

## **Radiochimie et comportement des radionucléides dans le cadre des stockages géologiques : quels axes de R&D pour demain ?**

*E. Giffaut (Andra – Direction de la R&D – Chef du Service Transferts)*

Depuis plus de 20 ans, avec l'appui des grands centres de recherche nationaux et internationaux et du monde académique en général, l'Andra met en œuvre une R&D sur le comportement des radionucléides en support à la conception, l'exploitation, l'observation/surveillance et l'évaluation de sûreté des centres de stockage existants (déchets FMA-VC de faible et moyenne activité à vie courte et déchets TFA de très faible activité) et projets de stockage (déchets de Haute Activité et à Vie Longue HA – MA-VL et déchets FA-VL de Faible activité à vie longue). Cette R&D s'est déployée sur l'ensemble des composants des stockages, en priorité les déchets, les milieux géologiques argileux, et les matériaux ouvragés (béton, argile...), en terme de comportement en solution, de rétention et de transport. Les connaissances acquises ont été progressivement capitalisées dans des référentiels de connaissances et dans une base de données thermodynamiques et cinétique, la base ThermoChimie. L'Andra dispose ainsi d'un corpus de connaissances important qui lui ont permis de répondre aux principaux dossiers de l'Agence (Dossier 2005 sur la faisabilité du stockage géologique des déchets HA et MA-VL, Rapports de sûreté des centres de stockage FMA-VC...) et lui permettent de répondre aux prochains dossiers, en particulier le dépôt en 2017 de la demande d'autorisation de création de Cigéo, le centre industriel de stockage géologique profond des déchets de haute activité et à vie longue.

L'Andra n'en poursuit pas moins son effort de R&D sur les radionucléides, afin de maintenir un état des connaissances au meilleur niveau international, de consolider les connaissances, de réduire les incertitudes résiduelles et d'optimiser la conception des stockages dans le futur. Cette R&D continue de se déployer sur les principaux composants des stockages, en intégrant néanmoins l'utilisation de nouveaux matériaux (par exemple les bétons bas pH). Il s'ajoute désormais les environnements de surface pour lesquels l'Andra s'inscrit dans une logique d'expertise en support à l'observation / surveillance des stockages, plus particulièrement Cigéo au regard de la durée centenaire de son exploitation, avec la mise en place d'un observatoire pérenne de l'environnement.

### ➤ *Les moyens de caractérisation et de modélisation*

La démarche développée s'appuie sur une caractérisation multi-échelle des interactions, depuis les expérimentations in situ au laboratoire de recherche de Meuse/Haute-Marne, jusqu'à la modélisation moléculaire. La représentation des interactions aux petites échelles permet de rendre compte de l'occurrence et de l'importance relative des mécanismes, venant conforter les mesures macroscopiques et les modèles opérationnels qui en sont déduits. Cela intègre notamment la modélisation moléculaire notamment pour les formes complexes des radioéléments en solution, pour les interactions aux interfaces eau/solides et pour les caractéristiques de diffusion des radionucléides dans les milieux nano-poreux.

En parallèle, les mesures macroscopiques doivent bénéficier du meilleur niveau de caractérisation possible, faisant appel aux techniques analytiques, radiographiques et spectroscopiques les plus sensibles et applicables aux radionucléides. En ce sens, le développement et la mise en œuvre de ces techniques de caractérisation des radionucléides constituent des moyens indissociables des axes de R&D sur les stockages. Ils sont également le support à l'identification des solutions de démantèlement des installations nucléaires, avec pour objectif la définition des filières de stockage les mieux adaptées.

### Acquisition de données thermodynamiques sur les radioéléments

La modélisation des équilibres chimiques et du transfert réactif constitue un moyen essentiel pour évaluer la nature et l'extension des processus géochimiques et la migration concomitante des radionucléides. La précision et la crédibilité de ce type de modélisation repose en partie sur la qualité et la complétude de la base de données thermodynamiques utilisée. L'Andra développe la base ThermoChimie ([www.thermochimie-TDB.com](http://www.thermochimie-TDB.com)) depuis plus de 15 ans, en y associant un programme expérimental support. Les revues menées dans le cadre du projet TDB de l'AEN-OCDE constituent une référence, tant en termes méthodologiques que de sélection de données sur les radionucléides. Néanmoins, ces revues mettent également en avant des incertitudes qui ne permettent pas la sélection de données sur des espèces pouvant s'avérer sensibles.

Pour illustration, la prise en compte de l'espèce  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^0$  suite à de récentes publications conduit à une réévaluation de la mobilité de l'uranium dans le Callovo-Oxfordien. Un autre exemple est donné par les travaux récents du Paul Scherrer Institut sur l'oxydo-réduction du neptunium en milieux cimentaires, qui montrent la prédominance de  $\text{Np}_{\text{VI}}\text{O}_2(\text{OH})_4^{2-}$  ou d'espèces mixtes  $\text{Np}_{\text{V}}\text{-OH-CO}_3$  non prises en compte jusque-là. La chimie en solution des radioéléments reste ainsi un axe de développement pour les besoins de modélisation en stockage. Les axes de développements sont en particulier :

- La spéciation des radionucléides en milieux cimentaires (conditions hyperalcalines, riches en silicium),
- La stabilité des complexes de radionucléides avec différents acides carboxyliques issus de la dégradation des déchets polymères en milieux neutres à alcalins.
- Les corrections de température des constantes de stabilité des espèces en solution et des solides de radionucléides sur un domaine de 20°C à 90°C.

### Termes sources des déchets et comportement des radionucléides dans les systèmes chimiques complexes (i.e. champ proche des colis de déchets)

#### ➤ *Mécanismes d'insolubilisation*

Les combustibles usés doivent faire l'objet d'études afin de s'assurer que Cigéo pourrait les prendre en charge. Outre le comportement intrinsèque de la matrice UOx (ou MOx), un enjeu est d'évaluer la précipitation des radionucléides à proximité immédiate du colis. Les conditions particulières à étudier font notamment référence à des températures élevées (jusqu'à 90°C en exploratoire), à la présence d'acier et de produits de corrosion, ainsi qu'à la disponibilité en silicate et carbonate. Les mécanismes de co-précipitation de radionucléides avec les produits de corrosion des aciers ont été déjà montrés, mais restent à évaluer plus largement en termes de marges de sûreté. Par ailleurs, la stabilité des composés silicatés de radionucléides reste un sujet ouvert, tant vis-à-vis du manque de données que de leur précision.

#### ➤ *Géochimie des radioéléments en fonction de la température*

La problématique de ces interactions, puis de la mobilité des radionucléides au-delà du champ très proche des colis de déchets, doit être traitée en fonction de la température pour toutes les alvéoles de déchets exothermiques. L'Andra a fixé par des dispositions de conception la température maximale à 50-60°C lorsque les radionucléides sont relâchés sous eau. Cette limitation est en partie liée aux incertitudes importantes sur le comportement chimique et physico-chimique des radionucléides en conditions de stockage pour des températures plus élevées. Il s'agit d'une contrainte qui s'applique sur le dimensionnement des conteneurs de stockage et sur l'emprise des zones de stockage de haute activité. Un objectif à moyens termes est de relaxer les exigences jusqu'à des températures de l'ordre de 70-80°C lorsque les radionucléides sont relâchés sous eau. Les connaissances à acquérir sur ce domaine de température sont relatives à la spéciation aqueuse, à la stabilité et l'évolution des phases solides amorphes porteuses des radionucléides, et enfin aux interactions entre radionucléides dissous et surfaces solides.

### Tranfert des radionucléides dans les milieux naturels

#### ➤ *Echange isotopique et autres mécanismes à cinétiques lentes*

L'Andra dispose pour les argilites du Callovo-Oxfordien d'un modèle de transfert diffusif robuste. Les retards des radionucléides à la diffusion sont pour la plupart issus de mesures et calculs de sorption rendant compte de temps caractéristiques courts, reposant sur la fraction argileuse de la roche. Cependant, les temps de résidence des radionucléides autorisent des mécanismes cinétiquement plus lents faisant intervenir l'échange isotopique avec les isotopes stables initialement présents dans la roche. L'étude de ces échanges isotopiques repose sur la mesure de faibles activités (vis-à-vis des fractions molaires entre isotopes stables et radioactifs) et sur des techniques de caractérisation sur des solides naturels en milieu ionisant. Pour la plupart des radionucléides, l'enjeu relève de l'évaluation de marges de sûreté. Un cas particulier est celui du  $^{14}\text{C}$ .

➤ *Radionucléides volatiles et catalyse biotique*

Le  $^{14}\text{C}$  est présent dans les résines échangeuses, dans les déchets à base de métaux activés et dans les graphites. Il se retrouve ainsi dans les inventaires du centre FMA de l'Aube, de Cigéo et du projet de stockage Faible Activité Vie Longue en concept de sub-surface étudié actuellement par l'Andra. La mobilité de  $^{14}\text{C}$  notamment en milieux cimentaires est fonction de sa spéciation sous formes gazeuses et dissoutes, inorganiques et organiques. Les enjeux sont (i) la quantification de chacune de ces fractions en conditions de stockage, (ii) la définition de modèles réactionnels pour les principales espèces porteuses de  $^{14}\text{C}$  en conditions saturées ou partiellement saturées en eau, et (iii) l'évaluation des changements de spéciation par processus biotiques.

Comportement des radionucléides dans les environnements de surface

Les contaminations bas-niveaux et les longues échelles de temps sont des critères primordiaux pour évaluer les risques d'exposition aux radionucléides dans les environnements de surface. Pour éviter des sous-estimations dans les évaluations de risque à long terme, les modèles radio-écologiques et éco-toxicologiques utilisés par l'Andra pour le calcul d'impact des Centres de stockage se basent sur des concentrations totales et adoptent une vision simplifiée des phénomènes de redistribution des contaminants dans des systèmes à l'équilibre avec des valeurs de transfert pénalisantes. La position de l'Andra est ici dictée par la réglementation et des critères de radioprotection.

➤ *Cycles biogéochimiques*

Au-delà de cette approche de sûreté sur ce domaine, un enjeu de la communauté scientifique devrait viser une description plus précise du cycle biogéochimique des radionucléides dans des écosystèmes typiques avec le développement de modèles dynamiques et semi-mécanistiques reposant sur leur spéciation. De tels modèles peuvent être utilisés comme outils de questionnement, pour traiter des incertitudes, en support aux modèles conventionnels appliqués par l'Andra. Cette approche des mécanismes vise une maîtrise des taux de transformation des différents pools (fixe/mobile, organique/inorganiques, bio-disponible/neutralisé) des radionucléides dans le sol ou la végétation, qui est nécessaire pour intégrer explicitement l'effet de la spéciation sur le risque d'accumulation. La complexité de la biogéochimie de la plupart des radionucléides implique souvent un cycle organique important associé à l'action de la végétation et au turnover de la matière organique. Les processus naturels de formation et minéralisation des pools organiques peuvent influencer l'accumulation, le recyclage voire la volatilisation et finalement le temps de résidence des radionucléides dans l'environnement ainsi que leur transport à l'interface des écosystèmes terrestres et aquatiques. Le lien entre la spéciation (organique vs. inorganique) et la mobilité/biodisponibilité de ces radionucléides représente ainsi un domaine de recherche actuel particulièrement ouvert pour la communauté scientifique.