ont donc été acquis en augmentant la puissance du faisceau. Les résultats de cette étude sont présentés Figure V-20.

A faible puissance (0,12 mW), le spectre obtenu correspond à celui de la magnétite ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$) (Figure V-19).

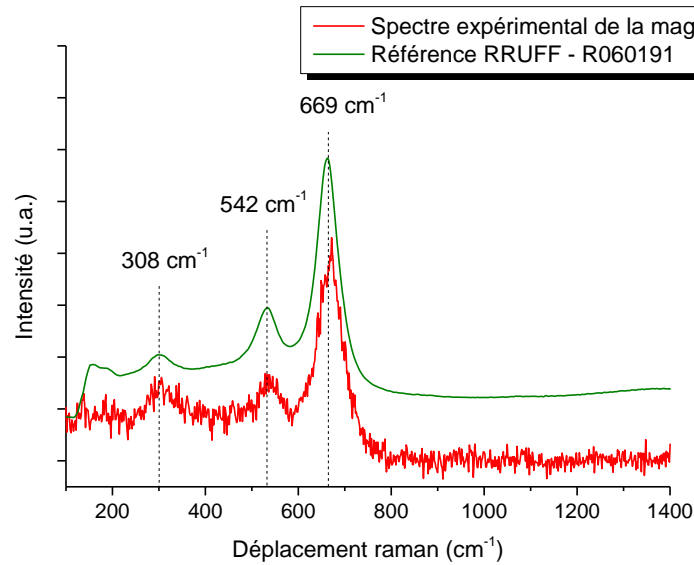


Figure V-19 : Spectre Raman de la magnétite obtenu expérimentalement (rouge) et référence RRUFF - R060191 (en vert).

Une évolution des spectres commence à être visible avec le filtre de densité D 1 (1,03 mW) indiquant ainsi un changement de phase. En augmentant encore la puissance, le spectre continue à évoluer vers un spectre ressemblant à celui de l'hématite. Cette transformation sous faisceau est en accord avec les observations de De Faria *et al.* [116]. Cependant, les bandes de notre hématite sont décalées vers de plus faibles nombres d'onde par rapport au spectre de référence de l'hématite, ce qui pourrait indiquer l'incorporation d'autres éléments dans la structure de l'hématite. De fait, il a été observé qu'un décalage pouvait apparaître avec l'incorporation d'uranium ou de silicium dans la structure de l'hématite ; ce qui est cohérent avec l'augmentation des longueurs de liaisons de l'hématite qui peut être observée lors de l'incorporation d'uranium [117,118].

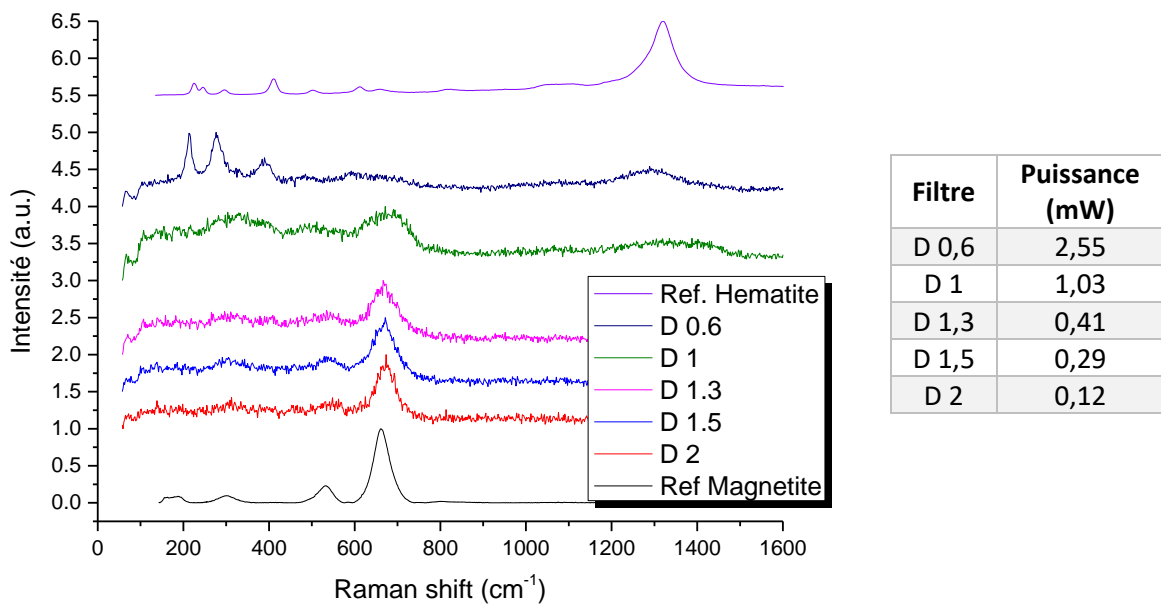


Figure V-20 : Evolution du spectre Raman de la magnétite en fonction de la puissance du laser. Spectre de référence de la magnétite issue de RRUFF - 060191, spectre de référence de l'hématite issue de RRUFF - 040024.

(2) Caractérisation de la lame de fer

Les clichés MEB de la surface de la lame de fer, présentés Figure V-21, mettent en évidence une forte précipitation de phases secondaires. Deux types de phases peuvent être observées : des aiguilles et des pelotes/feuilletés. Les analyses élémentaires montrent que les aiguilles sont principalement composées de calcium avec de faibles teneurs en strontium (Figure V-22). Ces résultats sont en accords avec la baisse des concentrations en calcium et strontium en solution discutée auparavant (Figure V-14). Les pelotes de feuilletés, quant à elles, sont principalement composées de fer.

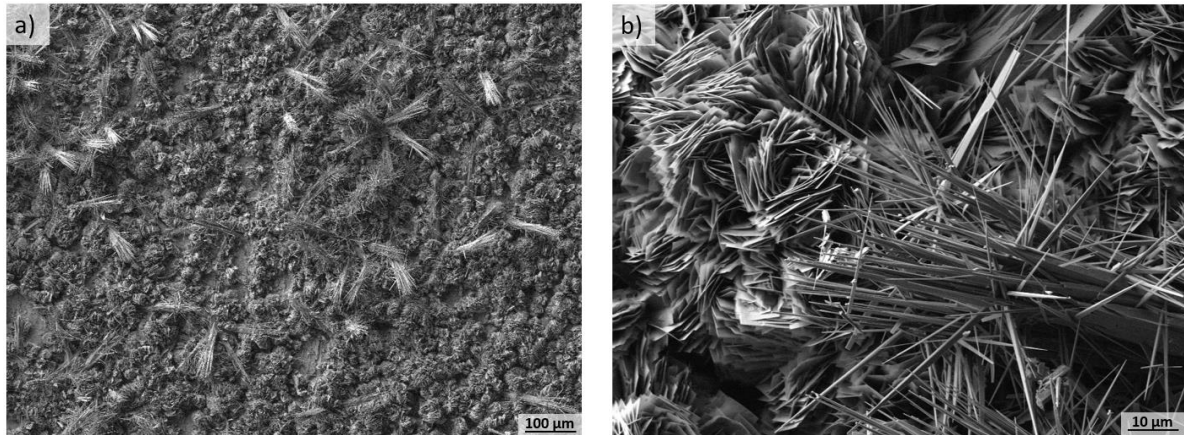


Figure V-21 : Observations MEB de la surface de la lame de fer après un an de lixiviation des pastilles de MOx homogène en eau du COx synthétique en atmosphère désaérée.

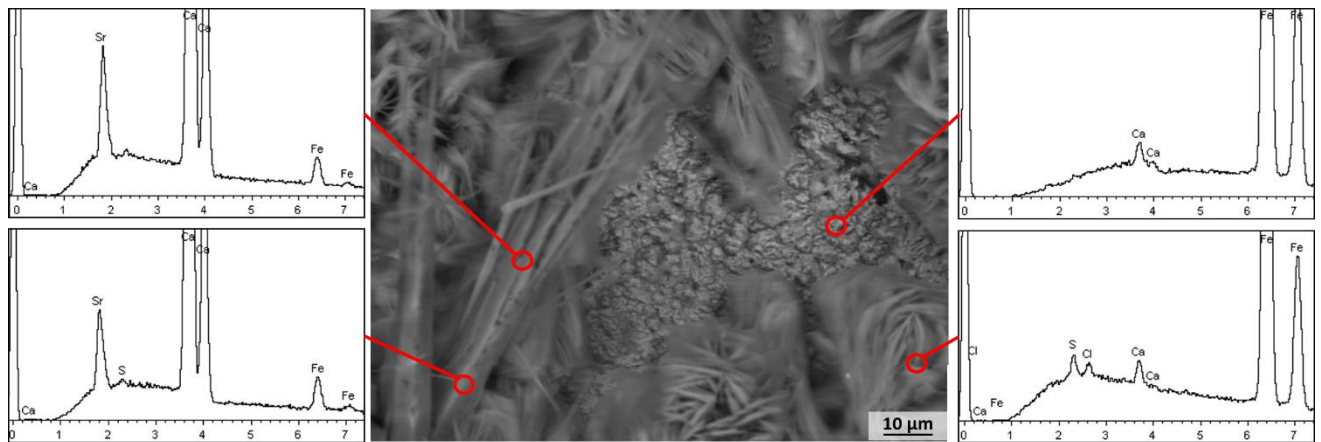


Figure V-22 : Observation MEB et spectres EDS obtenus sur la surface de la lame de fer après un an de lixiviation des pastilles de MOx homogène en eau du COx synthétique en atmosphère désaérée.

Afin d'identifier les phases observées, des analyses Raman ont été réalisées. La puissance a, dans un premier temps, été réglée à 0,29 mW afin de ne pas altérer les phases. Deux spectres différents ont été observés à la surface de la lame de fer : le spectre de la chukanovite et celui de l'aragonite (Figure V-23).

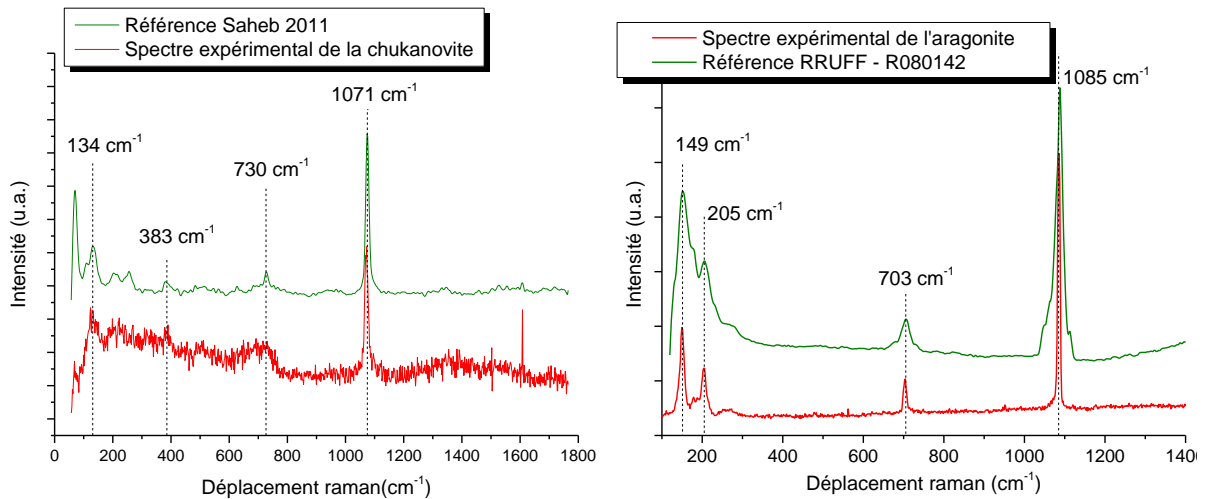


Figure V-23 : Spectres Raman de la chukanovite (gauche) et de l'Aragonite (droite). En rouge, les spectres obtenus expérimentalement, en vert les spectres de références ([119], RUFF - R080142).

De la même façon que pour la magnétite, un test de puissance a été réalisé afin de déterminer quelle puissance utiliser pour nos analyses sans dégrader le matériau. Les résultats de ce test sont présentés Figure V-24. Une évolution du spectre étant visible à D 1, soit 1,03 mW, les analyses ont été réalisées à D 1,3 soit 0,41 mW. Le spectre acquis à plus faible puissance correspond parfaitement à celui de la chukanovite, un carbonate de fer de formule $Fe_2(CO_3)(OH)_2$. Le spectre acquis à 1,03 mW semble être un mélange entre deux phases : l'hématite et la maghémite, ce qui est cohérent avec l'oxydation sous faisceau observée par Delphine Neff [88]. Une dernière évolution du spectre est visible à D 0,6 (2,55 mW), le spectre obtenu correspondant uniquement à l'hématite.

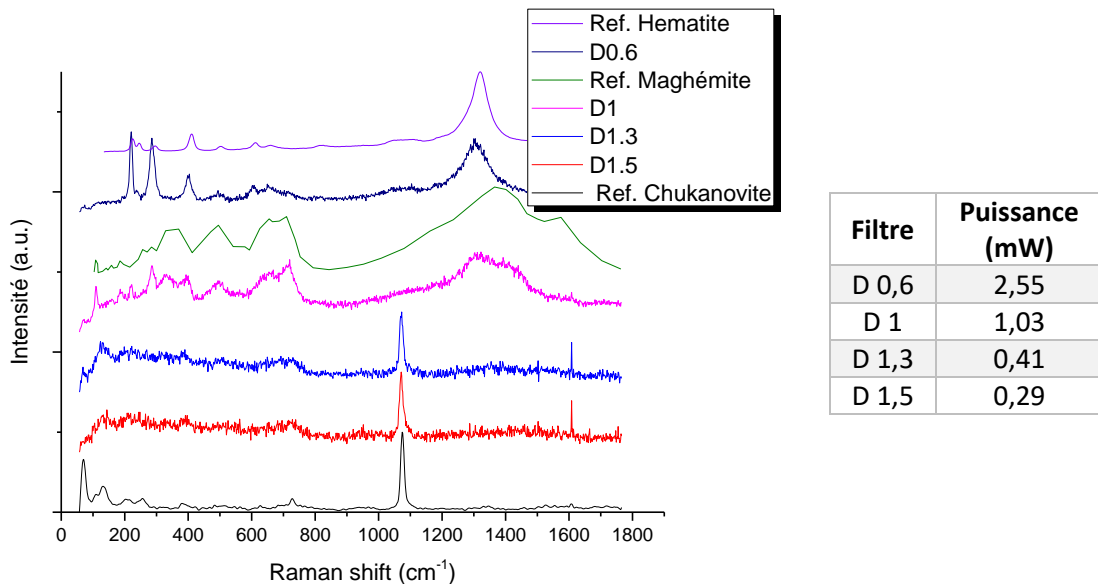


Figure V-24 : Evolution du spectre Raman de la chukanovite en fonction de la puissance du laser. Spectre référence de la chukanovite issu de Saheb et al. [119], spectre de référence de l'hématite issu de RRUFF – 040024, spectre référence de la maghémite issu de Sousa et al. [120].

L'aragonite $CaCO_3$ correspond aux aiguilles observées au MEB comme le montrent clairement les cartographies élémentaires présentées Figure V-25. Les pelotes de fer correspondent donc à la chukanovite, la morphologie observée étant semblable à celle observée ailleurs dans la littérature [121].

D'autres éléments sont également présents, notamment du soufre, du magnésium, du chlore et du silicium, qui peuvent favoriser la précipitation de l'aragonite et de la chukanovite par rapport à la calcite et la sidérite. Ce point sera discuté plus en détails dans la partie modélisation.

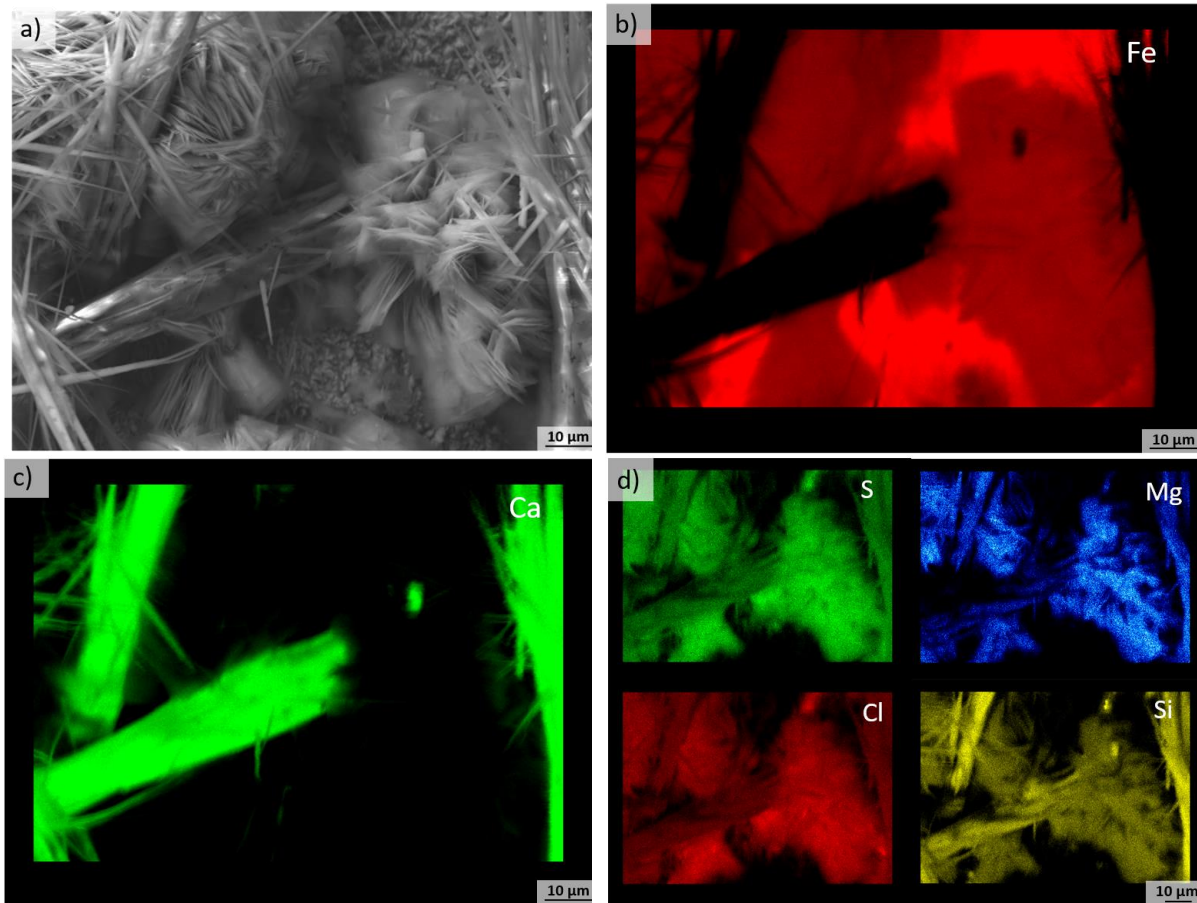


Figure V-25 : Observation MEB et cartographies élémentaires à la surface de la lame de fer après un an de lixiviation des pastilles de MOx homogène en eau synthétique du COx en atmosphère désaérée : a) Image MEB b) Fer c) Calcium d) Soufre, magnésium, chlore et silicium.

c) Modélisation et discussion

La modélisation du transport réactif des essais en eau du COx synthétique et en présence de fer a été mise en œuvre avec le code HYTEC à partir des équations et paramètres introduits au chapitre III :

- La constante de production de H_2O_2 , k^{prod} , est fixée à $1,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, correspondant à la production théorique du MOx homogène ;
- La constante cinétique d'oxydation du combustible correspond à la valeur à long terme du MOx homogène, soit $k_{ox}^{H_2O_2} = 8,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, définie dans la première partie de ce chapitre (lixiviation en eau carbonatée).

Quelques ajustements ont été apportés afin de correspondre à l'expérience en présence de fer :

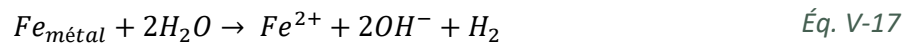
- La décomposition catalytique « augmentée » du peroxyde d'hydrogène à 99 % observée pour l'expérience en eau carbonatée ne peut pas être prouvée, il a donc été décidé de conserver une décomposition de 87,5 % (typique de celle observée pour une matrice UO_2 [65,77]), soit une constante de production radiolytique de $1,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Une étude de sensibilité sans décomposition est réalisée en complément ;

- La constante de dissolution réductrice du MOx homogène, k^{red} , est d'abord posée à 2.10^{-12} mol.m⁻².s⁻¹, valeur maximisante correspondant à UO₂ [82,83]. Elle sera ensuite ajustée (à la baisse) sur les données expérimentales de relâchement d'uranium ;
- La chimie de l'eau du COx synthétique est prise en compte dans son intégralité. Le pH initial est fixé à 8. Il est ensuite partiellement tamponné par le ciel gazeux à environ 3 bars d'un mélange Ar/CO₂ à 3000 ppm en fixant la pression partielle en CO₂ gazeux en tant que condition aux limites dans la partie haute du maillage ;
- La diffusion est explicitement simulée en géométrie cylindrique telle que décrite à la section III.D.

Ce modèle permet d'intégrer la notion de distance à l'aide d'un maillage 2D, et ainsi prendre en compte le phénomène de transport diffusif entre deux zones de contraste redox : la zone potentiellement oxydante de production de H₂O₂ à proximité des pastilles MOx et une zone potentiellement réductrice par production de Fe(II) autour de la lame de fer. Ces deux zones vont se rapprocher par diffusion et créer un front redox, comme le montre les résultats obtenus dans ce chapitre.

(1) Corrosion de la lame de fer et migration de Fe(II)

Le modèle prédit une légère augmentation du pH localement autour de la lame de fer (Figure V-26-b) suite à la corrosion anoxique du Fe métal par les molécules d'eau qui libèrent des ions OH⁻ :



Cette augmentation locale du pH induit dans le modèle la précipitation de deux phases carbonatées à la surface de la lame de fer : la sidérite (FeCO₃, Figure V-26-e) et la calcite (CaCO₃, Figure V-26-f), selon les réactions chimiques suivantes :



La Figure V-26 représente une partie des résultats du modèle après 400 jours, avec l'évolution du pH, du Eh, de la concentration de fer en solution et la précipitation de sidérite et de calcite.

La sidérite (produit de corrosion) et la calcite se forment directement sur la lame de fer en accord avec l'expérience. Ces deux minéraux ont été pris en compte dans le modèle pour des raisons de simplicité. Ce sont en fait la chukanovite (Fe₂(CO₃)(OH)₂) et l'aragonite (CaCO₃) qui ont été observées expérimentalement. On notera que les minéraux chukanovite et sidérite sont constitués de Fe²⁺, indiquant des conditions réductrices au niveau de la lame de fer.

L'aragonite est un polymorphe de la calcite et plusieurs études montrent que celle-ci est favorisée dans les environnements riches en magnésium [122–125], ce qui est le cas de l'eau du COx. Par ailleurs, il est intéressant de noter que l'aragonite tend à se transformer en calcite sous l'effet de la température [126], indiquant ainsi que l'aragonite est métastable en calcite. Ainsi, il est probable qu'à long terme, dans le stockage, la calcite soit présente au dépend de l'aragonite.

De la même manière, en étudiant la superposition des diagrammes de Pourbaix de la sidérite et de la chukanovite (Figure V-27) réalisée par Azoulay *et al.* [127,128], on peut voir que le domaine de stabilité de la chukanovite est entièrement inclus dans celui de la sidérite. Cela indique que la chukanovite est

métastable évoluant en sidérite et donc que, à long terme, la sidérite pourrait être un produit de corrosion du stockage. Par ailleurs, la chukanovite n'est pas présente dans la base de données thermodynamiques ThermoChimie, et son ajout dans la base de données induisait une instabilité numérique lors des calculs HYTEC.

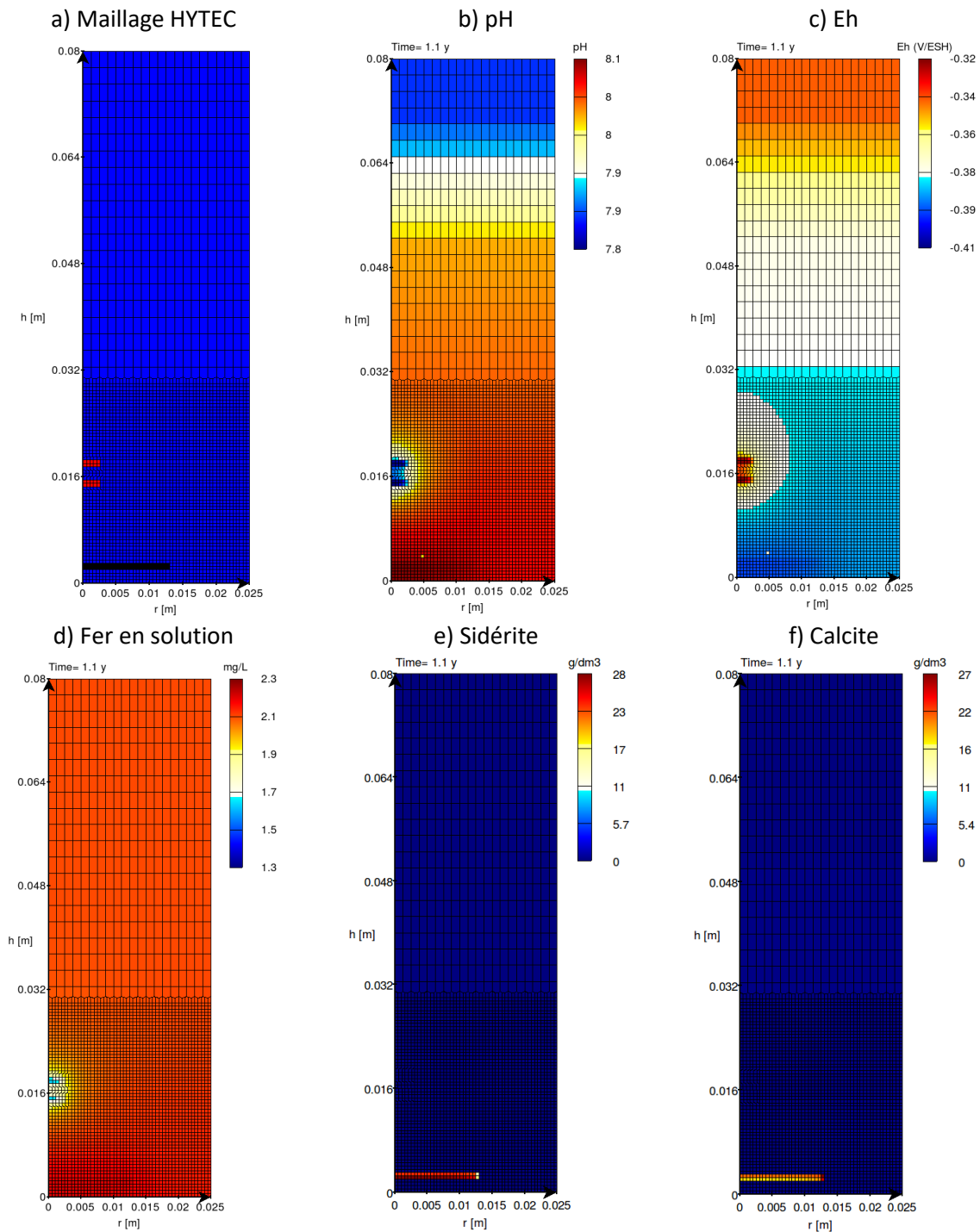


Figure V-26 : Modélisation HYTEC de l'altération du MOx homogène en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer métal à 400 jours en atmosphère désaérée. Le maillage HYTEC est redonné par souci de clarté, r et h étant le rayon et la hauteur du réacteur de lixiviation, respectivement.

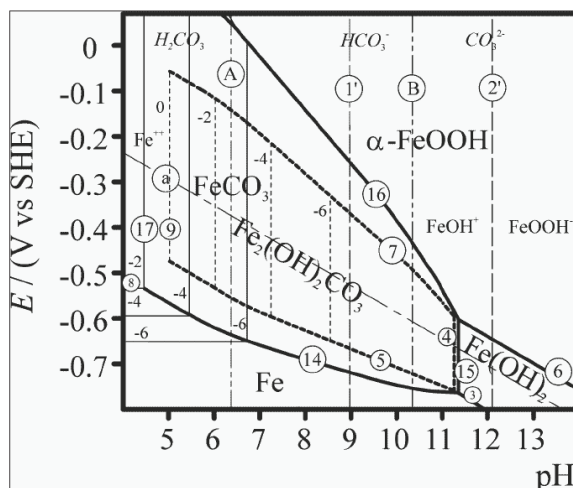


Figure V-27: Superposition des diagrammes potentiel/pH du système fer - eau - carbonate incluant la sidérite ou la chukanovite à 25°C avec une activité en ions carbonate de 0,1 [127]. Les équilibres engageants la chukanovite sont représentés en pointillés.

Un panache diffusif de Fe(II) en solution depuis la lame de fer est clairement visible à la Figure V-26-d. Le modèle prédit une concentration moyenne de 2,3 mg.L⁻¹ en équilibre avec la sidérite à un pH de 8. Expérimentalement, la concentration observée est supérieure d'un facteur 20, avec une valeur moyenne de 40 mg.L⁻¹.

Cette différence pourrait être due dans un premier temps à un équilibre avec la sidérite en lieu et place de la chukanovite. En effet, la chukanovite présente une limite de solubilité supérieure à la sidérite, la concentration de Fe²⁺ à l'équilibre thermodynamique serait donc sensiblement plus élevée avec la chukanovite qu'avec la sidérite.

Une seconde raison tient à l'existence d'une cinétique pour la précipitation de la sidérite à 20°C [129], tandis que le modèle HYTEC actuel considère une précipitation instantanée de ce minéral. Différentes cinétiques de précipitation de la sidérite sont rapportées dans la littérature [129].

Notons enfin que, dans le cadre d'une étude en eau de mer anoxique et riche en fer, Zhijian Jiang *et al.* [130] observent la formation d'un précurseur avant la précipitation de sidérite et/ou de chukanovite. Une large sursaturation par rapport à la sidérite est alors observée. Cette étape pourrait expliquer l'augmentation de la concentration du fer dans notre expérience, suivie dans un second temps (après 200 jours) de sa diminution, liée alors à la précipitation de sidérite/chukanovite.

L'objectif premier de la thèse n'étant pas la description fine de la corrosion du fer en eau du COx, une approche à l'équilibre thermodynamique a été conservée. Il n'en demeure pas moins qu'une prise en compte d'une cinétique serait une voie d'amélioration du modèle.

(2) Front redox Fe²⁺/H₂O₂

Le Fe²⁺ en solution réagit avec le H₂O₂ en solution produit par la radiolyse de l'eau selon l'équation :



En fonction des cinétiques de production de H₂O₂ et de corrosion du Fe, cette réaction se produit plus ou moins loin de la surface des pastilles, au niveau d'un front redox. Cette réaction en solution homogène est très rapide aux pH proches de 7 [131] et peut être simulée à l'équilibre thermodynamique.

Dans le modèle HYTEC de la section (1), le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ est totalement consommé par la réaction du Fe(II) dissous ; ce qui conduit à des conditions globalement réductrices, comme indiqué par le potentiel redox Eh (-0.3 à -0.4 V/SHE à pH 8) de la Figure V-26-c.

Si une constante cinétique de production radiolytique de H₂O₂ de de 1,1.10⁻⁸ mol.m⁻².s⁻¹ (sans dismutation) est considérée, le flux de fer dissous ne suffit plus à consommer tout H₂O₂. Le front redox Fe²⁺/H₂O₂ est alors déplacé bien au-delà des pastilles de MOx et une « bulle » oxydante s'établit autour de celles-ci (Figure V-28). Il est à noter que la quantité de H₂O₂ dans ce scénario sans dismutation pourrait quand même être éteinte si le modèle simulait la bonne valeur en Fe(II) dissous, soit 40 mg/L expérimental au lieu de 2,5 mg/L calculé.

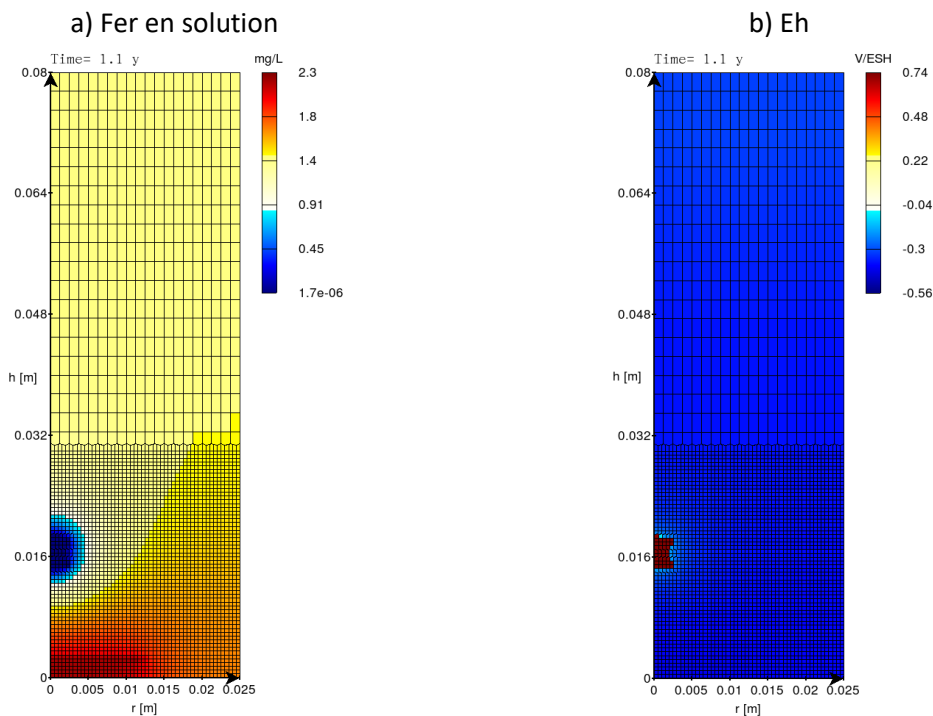
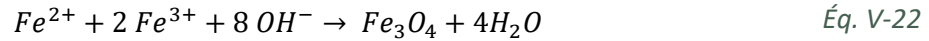


Figure V-28 : Modélisation HYTEC de l'altération du MOx homogène en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer métal à 400 jours en atmosphère désaérée avec une production radiolytique maximale sans dismutation de H₂O₂

(3) Effets de H₂O₂ et du pH sur la formation des phases de Fe³⁺

A pH 8, les ions Fe³⁺ sont très insolubles et précipitent à l'endroit où ils se forment, c'est à dire au niveau du front redox. La précipitation de magnétite (Fe²⁺Fe³⁺₂O₄) est prédite par le modèle au niveau des pastilles de MOx (Figure V-29) suivant la réaction chimique :



Dans le cadre de la thèse de M. Odorowski [20,31], la goethite était prédite par le modèle, selon la réaction :



La précipitation de magnétite à la place de la goethite ou de l'akaganéite telle qu'observée dans les expériences de la thèse de M. Odorowski peut s'expliquer par :

- Un environnement moins oxydant dans l'expérience de lixiviation du MOx homogène. En effet, la magnétite présente du fer aux degrés d'oxydation II et III, contrairement à l'akaganéite qui est composé de Fe³⁺. Cette hypothèse semble contre-intuitive, le MOx homogène présentant une activité alpha supérieure à celle des autres matériaux. Cependant, nous avons montré lors de l'expérience de lixiviation en eau carbonatée que H₂O₂ était fortement dismuté à la surface du MOx homogène et/ou d'une phase amorphe Pu(OH)₄ ;
- Un rôle important du pH. En effet, d'après les diagrammes de Pourbaix du fer (Figure V-30), la magnétite est stabilisée à plus haut pH, et la lixiviation du MOx homogène présentait un pH de 8,1, contre 7,3 pour les matériaux UO₂ et Mox MIMAS hétérogène. La différence de pH est vraisemblablement liée à la phase de démarrage de l'expérience avec la période d'inertage par bullage d'Ar/CO₂.

Afin de conclure quant au mécanisme expliquant cette différence plusieurs tests de sensibilité ont été réalisés avec HYTEC aux pH 7 et 8, correspondant aux valeurs des expériences réalisées, et pour deux cinétiques de production radiolytique à 1,1.10⁻⁹ et 1,1.10⁻⁸ mol.m⁻².s⁻¹, i.e. les productions radiolytiques du MOx homogène avec et sans dismutation. Les caractéristiques et résultats de ces modèles sont présentés dans le Tableau V-4 et en Figure V-29.

Tableau V-4 : Caractéristiques et résultats des différents tests de sensibilité HYTEC visant à étudier l'effet du pH et de la production radiolytique de H₂O₂ sur la précipitation des phases de fer.

Modèle n°	pH	Production de H ₂ O ₂ (k ^{prod} en mol.m ⁻² .s ⁻¹)	Sidérite	Goethite	Magnétite
1	8	1,1.10 ⁻⁹	Lame de fer	X	Pastilles MOx
2	7	1,1.10 ⁻⁹	Lame de fer	Pastilles MOx	X
3	7	1,1.10 ⁻⁸	Lame de fer	Pastilles MOx	X
4	8	1,1.10 ⁻⁸	Lame de fer	1 ^{ère} couronne autour des pastilles MOx	2 ^{nde} couronne autour des pastilles MOx

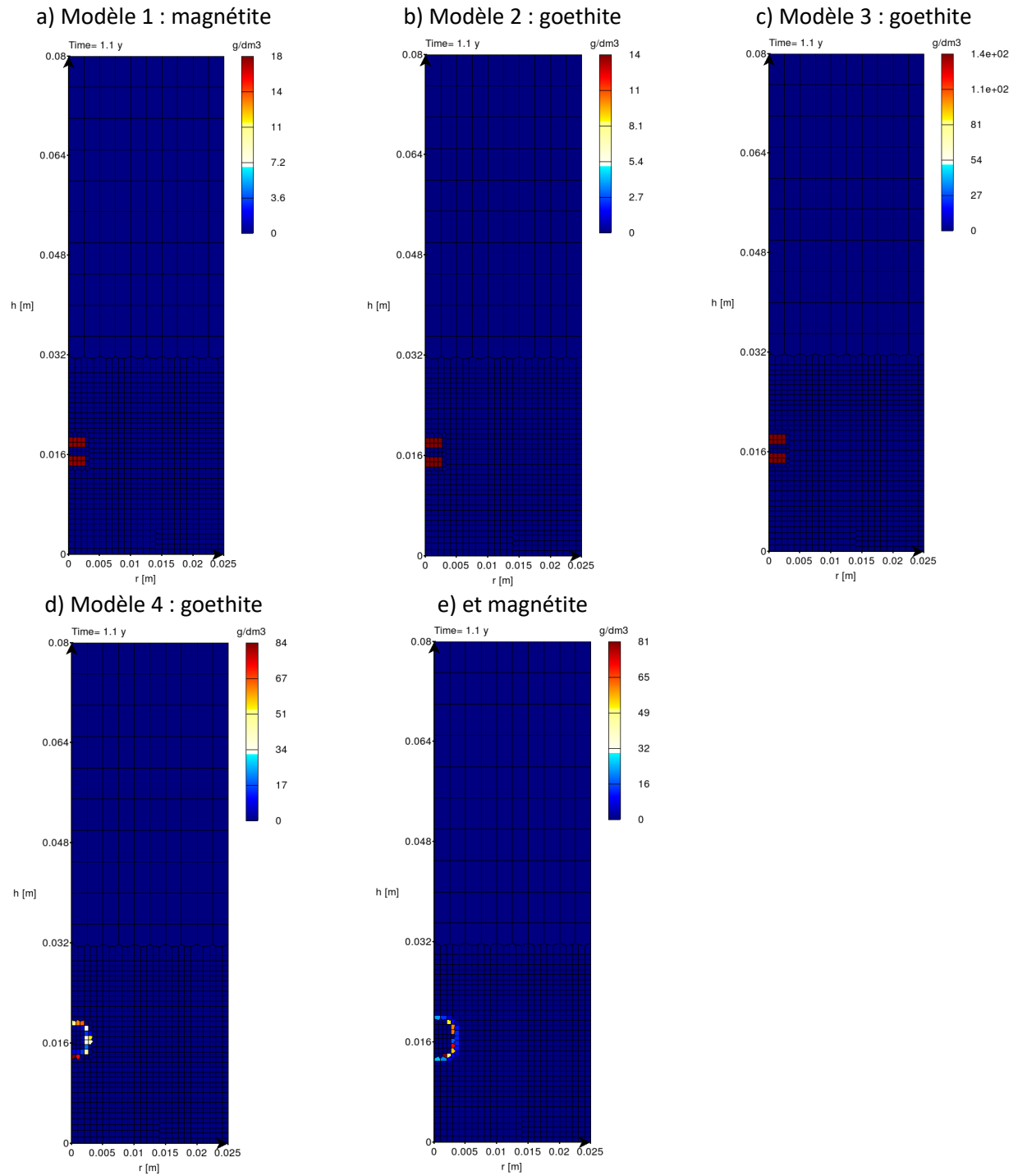


Figure V-29 : Précipitation de la magnétite et/ou de la goethite selon le pH et la production de H₂O₂ radiolytique selon les modèles décrits dans le Tableau V-4.

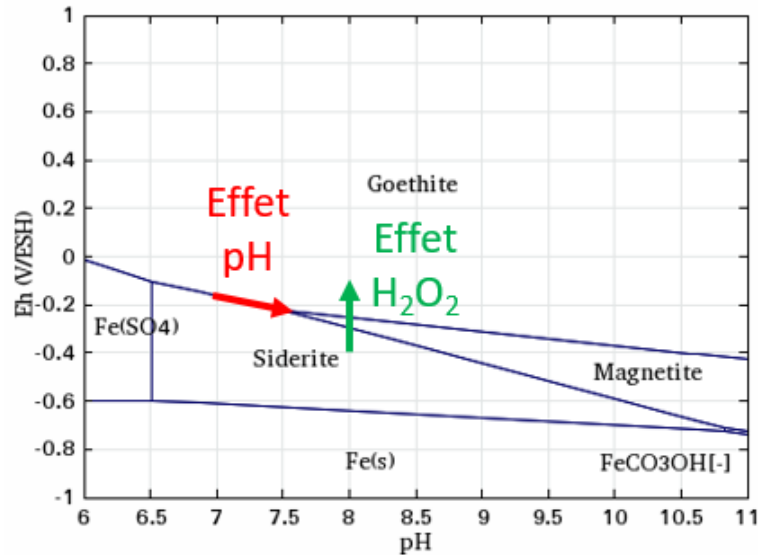


Figure V-30 : Diagramme de Pourbaix du fer pour une concentration totale en fer de $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ à 25°C en eau du COx tracé avec le logiciel CHESS et la base de données Thermochimie.

Les tests de sensibilités indiquent qu'à pH 7, c'est la goethite seule qui précipite, quelles que soient les cinétiques de production de H_2O_2 (Figure V-29-b et c). On notera qu'en augmentant la production de H_2O_2 d'un facteur 10, la quantité de goethite précipitée est également augmentée du même facteur.

A pH 8, le résultat est plus mitigé. En effet, si la magnétite peut maintenant précipiter, la production radiolytique joue également un rôle. Ainsi, à forte production de H_2O_2 , la goethite précipite en solution à proximité des pastilles, où la production de H_2O_2 est la plus forte (Figure V-29-d). Plus loin, la magnétite l'emporte (Figure V-29-e). La formation de colloïdes de Fe(III) a été observée par Odorowski [20] pour un combustible irradié et un fort champ radiolytique, notamment gamma. Cette forte production de H_2O_2 en l'absence totale de dismutation ne cadre pas avec les présents résultats expérimentaux.

(4) Cinétique de dissolution en milieu réducteur et relâchement de l'uranium

La modélisation en eau carbonatée a donné essentiellement accès à la cinétique de dissolution en conditions oxydantes, pas à la cinétique en conditions réductrices. Dans la modélisation, via l'outil HYTEC, des expériences en présence de fer, le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (Éq. V-24) est totalement consommé par réaction avec Fe(II) dissous ; ce qui conduit à des conditions globalement réductrices, comme indiqué par le potentiel redox Eh (-0.3 à -0.4 V/SHE à pH 8) de la Figure V-26-c. Pour rappel (cf. chapitre III), le dihydrogène n'est pas considéré comme une espèce électro-active dans le modèle. Les espèces réductrices du modèle sont Fe(II) et U(IV). La dissolution congruente de la matrice $U_{0.73}Pu_{0.27}O_2$ est dans ce cas uniquement sous cinétique réductrice et conduit à un relâchement en solution d'uranium et plutonium. L'uranium précipite en majeure partie sous la forme de $UO_2 \cdot 2H_2O$ directement sur les pastilles (cf. Figure V-32).

En se basant sur la cinétique de dissolution réductrice de UO_2 dopé alpha [31], soit $2 \cdot 10^{-12} \text{ mol}_U \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, la teneur locale en $UO_2 \cdot 2H_2O$ sur les pastilles est, selon le modèle, d'environ $0,045 \text{ g/dm}^3$ après 400 jours (Figure V-32- a). Le volume des deux pastilles est de $43,3 \text{ mm}^3$; ce qui donne une quantité de $1,9 \mu\text{g}$ de $UO_2 \cdot 2H_2O$ ou encore $1,5 \mu\text{g}$ d'uranium. La cinétique de dissolution déduite du bilan matière de la Figure V-16 ($0,8 \mu\text{g}$ d'uranium relâché) est de $8,5 \cdot 10^{-13} \text{ mol}_U \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Si cette valeur est retenue dans les calculs, HYTEC prédit une teneur de $0,019 \text{ g/dm}^3$ en $UO_2 \cdot 2H_2O$ après 400 jours ; c'est-à-dire une quantité totale en uranium relâchée de $0,8 \mu\text{g}$. Dans ce calcul de bilan (cf. le Tableau V-5), la quantité en solution calculée par HYTEC ($0,019 \mu\text{g}$, très proche de la valeur expérimentale de $0,023 \mu\text{g}$) a été négligée et le bilan d'uranium immobilisé est uniquement sous la forme de $UO_2 \cdot 2H_2O$ (la sorption sur la lame de fer et TiO_2 n'étant pas simulée).

Comme pour la dissolution oxydante, le plutonium de la matrice $U_{0.73}Pu_{0.27}O_2$ semble donc avoir un effet stabilisant vis-à-vis de la dissolution par comparaison à une structure strictement UO_2 . Dans le chapitre III, nous avons calculé le $\log(K_s)$ du MOx homogène à 5,987. Cette constante de formation est supérieure à la constante de formation de UO_2 (4,870). Ainsi, dans l'hypothèse d'une solution solide idéale, la phase $U_{0.73}Pu_{0.27}O_2$ est plus stable (moins soluble) qu' UO_2 , ce qui pourrait expliquer la différence de cinétique pour la dissolution thermodynamique. De la même façon, les constantes d'hydrolyse de l'uranium et du plutonium peuvent être comparées : le $\log\beta_{14}^\circ$, soit la constante de formation de $An(IV)(OH)_4$, est de 47,5 pour le plutonium contre 45,7 pour l'uranium [132], indiquant que l'uranium s'hydrolyse plus facilement que le plutonium.

Dans cette hypothèse, les relâchements en uranium et en plutonium devraient alors être congruents. Avec une quantité d'uranium relâché de $0,8 \pm 0,2 \mu\text{g}$ et une quantité de plutonium relâché de $0,3 \pm 0,2 \mu\text{g}$, la congruence semble respectée. Cependant, notons que l'incertitude est importante pour de si petites quantités (30% sur l'uranium et 80% sur le plutonium), ainsi il est difficile de conclure quant au caractère congruent de la dissolution.

La concentration en solution en U(IV) simulée en équilibre avec $UO_2 \cdot 2H_2O$ ($5 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$) est en bon accord avec les données expérimentales, comme le montre la Figure V-32. Expérimentalement, la concentration en uranium commence par diminuer avant de rejoindre la concentration prédite par le modèle.

Rappelons qu'en eau du COx, nous avons montré dans le chapitre III que les complexes ternaires Ca-UO₂-CO₃ peuvent être présents et ainsi fortement augmenter la solubilité de l'uranium. Ces complexes ont été pris en compte dans tous les calculs HYTEC. Cependant, le potentiel redox est suffisamment bas en présence de fer pour que l'uranium soit au degré d'oxydation IV, de tels complexes ne peuvent donc pas se former, expliquant ainsi la faible concentration en uranium.

Enfin, de nouveau, l'absence de prise en compte de la dismutation de H₂O₂ dans le modèle, conduit à des données simulées très surestimées (d'un facteur 1 000 au moins) par comparaison aux valeurs mesurées (Figure V-32 et Tableau V-5). Le relâchement d'uranium est, cette fois, contrôlé par une cinétique oxydante, en totale contradiction avec l'expérience. Le fait que U(VI) soit réduit par Fe(II) en solution dans le modèle est peu plausible car cette cinétique est lente.

Tableau V-5 : Bilan de l'uranium relâché par le MOx après 400 jours.

	U immobilisé	U soluble
Expérience	0,8 µg	0,023 µg
Modélisation Hytec		
$k^{\text{red}} = 2.10^{-12} \text{ mol}_U.m^{-2}.s^{-1}$	4,2 µg	0,019 µg
$k^{\text{red}} = 8,7.10^{-13} \text{ mol}_U.m^{-2}.s^{-1}$	0,8 µg	0,019µg

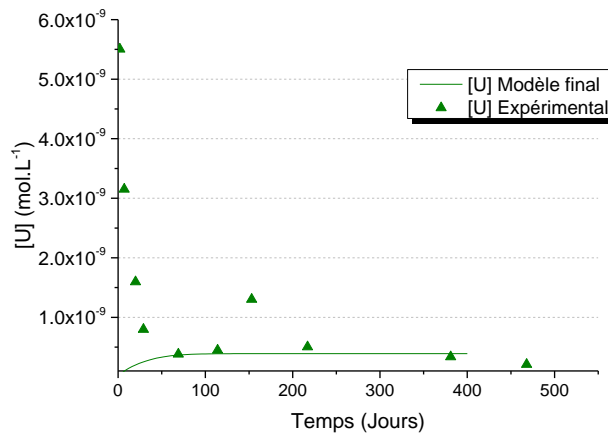


Figure V-31 : Comparaison des concentrations d'uranium en solution obtenues expérimentalement et par la modélisation HYTEC.

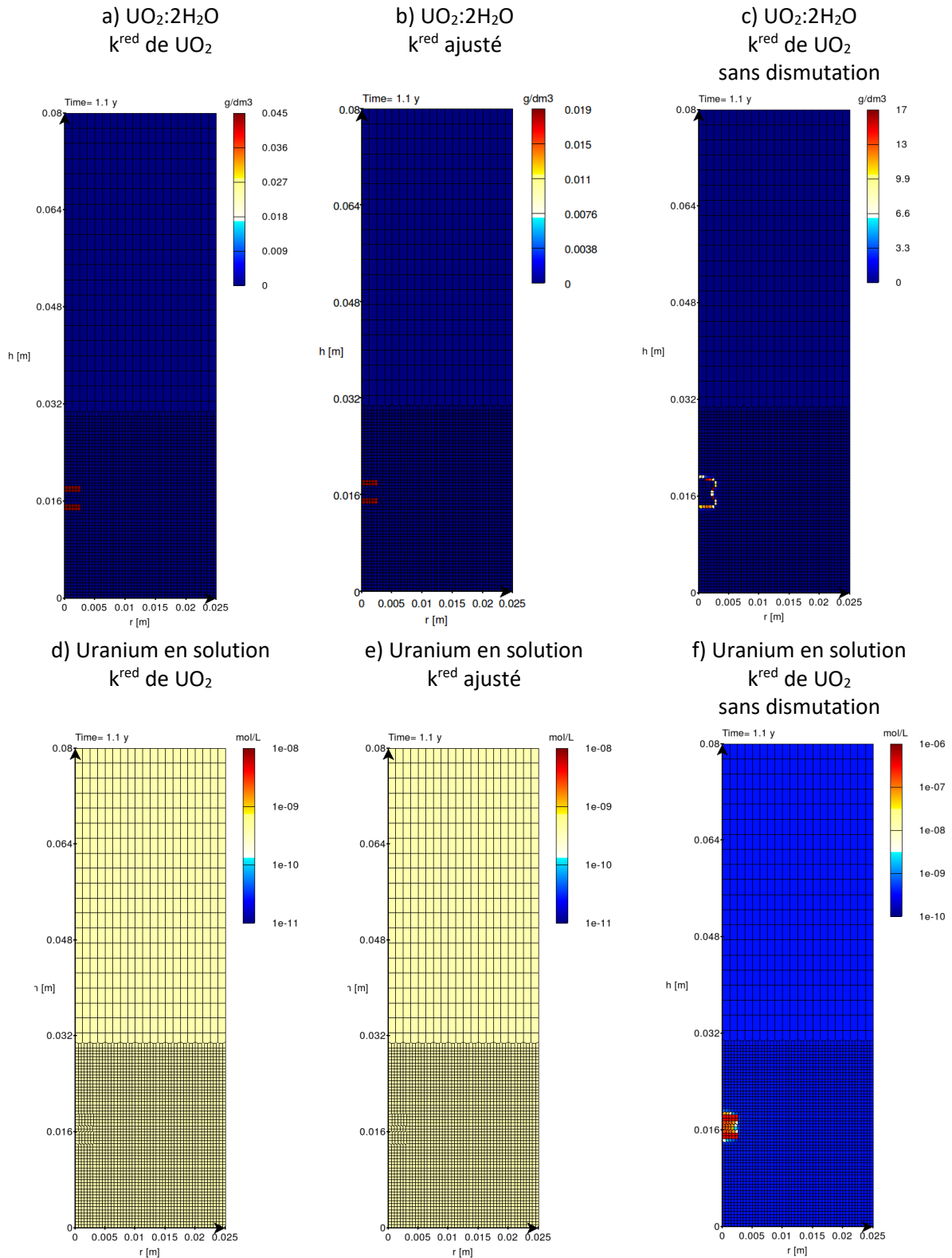


Figure V-32 : Modélisation HYTEC de l'altération du MOx homogène en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer à 400 jours en atmosphère désaérée: étude de sensibilité sur la constante cinétique de dissolution de la matrice en milieu réducteur et sur la constante de dismutation de H₂O₂.

(5) Influence de l'état redox du Pu sur son relâchement en solution

Les résultats obtenus lors des expériences de lixiviation de combustible MOx en présence de fer n'ont pas mis en évidence de relâchements significatifs du plutonium : sa concentration dissoute reste inférieure à 10^{-9} mol.L⁻¹, et le peu de plutonium retrouvé est sorbé sur les surfaces de TiO₂. Les modèles développés précédemment avec HYTEC et la base de données ThermoChimie indiquent, quant à eux, une augmentation de la concentration de plutonium au cours du temps, jusqu'à 10^{-8} mol.L⁻¹ après un an. En effet, dans des conditions réductrices, le plutonium +IV peut être réduit à son degré d'oxydation III ; la solubilité du plutonium III étant supérieure. Si le modèle simule bien ce mécanisme de dissolution réductrice, nos données expérimentales ne semblent pas indiquer que celui-ci ait eu lieu.

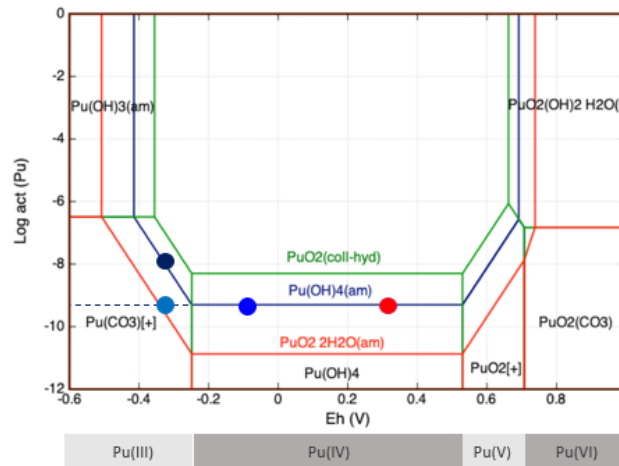


Figure V-33 : Diagramme de solubilité du plutonium dans l'eau du COx synthétique à pH 8 tracé avec CHESSE et la base de données ThermoChimie. Le point rouge représente la concentration du plutonium dans l'expérience en eau du COx sans fer. Les points bleus représentent la concentration du plutonium dans l'expérience en eau du COx en présence de fer avec le Eh expérimentale de -0,1 V, avec le Eh calculé de -0,3 V, et avec le Eh calculé de -0,3 V en bloquant la réduction du plutonium IV en plutonium III.

Plusieurs hypothèses pourraient expliquer cette différence entre l'expérience et la modélisation :

- L'environnement expérimental ne serait pas assez réducteur. En effet, le modèle considère des conditions parfaites ce qui n'est jamais réellement le cas expérimentalement (trace d'O₂, etc...). Le Pu(IV) ne serait donc pas réduit et la concentration observée serait due à un équilibre avec une couche de Pu(OH)₄ amorphe ;
- La base de données thermodynamiques sous-estimerait la solubilité de Pu(OH)₃ solide. La constante thermodynamique de formation de la base de données ThermoChimie indique un logK de $-15,8 \pm 1,5$. Cette relativement forte incertitude peut être à l'origine de la différence observée, avec la précipitation ou non de Pu(OH)₃ contrôlant ainsi la concentration du Pu. Récemment, il a été montré que logK (Pu(OH)₃) pouvait être réévalué de -15,8 à -14,7 [49].

Le Tableau V-6 détaille les paramètres des tests de sensibilité qui ont été faits afin d'estimer l'effet de cette constante thermodynamique de Pu(OH)₃(s) sur la concentration en solution du Pu, dont l'un en empêchant la réduction du Pu +IV en Pu +III. La Figure V-34 présente les résultats des modèles 1, 4 et 5.

Tableau V-6 : Calculs HYTEC de la concentration en solution en fonction de la constante de formation de $\text{Pu}(\text{OH})_3$ d'une part, et de l'inhibition de la réduction de $\text{Pu}(\text{IV})$ en $\text{Pu}(\text{III})$ d'autre part.

Modèle n°	Log K $\text{Pu}(\text{OH})_3$	[Pu]	Précipitation du Pu
1	-15,8	$4 \cdot 10^{-8}$	X
2	-14,7	$4 \cdot 10^{-8}$	X
3	-13,7	$\sim 6 \cdot 10^{-9}$	$\text{Pu}(\text{OH})_3$ sur la lame de fer
4	-12,7	$\sim 7 \cdot 10^{-10}$	$\text{Pu}(\text{OH})_3$ sur la pastille MOx
5	X Pu III bloqué	$5 \cdot 10^{-10}$	$\text{Pu}(\text{OH})_{4\text{am}}$ sur la pastille MOx

En Figure V-34-a, on peut observer que les concentrations du Pu calculées avec les logK issus de la littérature (-15,8 et -14,7 [49]) sont deux ordres de grandeurs supérieures à ce qui est observé ($4 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$, contre $5 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$ expérimentalement). Cela s'explique par l'absence de précipitation de $\text{Pu}(\text{OH})_3$ comme représentée Figure V-34-d.

Pour un logK de -13,7, la précipitation du $\text{Pu}(\text{OH})_3$ est prédite sur la lame de fer, cette dernière impliquant localement un potentiel redox légèrement plus bas et facilitant ainsi la précipitation. Expérimentalement, le plutonium n'a pas été détecté sur la lame de fer, mais ce processus ne peut être écarté, la limite de détection du plutonium étant élevée dans la rince acide de la lame de fer en raison de la très forte teneur en fer.

Finalement, un logK de -12,7 est nécessaire pour que $\text{Pu}(\text{OH})_3$ puisse précipiter sur la pastille (Figure V-34-b), soit 2 à 3 unités supérieures aux valeurs de la littérature ; ce qui semble donc non réaliste.

L'hypothèse d'un milieu expérimental insuffisamment réducteur pour réduire $\text{Pu}(\text{IV})$ en $\text{Pu}(\text{III})$ est privilégiée pour expliquer la différence entre l'expérience et la modélisation (modèle 5). Dans ce dernier scénario, c'est la forme $\text{Pu}(\text{OH})_4$ amorphe (Figure V-34-f) qui contrôlerait la concentration de plutonium (Figure V-34-c), comme pour les expériences en eau carbonatée et en eau du COx synthétique. Dans ce cas, comme le montre la Figure V-35, la concentration calculée du plutonium est proche de la limite de quantification.

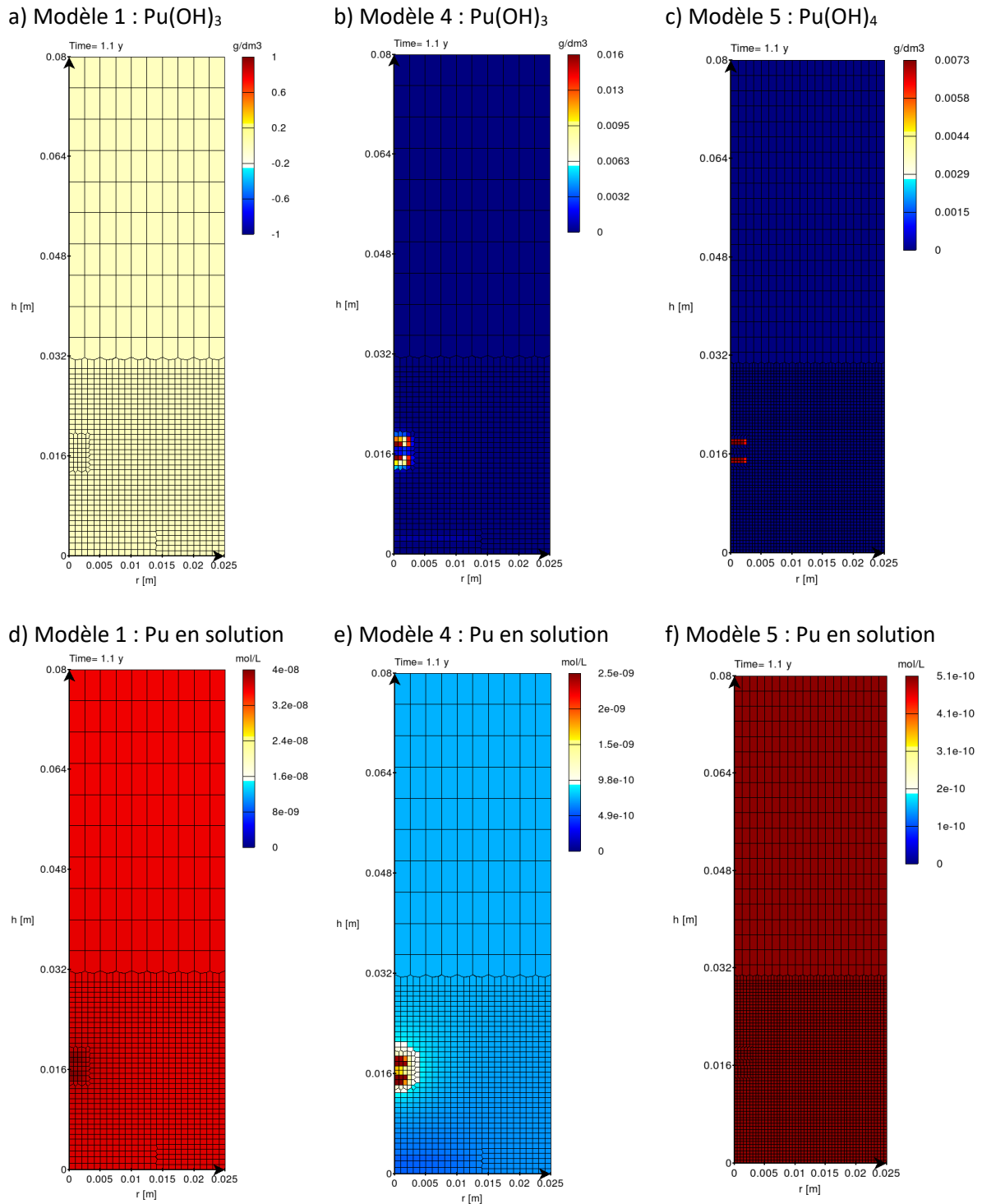


Figure V-34 : Modélisation HYTEC de l'altération du MOx homogène en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer métal à 400 jours en atmosphère désaérée : étude de sensibilité sur la solubilité de $\text{Pu}(\text{OH})_3$.

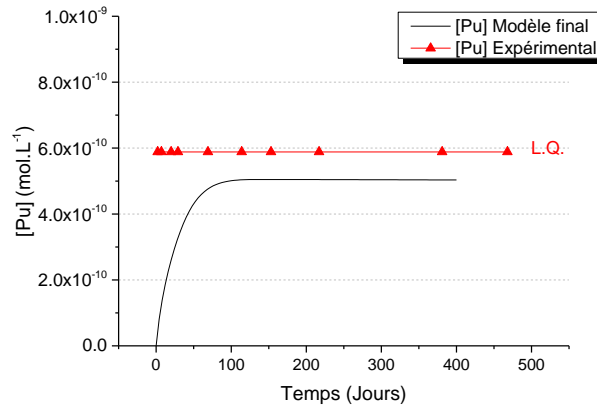


Figure V-35 : Comparaison des concentrations du plutonium en solution obtenues expérimentalement et par la modélisation HYTEC (L.Q. = Limite de Quantification).

d) Conclusions sur l'effet du fer sur l'altération du MOx homogène

Cette expérience a permis l'étude de l'effet du fer sur l'altération du MOx homogène et donc sur les amas enrichis en plutonium présents dans le MOx MIMAS. Les résultats mettent en évidence une similarité de comportement entre notre matrice fortement enrichie en plutonium et les pastilles d'UO₂ ou de MOx MIMAS altérées lors de la thèse de Mélina Odorowski. En effet, la dissolution oxydante d'UO₂ est inhibée par la présence de fer et une précipitation massive de fer est observée à la surface des pastilles de combustible. Cela s'explique par la réaction de réduction de H₂O₂ par le Fe²⁺ en solution et la précipitation de phases contenant du Fe³⁺.

Toutefois, les phases précipitées sont différentes entre les deux études. Ainsi, la magnétite (Fe²⁺Fe³⁺O₄) a été observée dans notre cas alors que la goéthite (Fe³⁺OOH) était observée par Mélina Odorowski. Cette différence s'explique à la fois par un effet du pH, les expériences de cette thèse étant réalisées à pH 8 contre pH 7 pour la thèse précédente, et par une faible production de H₂O₂ due à une dismutation accrue à la surface du MOx homogène. La Figure V-36 représente les mécanismes couplés intervenants lors de l'expérience en présence de fer.

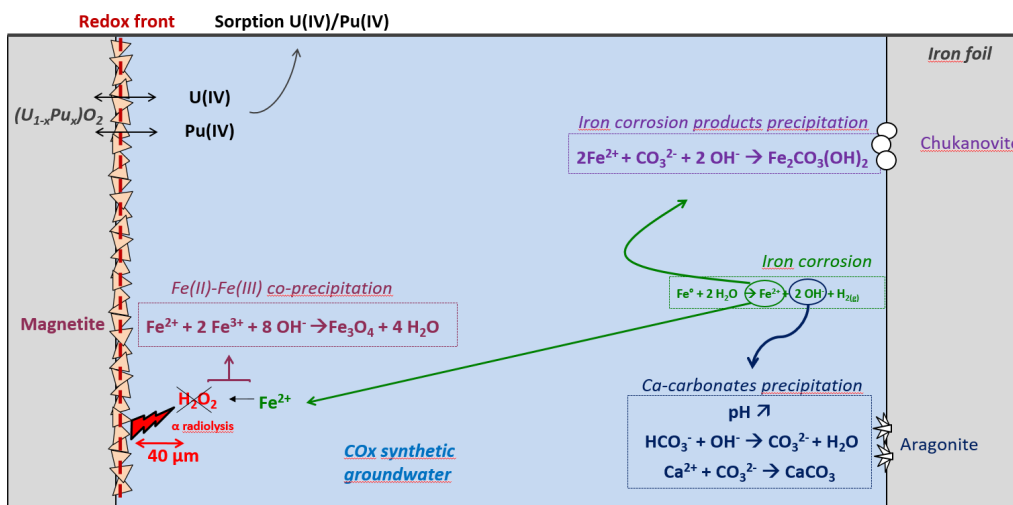


Figure V-36 : Schéma présentant les mécanismes couplés de dissolution du MOx homogène en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer métal.

Par ailleurs, l'expérience a permis la détermination d'une constante de dissolution en milieu réducteur de la matrice $U_{1-x}Pu_xO_2$ de $8,5 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, contre $2 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour UO_2 , ce qui confirme un effet stabilisant du plutonium sur la dissolution de la matrice à l'équilibre thermodynamique.

Finalement, il est important de noter que le processus de dissolution réductrice du plutonium n'a pas été observé dans notre expérience. Cependant, il n'est aujourd'hui pas possible d'exclure ce mécanisme dans le cadre du stockage géologique profond où les conditions seront différentes avec, notamment, un potentiel redox inférieur à celui obtenu dans nos expériences (-200 mV/SHE [6]).

C. Conclusion sur l'altération des amas enrichis en Pu

L'objectif de ce chapitre était l'étude expérimentale et par la modélisation de la lixiviation du MOx homogène $U_{0,73}Pu_{0,27}O_2$ en atmosphère désaérée dans trois environnements de complexité croissante : en eau carbonatée, en eau du COx synthétique et en eau du COx synthétique en présence de fer métal. L'étude de ce matériau modèle vise à terme à caractériser et modéliser le comportement de l'altération des amas enrichis en plutonium présents dans le MOx MIMAS utilisé dans les réacteurs français.

L'expérience en eau carbonatée a permis la mise en évidence d'un effet du plutonium sur la dissolution oxydante. En effet, la présence du plutonium semble impliquer à la fois une diminution de la cinétique d'oxydation de la matrice et une augmentation de la dismutation de H_2O_2 à la surface du combustible. Par ailleurs, la teneur en plutonium observée à la surface est plus importante qu'initialement. La dissolution de 192 μg d'uranium et de seulement 2 μg de plutonium permet d'expliquer ce changement de composition de la surface, cependant la question du mécanisme mis en jeu n'est aujourd'hui pas encore élucidée. La concentration de plutonium en solution étant constante, l'hypothèse principale consiste en la formation d'une couche de $Pu(OH)_4$ amorphe.

Les données expérimentales ont également permis la détermination d'un jeu de constantes cinétiques (production radiolytique et dismutation de H_2O_2 , dissolution oxydante de la matrice). Ces constantes ont également servi au modèle en eau du COx synthétique en présence de fer métal et serviront à long terme à la modélisation du MOx MIMAS, hétérogène.

Les expériences en eau du COx synthétique et en eau du COx synthétique en présence de fer métal montrent un effet similaire de l'environnement sur l'altération des MOx hétérogène et MOx homogène, comme présenté Figure V-37.

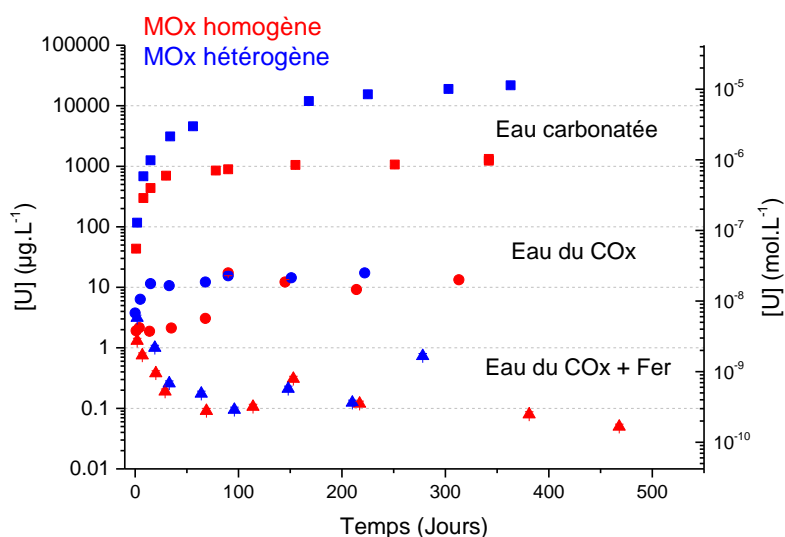


Figure V-37 : Comparaison des concentrations d'uranium lors des altérations du MOx homogène et du MOx hétérogène dans trois environnements différents en atmosphère désaérée : eau carbonatée, eau du COx synthétique et eau du COx synthétique + fer métal.

En eau du COx synthétique, le relâchement d'uranium est diminué de 2 à 3 ordres de grandeurs par rapport à l'eau carbonatée. Aucune phase secondaire d'uranium et/ou plutonium n'a été mise en évidence par les analyses de surface des pastilles de MOx lixiviées. Selon la littérature, l'inhibition de la dissolution serait due à l'adsorption de silicium et/ou de calcium sur UO_2 , bloquant ainsi l'étape d'oxydation de U^{+IV} vers U^{+V} . La vitesse de dissolution est alors proche de la cinétique de dissolution de UO_2 en milieu réducteur. Une fois en solution, l'uranium peut s'oxyder, expliquant que la concentration soit supérieure à la limite de solubilité de $UO_2:2H_2O$.

Pour le fer, l'inhibition est liée à la réduction de H_2O_2 par Fe^{2+} dissous (produit de la corrosion anoxique du fer métal), comme observé par Mélina Odorowski. La précipitation de magnétite est consécutive à l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} . La formation de goethite ou de magnétite selon ce processus dépendrait du pH en solution. Une estimation de la constante cinétique de dissolution réductrice du MOx homogène a été obtenue. Il est important de noter que la dissolution réductrice du plutonium n'a pas pu être observée expérimentalement, la concentration du Pu étant inférieure à la limite de détection en présence de fer.

Finalement, cette étude montre que les mécanismes d'altérations de la matrice du combustible UOx peuvent être transposés aux combustibles MOx. Ceux-ci pourraient même s'avérer plus stables que les UOx face au mécanisme de dissolution oxydante par la présence du plutonium. Toutefois, le rôle de la dissolution réductrice du plutonium dans le stockage reste à élucider dans le contexte du stockage géologique profond des combustibles MOx.

VI. Conclusions et perspectives

Cette thèse visait à étudier l'influence des conditions environnementales, attendues en situation de stockage géologique, sur l'altération de la matrice ($U_{1-x}Pu_xO_2$) des combustibles UOx et MOx.

Pour ce faire deux types de matériaux modèles, principalement émetteurs radioactifs alpha, ont été utilisés : des pastilles de UO_2 faiblement dopées en plutonium (0.22 % mass.) et des pastilles de combustible MOx, homogènes à l'échelle du micron, avec une teneur en plutonium significative (24% mass.). L'activité alpha des échantillons, qui prédominera sur le long terme en situation de stockage géologique pour un combustible irradié, a permis d'étudier la dissolution de la matrice en fonction de la teneur en plutonium, du champ d'irradiation et des conditions environnementales.

Concernant les conditions environnementales, l'influence de divers milieux a été étudiée avec une démarche de complexification progressive : l'eau carbonatée, l'eau synthétique du Cox et l'eau synthétique du Cox en présence de matériaux d'environnement (produits de corrosion métalliques ou argilite). Cette démarche expérimentale couplée à une modélisation géochimique de type chimie/transport a été initiée dans des travaux de thèses précédents et s'est poursuivie dans ce travail autour de **deux axes principaux** :

- L'altération de pastilles de UO_2 faiblement dopées en plutonium en présence d'argilite du Callovo-Oxfordien (COx) ;
- Et l'altération de pastilles de combustible MOx homogène dans trois milieux d'études : l'eau carbonatée, l'eau synthétique du Cox et l'eau synthétique du Cox en présence de produits de corrosion métalliques.

A. Etudes sur UO_2 dopé à faible teneur en plutonium en présence d'argilite

Pour la première fois ces études ont permis d'évaluer l'influence de l'argilite sur la dissolution de la matrice UO_2 en fonction de l'activité alpha des échantillons.

Pour ce faire des protocoles expérimentaux spécifiques ont tout d'abord été développés avec succès afin :

- d'une part, d'étudier l'évolution de la chimie de l'eau (évolution des concentrations, des paramètres physicochimiques (pH et Eh), stabilité des principales espèces oxydantes produites par radiolyse de l'eau) en présence de la roche argileuse ;
- d'autre part, de réaliser des bilans massiques en uranium afin de différencier les parts respectives de l'uranium présent naturellement dans la roche et en provenance des pastilles de combustible. Un soin tout particulier a été apporté pour dissocier ces contributions en réalisant des attaques acides progressives et maîtrisées de disques d'argilite.

Une fois ces protocoles établis, des expériences de lixiviation de longue durée ont été réalisées en présence des pastilles de UO_2 faiblement dopées en plutonium. Deux lots de pastilles ont été sélectionnés : le premier (UO_2 50 ans) avec une activité alpha significative correspondant à celle d'un combustible du type $UOx47$ après 50 ans de décroissance radioactive et le second (UO_2 10 000 ans) avec une activité plus faible correspondant à 10 000 ans de décroissance.

Ces études ont permis de montrer la bonne stabilité de l'eau synthétique du Cox en présence de la roche mais également la plus grande réactivité du système : eau synthétique du Cox + argilite vis-à-vis de la consommation d'espèces oxydantes comme H₂O₂. On a pu observer une importante variation de la cinétique de dismutation de H₂O₂ en fonction du milieu, variant de 3,4.10⁻⁷ mol.h⁻¹ en présence d'argilite à 5,1.10⁻⁹ mol.h⁻¹ en eau pure. La présence d'espèces électroactives comme le fer, la matière organique et les propriétés de catalyse de la roche sont très certainement responsables de cette consommation prononcée de H₂O₂ par rapport à l'eau pure.

Concernant le comportement des pastilles de combustible l'évolution des concentrations en uranium en solution pour le système eau du Cox + argilite ne se différencie pas significativement de celui observé en eau du Cox sans argilite pour les deux lots étudiés. Ces concentrations à long terme sont respectivement comprises entre 3 et 4x10⁻⁸ mol.L⁻¹ pour le lot UO₂ 50 ans et inférieures à 4x10⁻⁹ mol.L⁻¹ pour le lot UO₂ 10 000 ans. Concernant les bilans de masse et la quantité d'uranium en provenance du combustible sorbée sur l'argilite il s'avère que ces quantités sont du même ordre de grandeur de celles naturellement présentes dans l'argilite. La réalisation des bilans de masse et la prise en compte des diverses contributions ne nous ont pas permis de mettre en avant un effet important de l'argilite sur les relâchements dans la configuration expérimentale étudiée. Cet effet n'excède pas un facteur 5 pour le lot UO₂ 50 ans qui présente l'altération la plus prononcée.

Tableau VI-1 : Récapitulatif des principaux résultats concernant le comportement de UO₂ dopé en émetteurs alpha en conditions environnementales

	Eau synthétique du COx	Eau synthétique du COx + disque d'argilite
UO₂ 10 000 ans activité α = 18 MBq.g_{UO₂}⁻¹	Pas de dissolution oxydante significative. Contrôle des concentrations en U par UO ₂ •xH ₂ O(am).	Pas de dissolution oxydante significative. Contrôle des concentrations en U par UO ₂ •xH ₂ O(am). Pas d'effet notable de l'argilite sur l'uranium relâché.
UO₂ 50 ans activité α = 385 MBq.g_{UO₂}⁻¹	Contrôle cinétique : dissolution oxydante inhibée par sorption d'un élément (Si, Ca...) sur UO ₂ .	Contrôle cinétique : dissolution oxydante inhibée. L'effet de l'argilite n'excède pas un facteur 5 sur les relâchements en uranium.

L'effet prédominant observé reste finalement associé à la chimie de l'eau du Cox elle-même et n'est à ce jour pas clairement expliqué d'un point de vue mécanistique. Des essais de lixiviation complémentaires réalisés dans le cadre de ce travail indiquent que la chimie de l'eau (présence d'éléments chimiques comme Si et Ca) semble plutôt en mesure de modifier l'étape d'oxydation du combustible plutôt que l'étape de dissolution d'une couche oxydée préexistante.

B. Etudes sur le combustible MOx homogène

L'étude des mécanismes de dissolution d'un combustible MOx homogène à l'échelle du micron visait à préciser le comportement des zones enrichies en plutonium présentes dans les combustibles MOx de type Mimas produits industriellement. Le développement d'un modèle de comportement des combustibles MOx hétérogènes nécessite en effet de travailler sur des matériaux modèles et notamment des composés mixtes avec des différentes teneurs en plutonium.

Les expériences réalisées en eau carbonatée ont permis de mettre en évidence le rôle majeur du plutonium sur la dissolution oxydante du composé mixte $U_{0.73}Pu_{0.27}O_2$. La dissolution préférentielle de l'uranium conduit à la formation d'une couche de surface plus riche en plutonium (de type $Pu(OH)_4$ amorphe) qui finit par ralentir les relâchements en uranium et accentue la décomposition catalytique de H_2O_2 en extrême surface. Des constantes cinétiques ont été calculées et un modèle a été développé afin de reproduire les données expérimentales. Le ralentissement de la dissolution trouve son origine à la fois dans la baisse de la réactivité de la surface vis-à-vis de l'oxydation mais aussi dans l'augmentation de la décomposition catalytique de H_2O_2 produit par radiolyse. La part respective de chaque processus reste à ce stade difficile à évaluer.

Concernant l'influence des conditions environnementales, l'eau synthétique du COx a un effet majeur sur les relâchements en uranium puisque les concentrations chutent de deux ordres de grandeurs (4×10^{-6} mol. L⁻¹ à 4×10^{-8} mol. L⁻¹) comparativement à l'eau carbonatée. Cette baisse des concentrations semble de nouveau associée à la présence d'éléments chimiques comme Si et Ca dans l'eau synthétique du COx ces derniers pouvant bloquer l'étape d'oxydation par sorption, voire participer à la formation de phases secondaires en extrême surface.

En présence de fer métallique la dissolution est très fortement inhibée malgré une forte activité alpha avec des concentrations stationnaires de l'ordre de 4×10^{-10} mol. L⁻¹ en uranium traduisant un contrôle thermodynamique de l'altération. Ces concentrations en uranium sont compatibles avec la solubilité de $UO_2 \cdot xH_2O(am)$. Cette forte chute des concentrations est attribuée à la consommation des espèces oxydantes produites par la radiolyse alpha de l'eau par les ions Fe^{2+} produits par la corrosion anoxique du fer. Cette oxydation du fer conduit à la précipitation de magnétite à la surface des pastilles de combustible à l'endroit même où les espèces oxydantes sont produites.

Tableau VI-2 : Récapitulatif des principaux résultats concernant le comportement du combustible MOx homogène ($U_{0.73}Pu_{0.27}O_2$) en conditions environnementales

	Eau carbonatée	Eau synthétique du COx	Eau synthétique du COx + lame de fer
MOx homogène activité $\alpha = 2200$ MBq.g_{UO₂}⁻¹ + faible débit de dose β/γ	Contrôle cinétique : dissolution oxydante avec deux régimes (relâchement préférentiel U initial puis chute de la dissolution liée à la présence de Pu en surface) sous radiolyse α .	Contrôle cinétique : dissolution oxydante fortement réduite.	Dissolution oxydante très fortement inhibée voire supprimée. Contrôle thermodynamique des concentrations en U par $UO_2 \cdot xH_2O(am)$ et formation de magnétite liée à la consommation de H_2O_2 par Fe^{2+} et au pH légèrement basique.

Cette approche expérimentale a été couplée à une modélisation géochimique avec le code CHESS et une modélisation de transport réactif avec le code HYTEC, en utilisant la base de données thermodynamique ThermoChimie. La prise en compte des principaux mécanismes comme la production de l'espèce oxydante majoritaire H_2O_2 par radiolyse de l'eau, la dissolution du combustible MOx sur la base des données obtenues en eau carbonatée, la corrosion du fer métal, la complexation et le redox, la précipitation des phases secondaires et la diffusion des espèces a permis de reproduire correctement les données expérimentales. Il est en particulier possible de rendre compte des relâchements en uranium en solution mais également d'expliquer l'origine des phases secondaires à base de fer observées et la localisation de leur précipitation. Des paramètres clés comme l'activité alpha et le pH légèrement basique ont permis d'expliquer la formation de magnétite à la surface des pastilles de combustible MOx. Concernant le comportement du plutonium la possibilité d'une dissolution réductrice n'a pas été retenue ni démontrée dans nos conditions expérimentales les conditions redox n'étant probablement pas suffisamment réductrices. Nous disposons aujourd'hui d'un outil de modélisation robuste pour modéliser de telles expériences de laboratoire qui a été conforté dans le cadre de cette thèse.

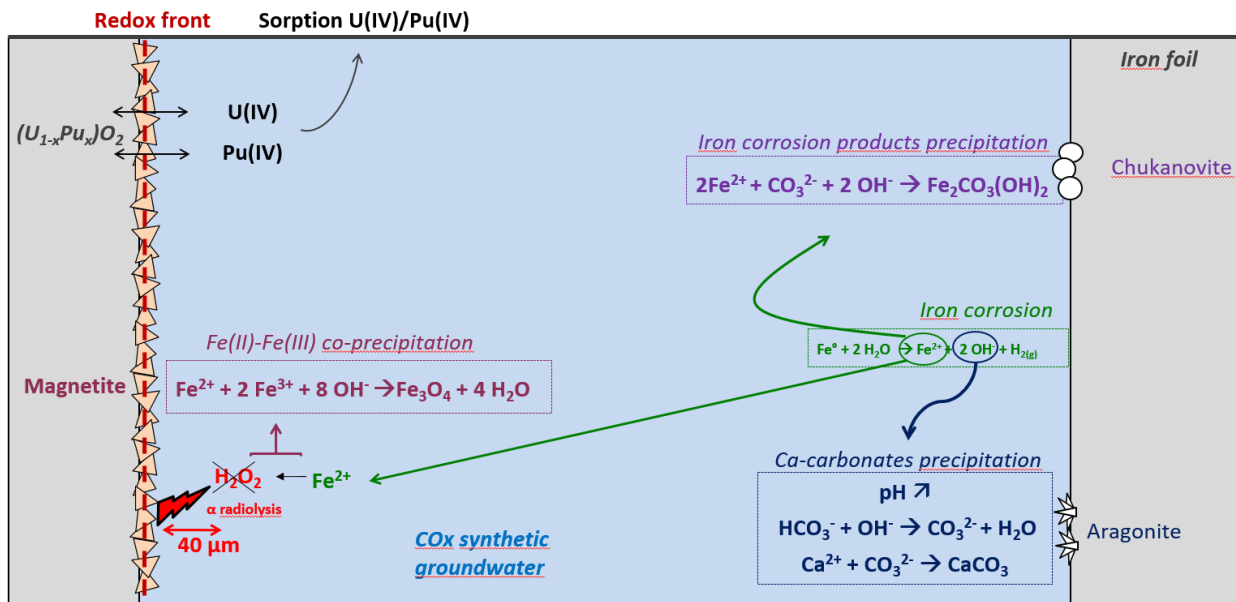


Figure VI-1 : Schéma présentant les mécanismes couplés de dissolution du MOx homogène en eau synthétique du COx en présence d'une lame de fer métal.

Pour finir les études sur ce combustible MOx homogène permettent de mieux comprendre le comportement du MOx Mimas pour lequel une dissolution préférentielle des zones à faible teneur en plutonium (grains de UO_2) avait été observée. Il ressort que la présence de plutonium peut stabiliser la matrice, en eau carbonatée, vis-à-vis de la dissolution oxydante néanmoins en conditions environnementales et en présence de fer le comportement des différents matériaux étudiés jusqu'à présent (UO_2 faiblement dopé au plutonium, MOx Mimas ou MOx homogène) est très similaire.

C. Conséquences pour le comportement des combustibles en stockage

Ce travail visait à évaluer l'influence de la radiolyse alpha qui prédominera en situation de stockage géologique sur les mécanismes d'altération des combustibles UOx et MOx en fonction des conditions environnementales. Pour des activités alpha élevées correspondant à quelques années de décroissance et non représentatives de celles attendues en stockage il ressort que les conditions d'environnement réduisent fortement voire inhibent la dissolution oxydante.

D'une manière générale quel que soit le combustible (UOx ou MOx) fortement émetteur alpha considéré, l'eau du COx réduit la dissolution oxydante et les relâchements en uranium de deux ordres de grandeur. L'ajout d'espèces redox comme le fer induit même une inhibition de la dissolution par consommation des espèces oxydantes en extrême surface. Par ailleurs, les premiers résultats obtenus en présence de l'argilite sur des pastilles de UO₂ 50 ans ne montrent pas non plus un effet majeur de l'argilite sur la quantité d'uranium relâchée, la chimie de l'eau étant le paramètre prépondérant jouant sur les concentrations et les quantités relâchées. On peut donc considérer que la radiolyse alpha dont l'ampleur dépendra de la période à laquelle l'eau arrivera au contact des colis de combustibles aura peu d'effet sur la dissolution du combustible en conditions environnementales.

Pour les échantillons présentant de faibles activités alpha et représentatifs des temps longs en situation de stockage, quelles que soient les conditions environnementales, un contrôle thermodynamique de la dissolution est toujours observé. Les concentrations en uranium sont contrôlées par la solubilité de UO₂•xH₂O(am).

Pour finir il existe une grande similitude de comportement d'un point de vue mécanistique entre les combustibles UOx et MOx en conditions environnementales.

D. Perspectives

Les perspectives envisagées s'articulent autour de deux axes majeurs : le premier vise à poursuivre les études concernant les mécanismes de dissolution des combustibles MOx en particulier et le second porte sur l'influence des conditions environnementales et notamment de la chimie de l'eau.

Concernant les combustibles MOx il conviendra de poursuivre les études à la fois sur matériaux modèles et sur le combustible irradié afin de dissocier les effets (irradiation, chimie, microstructure...). Le rôle respectif de ces différents paramètres est important à quantifier pour établir des modèles de comportement à long terme. A titre d'exemple la chimie est en mesure de jouer sur la réactivité vis-à-vis de l'oxydation, sur la réactivité vis-à-vis des produits de radiolyse mais également sur l'évolution de la microstructure et donc de la surface à long terme pour les MOx hétérogènes notamment. L'effet de conditions d'oxydo-réduction plus réductrices que celles de nos expériences, et possiblement générées par le fer métal, sur la solubilité du Pu(III) et la stabilité de la matrice U_{1-x}Pu_xO₂ reste à être mieux qualifié par l'expérience et la modélisation. D'autre part, la modélisation géochimique de la cinétique d'altération de la matrice d'un MOx hétérogène demandera de différencier la dissolution des phases riches en Pu de celles plus similaires à une phase de type UO₂. L'analogie avec le combustible irradié nécessite aussi de préciser le devenir des produits de fission au cours de la dissolution y compris pour ceux insensibles au redox. Ainsi des composés mixtes avec différents éléments (U, Th, Ce, Cs, Sr...) seraient intéressants à étudier pour approfondir nos connaissances. Sur le plan technique, la fabrication d'un matériau dopé en émetteurs alpha contenant un traceur de l'altération (Cs, Sr...) reste importante car elle permettrait de conclure sur un relâchement ou pas des produits de fission dans le cas d'un contrôle thermodynamique de l'altération (ex : cas de la présence de fer).

Concernant l'influence de l'environnement il conviendra d'approfondir le rôle de la chimie de l'eau sur l'altération en relation avec la température et le pH. Le rôle respectif des différents cations et anions n'est pas parfaitement compris à ce jour. Cette chimie de l'eau dépendra des concepts retenus et donc de la nature de la roche mais également de la présence éventuelle de matériaux de remplissage plus ou moins riches en ciment. Parmi les éléments et paramètres déterminants, le rôle de la silice et du calcium vis-à-vis de la spéciation en solution (complexes ternaires, espèces silicatées...) mais aussi vis-à-vis de la nature des phases secondaires (silicates d'actinides...) reste à préciser. La mise en œuvre d'outils de caractérisations spécifiques sera nécessaire (XPS pour l'extrême surface par exemple et absorption X pour l'étude des environnements atomiques et les degrés d'oxydation). Du point de vue de la modélisation géochimique, la cinétique de formation des produits de corrosion du fer et des teneurs en fer dissous qui en découlent pourra être introduite dans le modèle, tandis que les données de la littérature permettront également de simuler la sorption de UO_2^{2+} et ses complexes carbonatés par les phases argileuses, voire par les produits de corrosion du fer.

Pour finir la démarche de complexation progressive du milieu d'étude en lien avec la modélisation géochimique est à poursuivre en réalisant des expériences supplémentaires en présence d'argilite sous différentes formes (disque, poudre...) et sur différents matériaux y compris sur du combustible irradié. La mise en œuvre de matériaux d'environnement divers (fer, produits de corrosion, argilite) au sein d'une même expérience est un objectif ultime qui nécessite d'être en mesure de réaliser des bilans de masse notamment en uranium. Pour cela il conviendra d'instruire la question du traçage sur la base d'analyses isotopiques et/ou de l'utilisation de pastilles dopées.

Références bibliographiques

- [1] Haut Comité pour la transparence et l'information sur la sécurité nucléaire, Présentation du « Cycle du combustible » français en 2018, 2018.
- [2] Andra, Dossier 2005 Argile - Synthèse Evaluation de la faisabilité du stockage géologique en formation argileuse, (2005) 240.
- [3] B. Bonin, B. Bouquin, M. Dozol, M. Lecomte, A. Vallée, Monographies DEN : Les combustibles nucléaires, LeMoniteur, 2008. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [4] E.C. Gaucher, C. Tournassat, F.J. Pearson, P. Blanc, C. Crouzet, C. Lerouge, S. Altmann, A robust model for pore-water chemistry of clayrock, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 73 (2009) 6470–6487. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.07.021>.
- [5] C. Tournassat, P. Blanc, E. Gaucher, Estimation de la composition de l'eau porale du Callovo-Oxfordien à 50, 70, 80 et 90°C, *Rapp. ANDRA/BRGM.* (2008).
- [6] A. Vinsot, S. Mettler, S. Wechner, In situ characterization of the Callovo-Oxfordian pore water composition, *Phys. Chem. Earth.* 33 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.pce.2008.10.048>.
- [7] P. Dehaut, Le combustible nucléaire et son état physico-chimique à la sortie des réacteurs, Rapport CEA, 2000.
- [8] H. Bailly, D. Ménessier, C. Prunier, Le combustible nucléaire des réacteurs à eau sous pression et des réacteurs à neutrons rapides - Conception et Comportement -, Eyrolles, 1997.
- [9] C. Ferry, C. Poinssot, V. Broudic, C. Cappelaere, L. Desgranges, P. Garcia, C. Jégou, P. Lovera, P. Marimbeau, J. Piron, A. Poulesquen, D. Roudil, J.M. Gras, P. Bouffieux, Synthesis on the spent fuel long term evolution, 2005.
- [10] L.H. Johnson, N.C. Garisto, S. Stroes-Gascoyne, Used fuel dissolution studies in Canada, *Proc. Waste Manag.* (1985) 479.
- [11] R.C. Ewing, Long-term storage of spent nuclear fuel, *Nat. Publ. Gr.* 14 (2015) 252–257. <https://doi.org/10.1038/nmat4226>.
- [12] H. Christensen, S. Sunder, Current State of Knowledge of Water Radiolysis Effects on Spent Nuclear Fuel Corrosion, *J. Nucl. Technol. J. Vol.* 131; J. Issue 1; Other Inf. Copyr. 2006 Am. Nucl. Soc. (ANS), United States, All Rights Reserv. <http://Epubs.Ans.Org/>; Ctry. Input Int. At. Energy Agency (IAEA). (2000) Size: page(s) 102-123. <https://doi.org/10.13182/NT00-A3107>.
- [13] E. Ekeröth, O. Roth, M. Jonsson, The relative impact of radiolysis products in radiation induced oxidative dissolution of UO₂, *J. Nucl. Mater.* (2006). <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.04.001>.
- [14] C. Poinssot, C. Ferry, P. Lovera, C. Jégou, J.M. Gras, Spent fuel radionuclide source term model for assessing spent fuel performance in geological disposal. Part II: Matrix alteration model and global performance, *J. Nucl. Mater.* 346 (2005) 66–77. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.05.021>.
- [15] D.W. Shoesmith, Fuel corrosion processes under waste disposal conditions, *J. Nucl. Mater.* (2000). [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(00\)00392-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00392-5).
- [16] I. Casas, J. De Pablo, F. Clarens, J. Giménez, J. Merino, J. Bruno, A. Martínez-Esparza, Combined effect of H₂O₂ and HCO₃⁻ on UO₂(s) dissolution rates under anoxic conditions, *Radiochim. Acta.* 97 (2009) 485–490. <https://doi.org/10.1524/ract.2009.1641>.

- [17] K. Ollila, E. Myllykylä, M. Tanhua-Tyrkkö, T. Lavonen, Dissolution rate of alpha-doped UO₂ in natural groundwater, *J. Nucl. Mater.* 442 (2013) 320–325. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.09.019>.
- [18] K. Ollila, SIMFUEL dissolution studies in granitic groundwater, *J. Nucl. Mater.* 190 (1992) 70–77. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(92\)90077-X](https://doi.org/10.1016/0022-3115(92)90077-X).
- [19] V. V. Rondinella, H. Matzke, Leaching of SIMFUEL in simulated granitic water: Comparison to results in demineralized water, *J. Nucl. Mater.* 238 (1996) 44–57. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(96\)00364-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(96)00364-9).
- [20] M. Odorowski, Etude de l'altération de la matrice (U,Pu)O₂ du combustible irradié en conditions de stockage géologique : Approche expérimentale et modélisation géochimique, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. These de doctorat, 2015.
- [21] J.M. Cerrato, C.J. Barrows, L.Y. Blue, J.S. Lezama-Pacheco, J.R. Bargar, D.E. Giammar, Effect of Ca²⁺ and Zn²⁺ on UO₂ Dissolution Rates, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 2731–2737. <https://doi.org/10.1021/es203751t>.
- [22] B.G. Santos, J.J. Noël, D.W. Shoesmith, The influence of silicate on the development of acidity in corrosion product deposits on SIMFUEL (UO₂), *Corros. Sci.* 48 (2006) 3852–3868. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.02.012>.
- [23] B.G. Santos, J.J. Noël, D.W. Shoesmith, The influence of calcium ions on the development of acidity in corrosion product deposits on SIMFUEL, UO₂, *J. Nucl. Mater.* 350 (2006) 320–331. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.02.002>.
- [24] T. Missana, M. García-Gutiérrez, C. Maffiotte, Experimental and modeling study of the uranium (VI) sorption on goethite, *J. Colloid Interface Sci.* 260 (2003) 291–301. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(02\)00246-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(02)00246-1).
- [25] L.N. Moyes, R.H. Parkman, J.M. Charnock, D.J. Vaughan, F.R. Livens, C.R. Hughes, A. Braithwaite, Uranium uptake from aqueous solution by interaction with goethite, lepidocrocite, muscovite, and Mackinawite: An x-ray absorption spectroscopy study, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 1062–1068. <https://doi.org/10.1021/es990703k>.
- [26] M. Villalobos, M. a Trotz, J.O. Leckie, Surface Complexation Modeling of Carbonate Effects on the Adsorption of Cr(VI), Pb(II), and U(VI) on Goethite, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 3849–3856.
- [27] T. Missana, M. García-Gutiérrez, V. Fernández, Uranium (VI) sorption on colloidal magnetite under anoxic environment: Experimental study and surface complexation modelling, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 67 (2003) 2543–2550. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01350-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01350-9).
- [28] D. Das, M.K. Sureshkumar, S. Koley, N. Mithal, C.G.S. Pillai, Sorption of uranium on magnetite nanoparticles, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 285 (2010) 447–454. <https://doi.org/10.1007/s10967-010-0627-0>.
- [29] T.B. Scott, G.C. Allen, P.J. Heard, M.G. Randell, Reduction of U(VI) to U(IV) on the surface of magnetite, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 69 (2005) 5639–5646. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.07.003>.
- [30] M.S. Massey, J.S. Lezama-Pacheco, M.E. Jones, E.S. Ilton, J.M. Cerrato, J.R. Bargar, S. Fendorf, Competing retention pathways of uranium upon reaction with Fe(II), *Geochim. Cosmochim. Acta.* 142 (2014) 166–185. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.07.016>.

- [31] M. Odorowski, C. Jégou, L. De Windt, V. Broudic, G. Jouan, S. Peugot, C. Martin, Effect of metallic iron on the oxidative dissolution of UO_2 doped with a radioactive alpha emitter in synthetic Callovian-Oxfordian groundwater, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 219 (2017) 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.08.043>.
- [32] K. Spahiu, J. Devoy, D. Cui, The reduction of U(VI) by near field hydrogen in the presence of $\text{UO}_2(\text{s})$, *Radiochim. Acta.* 601 (2004) 597–601.
- [33] D. Cui, J. Low, V. V. Rondinella, K. Spahiu, Hydrogen catalytic effects of nanostructured alloy particles in spent fuel on radionuclide immobilization, *Appl. Catal. B Environ.* 94 (2010) 173–178. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.11.006>.
- [34] M. Trummer, M. Jonsson, Resolving the H_2 effect on radiation induced dissolution of UO_2 -based spent nuclear fuel, *J. Nucl. Mater.* 396 (2010) 163–169. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.10.067>.
- [35] P. Carbol, P. Fors, T. Gouder, K. Spahiu, Hydrogen suppresses UO_2 corrosion, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 73 (2009) 4366–4375. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.04.041>.
- [36] K. Le Lous, Etude de la lixiviation du bombustible utilisé en présence de matériaux d'environnement, Université de Paris XI Orsay, 1997.
- [37] H. Ramebäck, Y. Albinsson, M. Skälberg, L.O. Werme, Sr from Spent UO_2 Fuel in Bentonite Clay, *Radiochim. Acta.* 6667 (1994) 405–408. <https://www.degruyter.com/downloadpdf/j/ract.1994.66-67.issue-s1/ract.1994.6667.special-issue.405/ract.1994.6667.special-issue.405.pdf> (accessed March 9, 2017).
- [38] H. Ramebäck, Y. Albinsson, M. Skälberg, U.B. Eklund, L. Kjellberg, L.O. Werme, Transport and leaching of technetium and uranium from spent UO_2 fuel in compacted bentonite clay, *J. Nucl. Mater.* 277 (2000) 288–294. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(99\)00152-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(99)00152-X).
- [39] T. Mennecart, C. Cachoir, K. Lemmens, Dissolution behaviour of UO_2 in anoxic conditions: Comparison of Ca-bentonite and Boom clay, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 985 (2007) 0985-NN01-07. <https://doi.org/10.1557/PROC-985-0985-NN01-07>.
- [40] E. Hartmann, H. Geckeis, T. Rabung, J. Lützenkirchen, T. Fanghänel, Sorption of radionuclides onto natural clay rocks, *Radiochim. Acta.* 96 (2008) 699–707. <https://doi.org/10.1524/ract.2008.1556>.
- [41] M. Marques Fernandes, B. Baeyens, R. Dähn, A.C. Scheinost, M.H. Bradbury, U(VI) sorption on montmorillonite in the absence and presence of carbonate: A macroscopic and microscopic study, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 93 (2012) 262–277. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.04.017>.
- [42] M. Marques Fernandes, N. Vér, B. Baeyens, Predicting the uptake of Cs, Co, Ni, Eu, Th and U on argillaceous rocks using sorption models for illite, *Appl. Geochemistry.* 59 (2015) 189–199. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.05.006>.
- [43] S. Chakraborty, F. Favre, D. Banerjee, A.C. Scheinost, M. Mullet, J.J. Ehrhardt, J. Brendle, L. Vidal, L. Charlet, U(VI) sorption and reduction by Fe(II) sorbed on montmorillonite, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 3779–3785. <https://doi.org/10.1021/es903493n>.
- [44] C. Jégou, R. Caraballo, S. Peugot, D. Roudil, L. Desgranges, M. Magnin, Raman spectroscopy characterization of actinide oxides ($\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y$) O_2 : Resistance to oxidation by the laser beam and examination of defects, *J. Nucl. Mater.* 405 (2010) 235–243. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.08.005>.

- [45] Z. Talip, S. Peugot, M. Magnin, M. Tribet, C. Valot, R. Vauchy, C. Jégou, Characterization of un-irradiated MIMAS MOX fuel by Raman spectroscopy and EPMA, *J. Nucl. Mater.* 499 (2018) 88–97. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.11.014>.
- [46] M. Odorowski, C. Jégou, L. De Windt, V. Broudic, S. Peugot, M. Magnin, M. Tribet, C. Martin, Oxidative dissolution of unirradiated Mimas MOx fuel (U/Pu oxides) in carbonated water under oxic and anoxic conditions, *J. Nucl. Mater.* 468 (2016) 17–25. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.09.059>.
- [47] D. Rai, Y.A. Gorby, J.K. Fredrickson, D.A. Moore, M. Yui, Reductive dissolution of PuO₂(am): The effect of Fe(II) and hydroquinone, *J. Solution Chem.* 31 (2002) 433–453. <https://doi.org/10.1023/A:1020200911842>.
- [48] V. Neck, M. Altmaier, T. Fanghänel, Solubility of plutonium hydroxides/hydrous oxides under reducing conditions and in the presence of oxygen, *Comptes Rendus Chim.* 10 (2007) 959–977. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2007.02.011>.
- [49] A. Tasi, X. Gaona, D. Fellhauer, M. Böttle, J. Rothe, K. Dardenne, D. Schild, M. Grivé, E. Colàs, J. Bruno, K. Källström, M. Altmaier, H. Geckeis, Redox behavior and solubility of plutonium under alkaline, reducing conditions, *Radiochim. Acta.* 106 (2018) 259–279. <https://doi.org/10.1515/ract-2017-2870>.
- [50] J. Quiñones, J. Cobos, P. Diaz-Arocas, V. V. Rondinella, Modelling of the (U_{1-y}Pu_y)O_{2+x} Leaching Behaviour in Deionised Water under Anoxic Conditions, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 807 (2004).
- [51] S. Stroes-Gascoyne, F. Garisto, J.S. Betteridge, The effects of alpha-radiolysis on UO₂ dissolution determined from batch experiments with Pu-doped UO₂, *J. Nucl. Mater.* (2005). <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.04.069>.
- [52] T. Mennecart, B. Grambow, M. Fattahi, Z. Andriambololona, Effect of alpha radiolysis on doped UO₂ dissolution under reducing conditions, *Radiochim. Acta.* 92 (2004) 611–615. <https://doi.org/10.1524/ract.92.9.611.55010>.
- [53] B. Muzeau, Mécanisme d'altération sous eau du combustible irradié de type UOX, Université Paris XI Scientifique Orsay, 2007.
- [54] D. Haas, A. Vandergheynst, J. van Vliet, R. Lorenzelli, J.-L. Nigon, Mixed-Oxide Fuel Fabrication Technology and Experience at the Belgonucléaire and CFCa Plants and Further Developments for the MELOX Plant, *Nucl. Technol.* 106 (1994) 60–82. <https://doi.org/10.13182/NT94-A34950>.
- [55] J.M. Elorrieta, D. Manara, L.J. Bonales, J.F.F. Vigier, O. Dieste, M. Naji, R.C. Belin, V.G. Baonza, R.J.M.J.M. Konings, J. Cobos, Raman study of the oxidation in (U, Pu)O₂ as a function of Pu content, *J. Nucl. Mater.* 495 (2017) 484–491. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.08.043>.
- [56] A. Bouloré, Étude et modélisation de la densification en pile des oxydes UO₂ et MOX, Ecole Nationale supérieure des Mines de Saint-Etienne et Institut National Polytechnique de Grenoble, 2001.
- [57] D. Roudil, X. Deschanel, S. Peugot, M. Desir, R. Caraballo, P. Nivet, M. Bojat, J.M. Boubals, Impact des dégâts d'auto irradiation alpha sur la matrice UO₂, 2006.
- [58] Z. Talip, S. Peugot, M. Magnin, L. Berardo, C. Valot, R. Vauchy, C. Jégou, Raman microspectroscopic studies of unirradiated homogeneous (U_{0.76}Pu_{0.24})O_{2+x}: the effects of Pu content, non-stoichiometry, self-radiation damage and secondary phases, *J. Raman Spectrosc.* 48 (2017) 765–772. <https://doi.org/10.1002/jrs.5092>.
- [59] J. Foos, Constantes nucléaires, Techniques de l'ingénieur, 2001.

- [60] P. Castelli, NT CEA : CALDERA (NOTICE DESCRIPTIVE) Outil de CALcul de DÉcroissance RAdioactive, 2012.
- [61] P. Castelli, NT CEA : CALDERA (MODE OPERATOIRE) Outil de CALcul de DÉcroissance RAdioactive, 2012.
- [62] S. Sunder, Calculation of radiation dose rates in a water layer in contact with used CANDU UO₂ fuel, *Nucl. Technol.* 122 (1997) 211–221. <https://doi.org/10.13182/NT98-A2863>.
- [63] B.G. Santos, J.J. Noël, D.W. Shoesmith, The influence of potential on the anodic dissolution of SIMFUEL (UO₂), *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 4157–4166. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.11.038>.
- [64] B.G. Santos, J.J. Noël, D.W. Shoesmith, The effect of pH on the anodic dissolution of SIMFUEL (UO₂), *J. Electroanal. Chem.* 586 (2006) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.09.021>.
- [65] S. Nilsson, M. Jonsson, H₂O₂ and radiation induced dissolution of UO₂ and SIMFUEL pellets, *J. Nucl. Mater.* 410 (2011) 89–93. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.01.020>.
- [66] E.C. Gaucher, C. Robelin, J.M. Matray, G. Négrel, Y. Gros, J.F. Heitz, A. Vinsot, H. Rebours, A. Cassagnabère, A. Bouchet, ANDRA underground research laboratory: Interpretation of the mineralogical and geochemical data acquired in the Callovian-Oxfordian formation by investigative drilling, *Phys. Chem. Earth.* 29 (2004) 55–77. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2003.11.006>.
- [67] F. Maia, Impact of Increasing the Temperature Up To 80°C on the Behaviour of Radionuclides in Callovo-Oxfordian Formation: Application To Uranium, Ecole Nationale Supérieure Mines-Telecom Atlantique Bretagne Pays de la Loire - IMT Atlantique, 2018.
- [68] E. Huret, ANDRA, Rapport ANDRA : COMPOSITION MINERALOGIQUE DES ARGILITES DU CALLOVO-OXFORDIEN, 2014.
- [69] B. Muzeau, C. Jégou, F. Delaunay, V. Broudic, A. Brevet, H. Catalette, E. Simoni, C. Corbel, Radiolytic oxidation of UO₂ pellets doped with alpha-emitters (^{238/239}Pu), *J. Alloys Compd.* 467 (2009) 578–589. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.12.054>.
- [70] R. Dagnelie, C. Beaucaire, P. Nerfie, Rapport final sur l'objectif 14 du GL Transfert : Essais pluridécimétriques. Maquette 4 : Température - Uranium, 2015.
- [71] J. Van der Lee, L. De Windt, CHESSTutorial and Cookbook, (2002).
- [72] E. Giffaut, M. Grivé, P. Blanc, P. Vieillard, E. Colàs, H. Gailhanou, S. Gaboreau, N. Marty, B. Madé, L. Duro, Andra thermodynamic database for performance assessment: ThermoChimie, *Appl. Geochemistry.* 49 (2014) 225–236. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.05.007>.
- [73] J. van der Lee, L. De Windt, V. Lagneau, P. Goblet, Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC, *Comput. Geosci.* 29 (2003) 265–275. [https://doi.org/10.1016/S0098-3004\(03\)00004-9](https://doi.org/10.1016/S0098-3004(03)00004-9).
- [74] R. Guillaumont, T. Fanghänel, V. Neck, J. Fuger, D.A. Palmer, I. Grenthe, M.H. Rand, OECD NEA, Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium, 2003.
- [75] T.J. Wolery, EQ3/6. A Software Package for Geochemical Modeling of Aqueous Systems, Uclrl-Ma-110662. (1992).
- [76] K.A.H. Kubatko, K.B. Helean, A. Navrotsky, P.C. Burns, Stability of Peroxide-Containing Uranyl Minerals, *Science (80-)*. 302 (2003) 1191–1193. <https://doi.org/10.1126/science.1090259>.

- [77] R. Pehrman, M. Trummer, C.M. Lousada, M. Jonsson, On the redox reactivity of doped UO₂ pellets – Influence of dopants on the H₂O₂ decomposition mechanism, *J. Nucl. Mater.* 430 (2012) 6–11. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.06.016>.
- [78] C.M. Lousada, M. Trummer, M. Jonsson, Reactivity of H₂O₂ towards different UO₂-based materials: The relative impact of radiolysis products revisited, *J. Nucl. Mater.* (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.06.003>.
- [79] A. Hiroki, J.A. LaVerne, Decomposition of hydrogen peroxide at water-ceramic oxide interfaces, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 3364–3370. <https://doi.org/10.1021/jp046405d>.
- [80] C.M. Lousada, A.J. Johansson, T. Brinck, M. Jonsson, Mechanism of H₂O₂ Decomposition on Transition Metal Oxide Surfaces, *J. Phys. Chem.* 116 (2012) 9533–9543. <https://doi.org/10.1021/jp300255h>.
- [81] N. Liu, Z. Qin, J.J. Noël, D.W. Shoesmith, Modelling the radiolytic corrosion of α -doped UO₂ and spent nuclear fuel, *J. Nucl. Mater.* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.07.011>.
- [82] J. Bruno, I. Casas, I. Puigdomènech, UO₂ under reducing conditions and the influence of an oxidized surface layer (UO_{2+x}): Application of a continuous flow-through reactor, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 55 (1991) 647–658. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90330-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90330-8).
- [83] K.U. Ulrich, A. Singh, E.J. Schofield, J.R. Bargar, H. Veeramani, J.O. Sharp, R. Bernier-Latmani, D.E. Giammar, Dissolution of biogenic and synthetic UO₂ under varied reducing conditions, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 5600–5606. <https://doi.org/10.1021/es800647u>.
- [84] J. Merino, E. Cera, J. Bruno, J. Quiñones, I. Casas, F. Clarens, J. Giménez, J. De Pablo, M. Rovira, A. Martínez-Esparza, Radiolytic modelling of spent fuel oxidative dissolution mechanism. Calibration against UO₂ dynamic leaching experiments, *J. Nucl. Mater.* 346 (2005) 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.05.019>.
- [85] M.E. Torrero, E. Baraj, J. De Pablo, J. Giménez, I. Casas, Kinetics of Corrosion and Dissolution of Uranium Dioxide as a Function of pH, *Int. J. Chem. Kinet.* 29 (1997) 261–267. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4601\(1997\)29:4<261::AID-KIN4>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4601(1997)29:4<261::AID-KIN4>3.0.CO;2-S).
- [86] I. Casas, J. Giménez, V. Martí, M.E. Torrero, J. De Pablo, Kinetic Studies of Unirradiated UO₂ Dissolution under Oxidizing Conditions in Batch and Flow Experiments, *Radiochim. Acta.* 6667 (1994) 23–27. <https://doi.org/10.1524/ract.1994.6667.special-issue.23>.
- [87] S.A. Steward, H.C. Weed, Modeling of UO₂ aqueous dissolution over a wide range of conditions, in: *Sci. Basis Nucl. Waste Manag.* XVIII, 1993: p. 409.
- [88] D. Neff, Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols, (2003) 335. <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00008604/>.
- [89] M.F. Brigatti, E. Galan, B.K.G. Theng, Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals, *Dev. Clay Sci.* 1 (2006) 19–86. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01002-0](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01002-0).
- [90] H. Geckeis, J. Lü, R. Polly, T. Rabung, M. Schmidt, Mineral–Water Interface Reactions of Actinides, *Chem. Rev.* (2013). <https://doi.org/10.1021/cr300370h>.
- [91] B. Grambow, M. Fattahi, G. Montavon, C. Moisan, E. Giffaut, Sorption of Cs, Ni, Pb, Eu (III), Am (III), Cm, Ac (III), Tc (IV), Th, Zr, and U (IV) on MX 80 bentonite: an experimental approach to assess model uncertainty, *Radiochim. Acta.* 94 (2006) 627–636. <https://doi.org/10.1524/ract.2006.94.9.627>.

- [92] M. Holmboe, M. Jonsson, S. Wold, Influence of γ -radiation on the reactivity of montmorillonite towards H_2O_2 , *Radiat. Phys. Chem.* 81 (2012) 190–194. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2011.10.009>.
- [93] A. Barreiro Fidalgo, S. Sundin, M. Jonsson, Effect of bentonite on radiation induced dissolution of UO_2 in an aqueous system, *J. Nucl. Mater.* 447 (2014) 73–76. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.12.012>.
- [94] C. Latrille, J. Ly, M. Herbette, Retention of Sn(IV) and Pu(IV) onto four argillites from the Callovo-Oxfordian level at Bure (France) from eight equilibrated sedimentary waters, *Radiochim. Acta.* 94 (2006) 421–427. <https://doi.org/10.1524/ract.2006.94.8.421>.
- [95] C. Chautard, A. Ritt, L. De Windt, M. Libert, D. Stammose, Characterization of low-molecular-weight organic acids isolated from the Toarcian argillite pore water (Tournemire site, France), *Comptes Rendus - Geosci.* 347 (2015) 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2015.05.006>.
- [96] M.H. Bradbury, B. Baeyens, Sorption modelling on illite. Part II: Actinide sorption and linear free energy relationships, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 73 (2009) 1004–1013. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.11.016>.
- [97] K. Müller, H. Foerstendorf, T. Meusel, V. Brendler, G. Lefèvre, M.J. Comarmond, T.E. Payne, Sorption of U(VI) at the TiO_2 -water interface: An in situ vibrational spectroscopic study, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 76 (2012) 191–205. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.10.004>.
- [98] L. Bauhn, N. Hansson, C. Ekberg, P. Fors, R. Delville, K. Spahiu, The interaction of molecular hydrogen with α -radiolytic oxidants on a (U,Pu) O_2 surface, *J. Nucl. Mater.* 505 (2018) 54–61. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.04.006>.
- [99] D.E. Latta, B. Mishra, R.E. Cook, K.M. Kemner, M.I. Boyanov, Stable U(IV) complexes form at high-affinity mineral surface sites, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 1683–1691. <https://doi.org/10.1021/es4047389>.
- [100] E.B.J.V.O. Peter Kirkegaard, CHEMSIMUL: A chemical kinetics software package, (2008) 1–81. [papers2://publication/uuid/835D8549-36E8-4639-9C0F-B0A46752C30B](https://publication/uuid/835D8549-36E8-4639-9C0F-B0A46752C30B).
- [101] X. Guo, S. Szenknect, A. Mesbah, S. Labs, N. Clavier, C. Poinssot, S. V. Ushakov, H. Curtius, D. Bosbach, R.C. Ewing, P.C. Burns, N. Dacheux, A. Navrotsky, Thermodynamics of formation of coffinite, USiO_4 , *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 112 (2015) 6551–6555. <https://doi.org/10.1073/pnas.1507441112>.
- [102] A. Mesbah, S. Szenknect, N. Clavier, J. Lozano-Rodriguez, C. Poinssot, C. Den Auwer, R.C. Ewing, N. Dacheux, Coffinite, USiO_4 , Is Abundant in Nature: So Why Is It so Difficult to Synthesize?, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 6687–6696. <https://doi.org/10.1021/ic502808n>.
- [103] M. Amme, L. Aldave De Las Heras, M. Betti, H. Lang, M. Stöckl, Effects of colloidal and dissolved silica on the dissolution of UO_2 nuclear fuel in groundwater leaching tests, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 261 (2004) 327–336. <https://doi.org/10.1023/B:JRNC.0000034867.55260.a7>.
- [104] V. Kerleguer, C. Jégou, L. De Windt, V. Broudic, G. Jouan, S. Miro, F. Tocino, C. Martin, The mechanisms of alteration of a homogeneous $\text{U}_{0.73}\text{Pu}_{0.27}\text{O}_2$ MOx fuel under alpha radiolysis of water, *J. Nucl. Mater.* 529 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151920>.
- [105] J. De Pablo, F. Clarens, F. El Aamrani, M. Rovira, The Effect of Hydrogen Peroxide Concentration on the Oxidative Dissolution of Unirradiated Uranium Dioxide, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 663 (2001) 409–416.

- [106] P.C. Burns, K.A. Hughes, Studite, $[\text{UO}_2](\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2$: The first structure of a peroxide mineral, *Am. Mineral.* 88 (2003) 1165–1168. <https://doi.org/10.2138/am-2003-0725>.
- [107] L.E. Sweet, J.F. Corbey, F. Gendron, J. Autschbach, B.K. McNamara, K.L. Ziegelgruber, L.M. Arrigo, S.M. Peper, J.M. Schwantes, Structure and bonding investigation of plutonium peroxocarbonate complexes using cerium surrogates and electronic structure modeling, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 791–801. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02235>.
- [108] M. Amme, B. Renker, B. Schmid, M.P. Feth, H. Bertagnolli, W. Döbelin, Raman microspectrometric identification of corrosion products formed on UO_2 nuclear fuel during leaching experiments, *J. Nucl. Mater.* 306 (2002) 202–212. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(02\)01291-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)01291-6).
- [109] S. Bastians, G. Crump, W.P. Griffith, R. Withnall, Raspite and studtite: Raman spectra of two unique minerals, *J. Raman Spectrosc.* 35 (2004) 726–731. <https://doi.org/10.1002/jrs.1176>.
- [110] O.A. Maslova, G. Guimbretière, M.R. Ammar, L. Desgranges, C. Jégou, A. Canizarès, P. Simon, Raman imaging and principal component analysis-based data processing on uranium oxide ceramics, *Mater. Charact.* 129 (2017) 260–269. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.05.015>.
- [111] P.A. Korzhavyi, L. Vitos, D.A. Andersson, B. Johansson, Oxidation of plutonium dioxide, *Nat. Mater.* 3 (2004) 225–228. <https://doi.org/10.1038/nmat1095>.
- [112] S. Sunder, N.H. Miller, D.W. Shoosmith, Corrosion of uranium dioxide in hydrogen peroxide solutions, *Corros. Sci.* (2004). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2003.09.005>.
- [113] P.G. Keech, J.J. Nö El, D.W. Shoosmith, The electrochemical reduction of hydrogen peroxide on uranium dioxide under intermediate pH to acidic conditions, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 5675–5683. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.03.008>.
- [114] C. Maillard, J.M. Adnet, Plutonium(IV) peroxide formation in nitric medium and kinetics Pu(VI) reduction by hydrogen peroxide, *Radiochim. Acta.* 89 (2001) 485–490. <https://doi.org/10.1524/ract.2001.89.8.485>.
- [115] H.E. Roberts, K. Morris, G.T.W. Law, J.F.W. Mosselmans, P. Bots, K. Kvashnina, S. Shaw, Uranium(V) Incorporation Mechanisms and Stability in Fe(II)/Fe(III) (oxyhydr)Oxides, *Environ. Sci. Technol. Lett.* 4 (2017) 421–426. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.7b00348>.
- [116] D.L.A. de Faria, S. Venâncio Silva, M.T. de Oliveira, Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides, *J. Raman Spectrosc.* 28 (1997) 873–878. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199711\)28:11<873::AID-JRS177>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199711)28:11<873::AID-JRS177>3.0.CO;2-B).
- [117] T. Pons, Caractérisation des oxy-hydroxydes de fer et des éléments associés (S, Se, As, Mo, V, Zr) dans les environnements redox favorables aux gisement d'uranium, Université Paris Sud, 2015.
- [118] T.A. Marshall, K. Morris, G.T.W. Law, F.R. Livens, J.F.W. Mosselmans, P. Bots, S. Shaw, Incorporation of uranium into hematite during crystallization from ferrihydrite, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 3724–3731. <https://doi.org/10.1021/es500212a>.
- [119] M. Saheb, D. Neff, L. Bellot-Gurlet, P. Dillmann, Raman study of a deuterated iron hydroxycarbonate to assess long-term corrosion mechanisms in anoxic soils, *J. Raman Spectrosc.* 42 (2011) 1100–1108. <https://doi.org/10.1002/jrs.2828>.

- [120] M.H. Sousa, J.C. Rubim, P.G. Sobrinho, F.A. Tourinho, Biocompatible magnetic fluid precursors based on aspartic and glutamic acid modified maghemite nanostructures, *J. Magn. Mater.* 225 (2001) 67–72. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)01229-4](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)01229-4).
- [121] V. Pandarinathan, K. Lepková, W. van Bronswijk, Chukanovite ($\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) identified as a corrosion product at sand-deposited carbon steel in CO_2 -saturated brine, *Corros. Sci.* 85 (2014) 26–32. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.03.032>.
- [122] V. De Choudens-Sanchez, L.A. Gonzalez, Calcite and Aragonite Precipitation Under Controlled Instantaneous Supersaturation: Elucidating the Role of CaCO_3 Saturation State and Mg/Ca Ratio on Calcium Carbonate Polymorphism, *J. Sediment. Res.* 79 (2009) 363–376. <https://doi.org/10.2110/jsr.2009.043>.
- [123] A. Niedermayr, S.J. Köhler, M. Dietzel, Impacts of aqueous carbonate accumulation rate, Magnesium and polyaspartic acid on calcium carbonate formation (6–40°C), *Chem. Geol.* 340 (2013) 105–120. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.12.014>.
- [124] V. Boyd, H. Yoon, C. Zhang, M. Oostrom, N. Hess, B. Fouke, A.J. Valocchi, C.J. Werth, Influence of Mg^{2+} on CaCO_3 precipitation during subsurface reactive transport in a homogeneous silicon-etched pore network, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 135 (2014) 321–335. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.03.018>.
- [125] P. Németh, E. Mugnaioli, M. Gemmi, G. Czippon, A. Demény, C. Spötl, A nanocrystalline monoclinic CaCO_3 precursor of metastable aragonite, *Sci. Adv.* 4 (2018) 1–7. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aau6178>.
- [126] J.E. Parker, S.P. Thompson, A.R. Lennie, J. Potter, C.C. Tang, A study of the aragonite-calcite transformation using Raman spectroscopy, synchrotron powder diffraction and scanning electron microscopy, *CrystEngComm.* 12 (2010) 1590–1599. <https://doi.org/10.1039/b921487a>.
- [127] I. Azoulay, *Corrosion des aciers à long terme : propriétés physico-chimiques des hydroxysels ferreux*, Université de La Rochelle, 2013.
- [128] I. Azoulay, C. Rémazeilles, P. Refait, Determination of standard Gibbs free energy of formation of chukanovite and Pourbaix diagrams of iron in carbonated media, *Corros. Sci.* 58 (2012) 229–236. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.01.033>.
- [129] C. Jimenez-Lopez, C.S. Romanek, Precipitation kinetics and carbon isotope partitioning of inorganic siderite at 25°C and 1 atm, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 68 (2004) 557–571. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00460-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00460-5).
- [130] C.Z. Jiang, N.J. Tosca, Fe(II)-carbonate precipitation kinetics and the chemistry of anoxic ferruginous seawater, *Earth Planet. Sci. Lett.* 506 (2019) 231–242. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.11.010>.
- [131] F.J. Millero, S. Sotolongo, The oxidation of Fe(II) with H_2O_2 in seawater, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 53 (1989) 1867–1873. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90307-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90307-4).
- [132] V. Neck, J.I. Kim, Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides, *Radiochim. Acta.* 89 (2001) 1–16. <https://doi.org/10.1524/ract.2001.89.1.001>.
- [133] Tsachi Livneh and Eran Sterer “Effect of pressure on the resonant multiphonon Raman scattering in UO_2 ” *Phys. Rev. B* 73, 085118, 2006.
- [134] Andra, Dossier d’options de sûreté partie après fermeture (DOS-AF), 2016, CG-TE-D-NTE-AMOA-SR2-0000-15-0062/A

Annexes

A. Etude de l'effet de H₂ sur l'altération du MOx MIMAS

En milieu anoxique réducteur, le fer se corrode selon la réaction suivante :



Une quantité non négligeable de H₂ est donc produite dans les expériences en présence de fer réalisées. Il a été montré dans la littérature que l'hydrogène, par son caractère réducteur, pouvait inhiber la dissolution de UO₂. Dès lors, dans les expériences en présence de fer, la question se pose de la part d'inhibition due au fer ou à H₂.

Une expérience de dissolution de combustible MOx hétérogène en eau carbonatée et en présence de H₂ a donc été mise en place. Une pression de H₂ de 1 bar a été imposée au système (3 bars d'Ar/H₂ 30%). D'après la loi de Henry, cette pression est équivalente à une concentration de $8,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. La concentration d'uranium, présentée Figure 1, montre un effet temporaire de H₂ sur la dissolution avec peu de dissolution jusqu'à 30 jours. A l'aide de la pression, la concentration de H₂ a également été suivie et indique que la reprise d'altération intervient à partir d'une concentration de $7,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Ces résultats indiquent donc un effet de seuil à partir duquel la concentration d'hydrogène n'inhibe plus la dissolution. Cet effet a été également observé par Bauhn et al. [98] lors de la dissolution d'une pastille de MOx hétérogène ayant une activité 3 fois supérieures. Le seuil était alors un ordre de grandeur plus grand, à $6,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

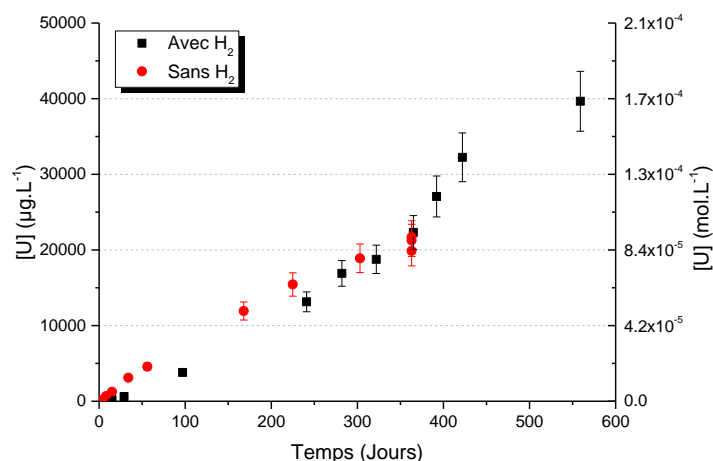


Figure 1 : Suivi de la concentration en uranium au cours du temps. Comparaison entre les expériences d'altération en eau carbonatée d'un MOx hétérogène (MIMAS) avec et sans H₂.

Ces résultats indiquent clairement que dans le cadre des expériences de lixiviation de combustible en présence de fer, c'est l'effet du fer qui est prépondérant par rapport à H₂.

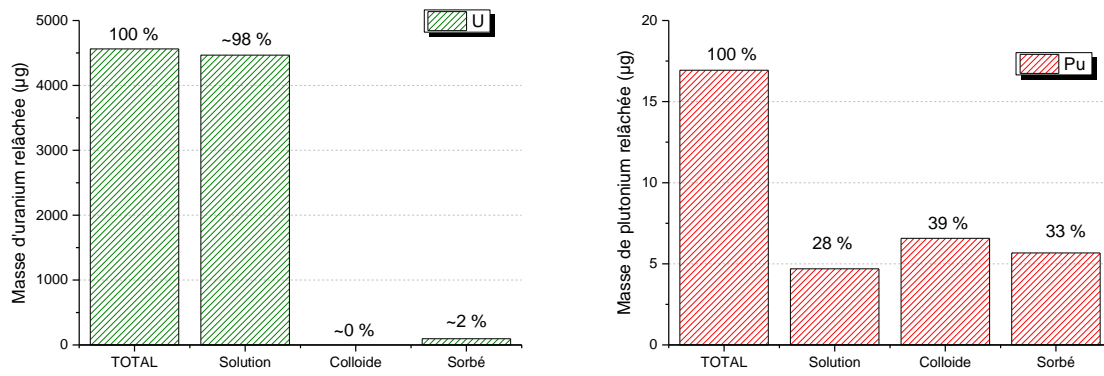


Figure 2 : Répartition de l'uranium et du plutonium lors de l'expérience de lixiviation de MOx hétérogène (MIMAS) en eau carbonatée ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) avec 3 bars d'un mélange Ar/H₂ 30%.

B. Caractérisations de la surface d'une pastille UO_2 10 000 ans altérée en eau du COx en présence d'argilite du COx

En fin d'expérience, des caractérisations de la surface d'une des pastilles altérées ont été mises en œuvres. La Figure IV-28 présente les résultats obtenus par imagerie MEB couplé à de l'analyse élémentaire par EDS.

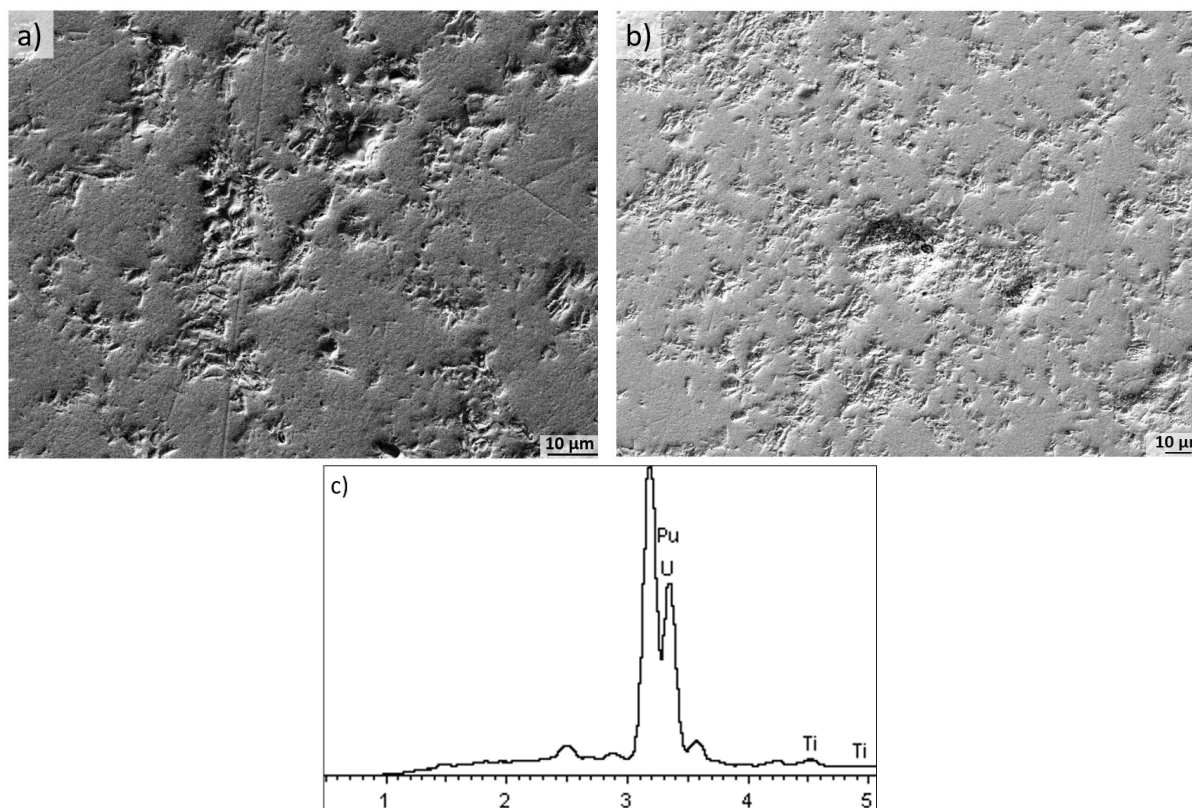


Figure 3 : Image MEB et spectre EDS obtenus à la surface des pastilles d' UO_2 10 000 ans lixiviée en eau du COx en présence d'argilite du COx.

Les images obtenues de la surface des pastilles n'ont pas permis la mise en avant de précipitation de phases secondaires. Par ailleurs, la surface altérée reste en général plutôt lisse. Les analyses élémentaires montrent principalement la présence d'uranium, comme présenté Tableau IV-9. La présence des autres éléments n'est pas toujours confirmée, ce qui laisse penser à la présence de pollution à la surface des pastilles. On peut notamment imaginer qu'une goutte de solution aurait pu sécher à la surface de la pastille, ou bien à du Talc issue de la manipulation avec les gants en boîte à gants.

Tableau 1 : Résultats des analyses élémentaires obtenues avec 48 spectres sur 3 zones d'analyses.

48 spectres	Na (% mass.)	Mg (% mass.)	Al (% mass.)	Si (% mass.)	S (% mass.)	Cl (% mass.)	Ca (% mass.)	Ti (% mass.)	U (% mass.)
Moyenne	0,26	0,39	0,68	0,18	0,07	0,21	0,15	0,18	97,87
Ecart-type	0,79	1,14	0,33	0,66	0,27	0,99	0,75	0,12	3,71
Min	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	75,84
Max	4,41	7,92	1,76	4,54	1,59	6,63	5,11	0,42	100,00

Les analyses par spectrométrie raman réalisées sur la même pastille indiquent également majoritairement la présence d' UO_2 (Figure IV-29). Certains spectres permettent également d'identifier la présence de carbone à la surface des pastilles. Finalement, de rares spectres présentent également un pic supplémentaire à 1050 cm^{-1} qui n'as pour le moment pas été attribuée.

Dans l'ensemble, les analyses de surface indiquent une altération minime, les résultats obtenus étant typiques du matériau initial. Ces résultats sont en accord avec ce qui était observé avec les analyses en solution.

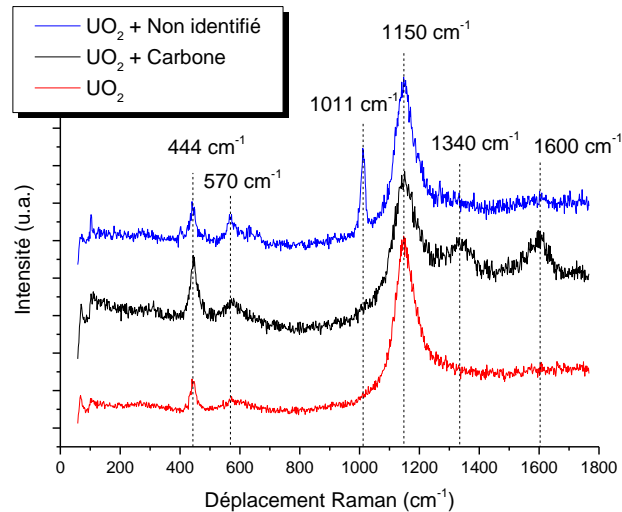


Figure 4 : Spectres raman obtenus à la surface d'une pastille d' UO_2 10 000 ans lixiviée en eau du CO_x en présence d'argilite du CO_x .

C. Exemple de fichier d'entrée CHESS de la dissolution oxydante du MOx homogène en eau carbonatée

```

volume = 155 ml
temp = 25 C

pH = 9.4
Eh = 350 mV
#fix Eh
total HCO3[-] = 10 mmol/l
total Na[+] = 10 mmol/l
total UO2[2+] = 3e-6 mol/l #Released amount due to the earlykinetics

mineral U073Pu027O2 = 0.4351 g
mineral U073Pu027O2-H2O2dcp = 0.4351 g
mineral H2O2dcp-radiolysis = 1 mol/l
mineral Pu(OH)4(am) = 1e-8 mol/l #Released amount due to the early kinetics

database = ../Thermochimie-v9-modif-valentin-v3.tdb
exclude colloids, gases, minerals
# U(IV)
#include Uraninite
include UO2.25(s), UO2.34(beta), UO2.67(s)
# U(VI)
include Schoepite
include UO2(OH)2(beta)
include Rutherfordine
include Studtite-dcp
#Pu(IV)
include Pu(OH)4(am)
#Pu(V)
include PuO2(OH)(s)
#Pu(VI)
include PuO2(OH)2:H2O(s)
include PuO2(CO3)(s)
redox = enabled

include Dismut_U
define mineral Dismut_U {
  composition = 1 H2O2dcp(aq), -1 H2O, -0.5 O2dcp(aq)
  logK = 17.18
  kinetics {
    area = U073Pu027O2-H2O2dcp
    rate = 1.09e-1 mol/m2/s
    w-term, species = H2O2dcp(aq)
  }
}
}
extend mineral U073Pu027O2 {
  surface = 2.87e-4 m2/g
  kinetics {
    area = U073Pu027O2-H2O2dcp
    rate = -2.0e-12 mol/m2/s
    y-term, species = U073Pu027O2
  }
}
}

```

```
extend mineral U073Pu027O2-H2O2dcp {
  surface = 2.87e-4 m2/g
  kinetics {
    area = U073Pu027O2-H2O2dcp
    rate = -1.2e-3 mol/m2/s
    y-term, species = U073Pu027O2-H2O2dcp
    w-term {
      species = H2O2dcp(aq)
      power = 1
    }
  }
}
extend mineral H2O2dcp-radiolysis {
  kinetics {
    area = U073Pu027O2-H2O2dcp
    rate = -1.1e-8 mol/m2/s
    y-term, species = H2O2dcp-radiolysis
  }
}

bring time to 400 days
report = full
samples = 10000
select time in days
select pH
select Eh in mV
select aqueous{UO2[2+]}, aqueous{PuO2[2+]} in ug/l
select aqueous{UO2[2+]}, aqueous{PuO2[2+]} in mol/l
select O2dcp(aq) in mol/l
select H2O2dcp(aq) in mol/l
select Pu(OH)4(am) in g
select Pu(OH)4(am) in g/l
select Pu(OH)4(am) in mol/l
```

D. Exemple de fichier d'entrée HYTEC de l'altération du MOx homogène en présence de fer

```

# Geometry and diffusion
# -----
domain = 0,0 2.5,0 2.5,8 0,8 cm
radial = enabled, axis = 0,0 0.0,8 cm

zone solution_up {
  geometry = rectangle 1.25,7.5,2.5,1 cm, nodes = 20,4
  diffusion = 2.5e-9 m2/s
  porosity = 1
  geochem = solution_up
  temperature = 25 C
}
zone solution {
  geometry = rectangle 1.25,5,2.5,4 cm, nodes = 20,16
  diffusion = 2.5e-9 m2/s
  porosity = 1
  geochem = solution
  temperature = 25 C
}
zone solution_down {
  geometry = rectangle 1.25,1.5,2.5,3 cm, nodes = 50,60
  diffusion = 2.5e-9 m2/s
  porosity = 1
  geochem = solution
  temperature = 25 C
}
zone pellet_1 {
  geometry = rectangle 0.135,1.5,0.25,0.1 cm, nodes = 5,2
  diffusion = 1e-9 m2/s
  porosity = 0.5
  geochem = pellet
  temperature = 25 C
}
zone pellet_2 {
  geometry = rectangle 0.135,1.8,0.25,0.1 cm, nodes = 5,2
  diffusion = 1e-9 m2/s
  porosity = 0.5
  geochem = pellet
  temperature = 25 C
}
zone iron {
  geometry = rectangle 0.65,0.25,1.3,0.1 cm, nodes = 26,2
  diffusion = 1e-9 m2/s
  porosity = 0.5
  geochem = iron
  temperature = 25 C
}
# Geochemistry
# -----
unit solution_up {
  Eh = -0.35 V
  mineral CO2-res = 10 molal
  total Na[+] = 43.2 mmol/l
}

```

```
total K[+] = 1.04 mmol/l
total Ca[2+] = 8.5 mmol/l
total Mg[2+] = 5.4 mmol/l
total Sr[2+] = 0.21 mmol/l
total Cl[-] = 41 mmol/l
total SO4[2-] = 14.7 mmol/l
total HCO3[-] = 2.4 mmol/l
total H4(SiO4) = 0.18 mmol/l
total Fe[2+] = 35 mg/l
}
unit solution {
  pH = 8
  Eh = -0.35 V
  total Na[+] = 43.2 mmol/l
  total K[+] = 1.04 mmol/l
  total Ca[2+] = 8.5 mmol/l
  total Mg[2+] = 5.4 mmol/l
  total Sr[2+] = 0.21 mmol/l
  total Cl[-] = 41 mmol/l
  total SO4[2-] = 14.7 mmol/l
  total HCO3[-] = 2.4 mmol/l
  total H4(SiO4) = 0.18 mmol/l
  total Fe[2+] = 35 mg/l
}
unit pellet {
  pH = 8
  Eh = -0.35 V
  total Na[+] = 43.2 mmol/l
  total K[+] = 1.04 mmol/l
  total Ca[2+] = 8.5 mmol/l
  total Mg[2+] = 5.4 mmol/l
  total Sr[2+] = 0.21 mmol/l
  total Cl[-] = 41 mmol/l
  total SO4[2-] = 14.7 mmol/l
  total HCO3[-] = 2.4 mmol/l
  total H4(SiO4) = 0.18 mmol/l
  total Fe[2+] = 35 mg/l
  mineral U073Pu027O2 = 20.8 kg/l
  mineral H2O2-radiolysis = 10 mol/l
}
unit iron {
  pH = 8
  # Eh = -0.35 V
  total Na[+] = 43.2 mmol/l
  total K[+] = 1.04 mmol/l
  total Ca[2+] = 8.5 mmol/l
  total Mg[2+] = 5.4 mmol/l
  total Sr[2+] = 0.21 mmol/l
  total Cl[-] = 41 mmol/l
  total SO4[2-] = 14.7 mmol/l
  total HCO3[-] = 2.4 mmol/l
  total H4(SiO4) = 0.18 mmol/l
  # total Fe[2+] = 35 mg/l
  mineral Siderite = 0.012 kg/l
  mineral Fe_metal = 2.25 kg/l
}
```

```
database = ./Thermochimie-v9-modif-valentin-v3.tdb
redox = enabled
exclude colloids, gases, minerals
define mineral CO2-res {
  composition = 2 H[+], 1 CO3[2-], -1 H2O
  logK = 21.67(25)
}
include Calcite, Strontianite
# U(IV)
#include Uraninite
#include UO2.25(s)
#include UO2.34(beta)
include UO2.67(s)
# U(VI)
include Schoepite
include UO2(OH)2(beta)
include Rutherfordine
include UO2:2H2O(am)
include Soddyite(synt2), Uranophane
# Pu(III)
exclude Pu[3+]
#Pu(IV)
#include PuO2:2H2O(am)
include PuO2(coll-hyd)
include Pu(OH)4(am)
#Pu(V)
include PuO2(OH)(s)
#Pu(VI)
include PuO2(OH)2:H2O(s)
include PuO2(CO3)(s)
extend mineral U073Pu027O2 {
  logK = -100
}
#Fer
include Siderite
include Goethite
include Magnetite

extend mineral UO2:2H2O(am) {
  logK = -0.6
}

extend mineral U073Pu027O2 {
# should be 1.2e-3 mol/m2/s below
# and H2O2/O2 transformation allowed in this calculation (no effect in practice)
  surface = 2.84e-4 m2/g
  kinetics {
    area = U073Pu027O2
    rate = -8.8e-4 mol/m2/s
    y-term, species = U073Pu027O2
    w-term {
      species = O2(aq)
      power = 1
    }
  }
}
kinetics {
  area = U073Pu027O2
```

```
    rate = -8.5e-13 mol/m2/s
    y-term, species = U073Pu027O2
  }
}
extend mineral H2O2-radiolysis {
  kinetics {
    area = U073Pu027O2
    rate = -1.1e-9 mol/m2/s
    y-term, species = H2O2-radiolysis
  }
}
extend mineral Fe_metal {
  surface = 20 cm2/g
  kinetics {
    area = Fe_metal
    rate = -2.5e-9 mol/m2/s
    y-term, species = Fe_metal
  }
}
# Simulation parameters
# -----
duration = 400 days
timestep = variable {
  start-value = 1 min
  maximum = 5 h
}
# Output specifications
# -----
samples = 100
output-format = res, vtk
verbose = disabled
#select distance in cm
select pH
select Eh in V
select aqueous{PuO2[2+]}, aqueous{UO2[2+]} in mol/l
select aqueous{PuO2[2+]}, aqueous{UO2[2+]} in ug/l
select aqueous{Ca[2+]}, aqueous{CO3[2-]} in mol/l
select O2(aq), H2O2(aq), H2 in mol/l
select aqueous{Fe[2+]} in mg/l
select aqueous{Fe[2+]} in mol/l
select minerals in g/l
select porosity
```


RÉSUMÉ

L'influence des conditions environnementales du stockage géologique sur la lixiviation de la matrice des combustibles UOx et MOx a été étudiée selon une complexification progressive : eau carbonatée, eau synthétique de l'argilite du Callovo-Oxfordien (COx), eau du COx avec fer métal ou argilite. Deux matériaux modèles émetteurs alpha ont été sélectionnés : des pastilles de UO₂ faiblement dopées en Pu et des pastilles homogène de MOx U_{0.73}Pu_{0.27}O₂. Les protocoles expérimentaux, spécifiquement développés, ne montrent pas un effet important de l'argilite sur l'altération de UO₂. Le plutonium diminue la dissolution oxydante du MOx U_{0.73}Pu_{0.27}O₂ et accentue la décomposition de H₂O₂ produit par la radiolyse de l'eau. La dissolution du MOx est réduite en eau du COx et très inhibée en présence de fer suite à la consommation de H₂O₂ par les ions Fe²⁺ produits par la corrosion anoxique du fer, avec précipitation de magnétite sur les pastilles. Les modèles géochimiques (code CHESS) et du transport réactif (code HYTEC), développés pour l'altération du MOx homogène, simulent correctement les principaux résultats expérimentaux et mécanismes mis en jeu. Les processus d'altération des matrices de UOx et MOx sont très similaires en conditions environnementales.

MOTS CLÉS

Combustible nucléaire irradié, UOx, MOx, uranium, plutonium, radiolyse, stockage direct, stockage géologique, argilite, modélisation, transport réactif, HYTEC.

ABSTRACT

The effects of the geological disposal environment on the leaching of the oxide matrices of UOx and MOx fuels were investigated following a step-by-step procedure: carbonated water, synthetic porewater of the Callovo-Oxfordian (COx) argillite, synthetic porewater in presence of iron or argillite samples. Two types of alpha-emitting materials were considered, UO₂ pellets doped with a low Pu content, and pellets of homogenous U_{0.73}Pu_{0.27}O₂ MOx fuel. The experimental protocols did not show any significant effect of the argillite on the UO₂ alteration. Plutonium decreased the oxidative dissolution of U_{0.73}Pu_{0.27}O₂ and enhanced the disproportionation of the H₂O₂ produced by water radiolysis. The dissolution of the MOx matrix decreased in COx water. It was strongly inhibited in presence of iron which anoxic corrosion liberated Fe²⁺ in solution that fully reacted with the radiolytic H₂O₂, leading to magnetite precipitation on the pellet surface. Geochemical (CHESS code) and reactive transport (HYTEC code) models, which were developed for the homogeneous MOx alteration, correctly simulated the main experimental data and the underlying mechanisms. The alteration processes of UOx and MOx matrices were found to be very similar under the present environmental conditions.

KEYWORDS

Spent nuclear fuel, MOx fuel, UOx fuel, uranium, plutonium, radiolysis, direct disposal, geological repository, claystone, modeling, reactive transport, HYTEC.