
	CEA/DEN/DANS/DPC/DIR DO 58 16/12/14  14MMH-A000079 diffusé le : 16/12/14	NT/DPC/DIR-CP/14-07-A
	Note Technique DEN	Page 1/40

DIRECTION DE L'ENERGIE NUCLEAIRE

Inventaires de matières organiques et complexants dans les colis MA-VL (Rapport PNGMDR 2013-2015)

Direction de l'énergie nucléaire
 Centre de Saclay
 91191 Gif sur Yvette Cedex
www.cea.fr



CEA/DEN/DANS/DPC/DIR

DO 58 16/12/14



14MMHA000079

diffusé le: 16/12/14

Page 2/40

NT/DPC/DIR-CP/14-07-A

Inventaires de matières organiques et complexants dans les colis MA-VL**MOTS CLEFS**

Colis MAVL, terme source chimie, terme source gaz, radiolyse, lixiviation, produit de dégradation hydrosoluble, dihydrogène, matériaux organiques, matrice cimentaire, STORAGE, DOREMI

RESUME / CONCLUSIONS de même niveau de confidentialité que le document

La radiolyse des matériaux organiques présents dans les déchets conduit à la production de gaz et à la production de composés hydrosolubles potentiellement complexants de radionucléides émetteurs alpha. Afin de conforter et optimiser la sûreté opérationnelle de l'entreposage, du transport et du stockage géologique profond des déchets MA-VL, le CEA et AREVA-NC ont mis en place des programmes de recherche et développement visant à instruire les questions liées à la détermination de ces termes sources.

Les déchets polymères contaminés sont majoritairement conditionnés dans des colis cimentés, garantissant ainsi un confinement des radionucléides, et une immobilisation du terme source radioactif dans une matrice minérale de blocage. Concernant le terme source gaz, deux outils ont été développés applicables en fonction de la typologie de colis cimentés. Ils permettent de déterminer la production de gaz de radiolyse des matériaux organiques (STORAGE) et de la matrice cimentaire (DOREMI).

En condition d'entreposage, la dégradation des matériaux organiques présents dans les colis de déchets nucléaires est due à la radiolyse en présence d'oxygène. Dans la phase de stockage, en présence d'eau, l'hydrolyse basique devient prédominante. Les études de R&D se sont donc attachées à préciser l'impact de la radio-oxydation sur l'hydrolyse basique des matériaux polymères. Ces études ont permis de préciser les principales lois de comportement avec la dose, l'atmosphère et la nature des particules ionisantes sur les polymères industriels et des matériaux modèles. Un protocole spécifique de lixiviation des polymères radio-oxydés a été mis en place et a permis la quantification des acides retenus par l'Andra pour la conduite des études d'impact en stockage.

Des études ont été consacrées au pouvoir complexant des produits de dégradation hydrosolubles (PDH) en utilisant l'euprotium comme simulant des actinides (III). Dans les conditions pénalisantes utilisées pour réaliser ces études, quels que soient les polymères étudiés (PVC industriel, PVC pur), la concentration maximale en PDH est de l'ordre de 1 mol/L. Dans ce cas, la présence de PDH se traduit par l'augmentation modérée de la solubilité d'un ordre de grandeur (10^{-5} mol.L⁻¹ au lieu de 10^{-6} mol.L⁻¹).

Pour modéliser à grande échelle le transfert des radionucléides dans l'environnement de stockage géologique, avec prise en compte de l'effet des molécules organiques issues de la dégradation de colis de déchets MA-VL, des études sur la quantification des paramètres de transport réactif des molécules organiques d'intérêt ont été menées. Il a été montré que le comportement en sorption spécifique des organiques et leur exclusion anionique indiquent des mécanismes différents, voire des phases différentes de celles impliquées dans la sorption des cations. La prise en compte de ces différences est potentiellement nécessaire pour modéliser le transport des molécules organiques dans le Callovo-Oxfordien

**Inventaires de matières organiques et complexants dans les colis MA-VL****SOMMAIRE**

Glossaire.....	5
1. Objet du document.....	6
2. Introduction.....	6
2.1 Présentation des principaux colis CEA de type MA-VL et de l'inventaire des déchets contenant des matériaux organiques.....	6
2.2 Conséquences de la radiolyse des polymères.....	7
2.2.1 Terme source gaz de radiolyse.....	7
2.2.2 Terme source chimie.....	8
2.3 Objectif des études de recherche et développement.....	8
3. Terme source gaz de radiolyse.....	8
3.1 Déchets hétérogènes.....	9
3.1.1 Présentation de STORAGE.....	9
3.1.2 Description de STORAGE.....	9
3.1.3 Section Simulation.....	10
3.1.4 Méthode de linéarisation.....	10
3.1.5 Validation sur fûts réels.....	11
3.1.6 Conclusions.....	12
3.2 Déchets homogènes.....	12
3.2.1 Présentation des différentes matrices.....	12
3.2.2 Modèle DOREMI.....	13
3.2.3 Exemple d'application du modèle DOREMI.....	16
3.2.4 Conclusions.....	17
4. Terme source chimie.....	18
4.1 Production de produits de dégradation hydrosolubles.....	18
4.1.1 Principaux mécanismes de dégradation des polymères.....	18
4.1.2 Présentation de la méthodologie.....	19
4.1.3 Résultats.....	22
4.1.4 Conclusions.....	25
4.2 Pouvoir complexant des produits de dégradation hydrosolubles.....	27
4.2.1 Méthodologie.....	27
4.2.2 Résultats.....	29
4.2.3 Conclusions.....	32
4.3 Transfert et adsorption des produits de dégradation hydrosolubles sur l'argilite du site de stockage.....	33



CEA/DEN/DANS/DPC/DIR

DO 58 16/12/14



14MMH-A000079

diffusé le: 16/12/14

Page 4/40

NT/DPC/DIR-CP/14-07-A

Inventaires de matières organiques et complexants dans les colis MA-VL

4.3.1	Méthodologie	33
4.3.2	Résultats	34
5.	Conclusions.....	36
5.1	Terme source gaz de radiolyse	36
5.2	Terme source chimie	36
6.	Bibliographie	38
Annexe 1 : Formules chimiques des différents acides		40
Annexe 2 : Propriétés des principaux acides et diacides		40



CEA/DEN/DANS/DPC/DIR

DO 58 16/12/14



14MMHA000079

diffusé le : 16/12/14

Page 5/40

NT/DPC/DIR-CP/14-07-A

Inventaires de matières organiques et complexants dans les colis MA-VL**GLOSSAIRE**

Terme / sigle	Définition
ANDRA	Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs
ASN	Autorité de Sûreté Nucléaire
ASND	Autorité de Sûreté Nucléaire Défense
BAG	Boîte à gants
CNE	Commission Nationale d'Evaluation
COT	Carbone organique total
DOREMI	Description Opérationnelle de la Radiolyse de l'Eau dans les Matériaux Irradiés
EDTA	Ethylène diamine tétraacétique
EPDM	Terpolymère d'éthylène, de propylène et de diène
EPR	Copolymère d'éthylène et de propylène
ICP-AES	Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy
IRSN	Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire
MA-VL	Moyenne Activité – Vie Longue
MOP	Modèle opérationnel
PDH	Produit de dégradation hydrosoluble
PNGMDR	Plan National de Gestion des Matières et des Déchets Radioactifs
PP	Polypropylène
PRELOG	Polymères sous Radiolyse pour l'Etude des Lixiviats Organiques et des Gaz
PUR	Polyuréthane
PVC	Polychlorure de vinyle
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
REI	Résine échangeuse d'ions
SLRT	Spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle
STEMA	Station de traitement des effluents de Marcoule
STORAGE	Simulation Tool Of Radiolysis Gas Emissions
TEL	Transfert d'énergie linéique
TS	Terme source
UCDA	Unité de Conditionnement des Déchets Alpha

**Inventaires de matières organiques et complexants dans les colis MA-VL****1. OBJET DU DOCUMENT**

Ce document répond à la demande de l'article 18-II, 2^e alinéa, du décret PNGMDR N°2013-1304 du 27/12/2013 qui est rappelée ci-dessous :

« Le CEA transmet aux ministres chargés de l'énergie, de la sûreté nucléaire et de la défense, pour le 31 décembre 2014, un rapport présentant un inventaire des matières organiques présentes ainsi que des complexants qu'elles sont susceptibles de produire au sein des colis de déchets alpha à produire ou en cours de production. Ce rapport comprend, en outre, les résultats des campagnes de mesures de dégazage en cours et les comparaisons avec les résultats de la modélisation. Il complète l'estimation des taux de dégazage des colis de déchets alpha en y ajoutant l'estimation de l'hydrogène provenant de la radiolyse de l'eau interstitielle du béton du conteneur. L'ASN, l'ASND et l'Andra sont saisies pour avis sur ce rapport ».

2. INTRODUCTION**2.1 PRESENTATION DES PRINCIPAUX COLIS CEA DE TYPE MA-VL ET DE L'INVENTAIRE DES DECHETS CONTENANT DES MATERIAUX ORGANIQUES**

Les déchets contenant des matières organiques, irradiants ou riches en émetteurs α correspondent essentiellement à des déchets technologiques générés lors des opérations d'exploitation, de maintenance ou de démantèlement, réalisées dans les installations du cycle du combustible (ateliers, usines, laboratoires) et dans les procédés de reprise et conditionnement des déchets anciens.

Dans l'ensemble de ces installations sont générés des déchets tels que :

- Des déchets d'exploitation : manches vinyles, gants, chiffonnettes, filtres, joints ...
- Des équipements de procédés : câbles, pièces métalliques, éléments de boîte à gants (BAG)...

L'inventaire des matériaux utilisés dans les installations par le CEA et AREVA NC a permis de définir une dizaine de polymères industriels couvrant l'ensemble des matériaux présents dans les colis de déchets (Tableau 1).

Tableau 1 : Liste des principaux matériaux organiques présents dans l'inventaire des déchets d'AREVA NC et du CEA.

Polymère	Matériel
Polyéthylène (PE)	Flaconnage
Polypropylène (PP)	Flaconnage, filtre, papier absorbant
Polychlorure de vinyle (PVC)	Manche de boîte à gants, filtre
Polyéthylène chlorosulfoné ou hypalon® (CSPE)	Gants
Néoprène® (CR)	Gants
Polyuréthane (PUR)	Gants, manches de boîte-à-gants
Cellulose	Papier – carton, coton
Ethylène propylène rubber (EPR)	Joint torique
Elastomère fluoré	Joint torique
Polycarbonate (PC)	Panneau de boîte-à-gants
Résines échangeuses d'ions (REI)	



CEA/DEN/DANS/DPC/DIR

DO 58 16/12/14



14MMHA000079

diffusé le: 16/12/14

Page 7/40

NT/DPC/DIR-CP/14-07-A

Inventaires de matières organiques et complexants dans les colis MA-VL

Les seuls déchets activés proviennent d'éléments métalliques. Dès lors, pour l'essentiel, les déchets radiolysables sont contaminés par des déchets plutonifères et d'actinides.

Les colis CEA concernés par cette approche sont pour l'essentiel constitués d'une matrice de blocage ciment :

- CEA-050 : 870L FI/liant hydraulique (α , Pu) (famille de colis incluant des déchets de démantèlement) ;
- CEA-060 : 500L MI/liant hydraulique (à partir du 30/03/1994) (familles de colis intégrant des déchets de démantèlement) ;
- CEA-080 : 870L FI/ciment bitume produits de 1972 à 1990 ;
- CEA-090 : 870L FI/liant hydraulique produits de 1990 à fin 1993 ;
- CEA-110 : 500L MI/ciment bitume produits de 1970 à 1990 ;
- CEA-120 : 500L MI/liant hydraulique produits de 1990 à 1994 ;
- CEA-330 : 870L FI/liant hydraulique (α , Pu) contenant les déchets entreposés à PEGASE (Cadarache) ;
- CEA-1100 : 870L FI/liant hydraulique (α , Pu) produits par l'UCDA (Marcoule).

2.2 CONSEQUENCES DE LA RADIOLYSE DES POLYMERES

La radiolyse des matériaux organiques présents dans les déchets conduit à la production de gaz et à la production de composés hydrosolubles potentiellement complexants de radionucléides émetteurs alpha (transuraniens).

2.2.1 Terme source gaz de radiolyse

Sous l'effet des rayonnements ionisants, les déchets polymères subissent des processus de radiolyse conduisant à la genèse de gaz (non radioactifs), principalement du dihydrogène.

Le principal risque à maîtriser dans les installations nucléaires (atelier de fabrication de colis, entreposage, stockage), est celui dû à l'accumulation de gaz inflammables (dihydrogène, méthane). La vitesse de production de ces gaz, et plus particulièrement du dihydrogène des colis, doit être estimée afin d'une part, de dimensionner la ventilation utilisée dans les ouvrages nucléaires gérant les colis de déchets, et d'autre part, d'estimer l'impact d'un arrêt temporaire de la ventilation.

Le colis primaire étant la première barrière de confinement, il est nécessaire d'évaluer l'éventuelle occurrence d'une perte de confinement, conséquence de la corrosion du conteneur primaire métallique liée à des composés acides, ou par dégradation de la matrice cimentaire. Concernant la corrosion des métaux, le chlorure d'hydrogène (HCl) provenant de la dégradation des polymères chlorés tels que le PVC est le principal composé à considérer. Pour les liants hydrauliques, les espèces à quantifier sont, à nouveau, l'acide chlorhydrique qui peut réagir avec les hydrates et les ions sulfates et nitrates produits principalement par la dégradation des résines échangeuses d'ions (REI).

Le terme source (TS) gaz est majoritairement lié au dihydrogène, bien que l'estimation de la production d'autres gaz soit également considérée. Toutefois, le risque lié à la formation de dihydrogène reste le plus significatif parce que, d'une part, ce risque est à gérer dès l'entreposage amont au stockage des colis de déchets, et d'autre part, parce que la formulation des matériaux industriels limite la production des autres gaz. Par exemple, des PVC contiennent des charges calciques qui piègent en partie ou en totalité le chlorure d'hydrogène formé lors de la dégradation de ce matériau.

**Inventaires de matières organiques et complexants dans les colis MA-VL**

2.2.2 Terme source chimie

La resaturation en eau du site de stockage entraînera une lixiviation¹ c'est-à-dire une extraction progressive des produits solubles dans l'eau. Parmi les produits extraits, se trouvent des composés organiques hydrosolubles issus de la dégradation oxydante des polymères, qui pourraient potentiellement modifier la mobilité des radionucléides et augmenter leur migration hors des alvéoles de stockage. L'effet de ces produits vis-à-vis des actinides peut être, soit d'augmenter leur solubilité, soit de modifier leur rétention par les composants ouvragés ou l'argilite.

Concernant les molécules potentiellement complexantes vis-à-vis des radionucléides, l'Andra a retenu plus particulièrement les acides carboxyliques suivants :

- L'acide acétique CH_3COOH issu essentiellement du polyéthylène,
- L'acide phtalique $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ issu des plastifiants du polychlorure de vinyle,
- L'acide adipique $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ issu de l'hydrolyse de polyuréthane à segments souples de type polyester,
- L'acide glutarique $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ représentatif des diacides carboxyliques relâchés par le polyéthylène,
- L'acide isosaccharinique $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (ISA) issu de la dégradation de la cellulose.

2.3 OBJECTIF DES ETUDES DE RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT

Afin de conforter et optimiser la sûreté opérationnelle de l'entreposage, du transport et du stockage géologique profond des déchets MA-VL, le CEA et AREVA-NC ont mis en place des programmes de R&D visant à instruire les questions liées à la détermination des termes sources gaz de radiolyse et molécules hydrosolubles issus de la radiolyse des déchets technologiques à base de matériaux organiques.

3. TERME SOURCE GAZ DE RADIOLYSE

Dans les colis, deux systèmes sont sensibles à la radiolyse : les déchets technologiques contenant des matériaux organiques et l'eau présente dans la matrice cimentaire utilisée pour immobiliser les déchets. En pratique, il existe principalement deux typologies de colis cimentés de type MA-VL :

- les déchets hétérogènes pour lesquels la matrice cimentaire n'est pas en contact direct avec les sources d'irradiation,
- les déchets homogènes pour lesquels les déchets sont dispersés dans la matrice.

Pour les déchets hétérogènes, les sources d'irradiation sont majoritairement composées d'émetteurs de particules α (déchets riches α). Par conséquent, la puissance absorbée par la matrice cimentaire est faible et sa contribution à la production de dihydrogène peut être négligée par rapport à celle des déchets organiques. Dans ce cas, l'outil STORAGE (*Simulation Tool Of Radiolysis Gas Emissions*) développé conjointement par AREVA-NC et le CEA sera utilisé.

Pour les déchets homogènes (exemple : colis de boues cimentées), c'est l'irradiation de la matrice qui est majoritaire. Dès lors, il faut faire appel à l'outil DOREMI (*Description Opérationnelle de la Radiolyse de l'Eau dans les Matériaux Irradiés*) développé par le CEA pour déterminer la production de gaz.

Les deux outils STORAGE et DOREMI, utilisés pour déterminer la production de gaz de radiolyse des matériaux organiques et de la matrice cimentaire respectivement, sont présentés dans la suite.

¹ La lixiviation est une opération qui consiste à faire passer lentement un solvant à travers un matériau pour en extraire un ou plusieurs constituants solubles.



3.1 DECHETS HETEROGENES

3.1.1 Présentation de STORAGE

Les programmes de R&D ont permis de développer :

- une base de données PRELOG (*Polymères sous Radiolyse pour l'Etude des Lixiviats Organiques et des Gaz*) intégrant plusieurs milliers de valeurs relatives aux rendements radiochimiques de formation de gaz de radiolyse et de consommation d'oxygène des polymères couramment utilisés dans l'industrie nucléaire et les laboratoires de recherche nucléaire,
- un modèle opérationnel de relâchement conservatif basé sur des hypothèses réalistes.

La démarche a été présentée lors de la CNE (07 janvier 2010 « Production d'hydrogène par radiolyse dans les déchets organiques »). L'IRSN a également émis un avis favorable sur cette démarche scientifique et opérationnelle, suite à la remise d'un rapport conjoint CEA/AREVA-NC dans le cadre du PNGMDR 2010-2012 (Avis IRSN N° 2012-00277).

A partir de cette démarche commune, AREVA-NC et le CEA ont entamé en 2012 la réalisation d'un outil logiciel appelé STORAGE dédié à la simulation des émissions gazeuses par radiolyse produites par les colis de déchets nucléaires.

L'objectif de STORAGE est de disposer de résultats de calculs de prédiction d'émission gazeuse en regroupant sous une interface utilisateur unique l'ensemble des outils de simulation et en offrant un accès direct à la base de données PRELOG.

La procédure de qualification du logiciel STORAGE est basée sur une confrontation avec des mesures réalisées sur fûts et colis réels (voir §3.1.5).

3.1.2 Description de STORAGE

L'outil comporte 7 sections :

- **Définition** : saisie du nom et de la date de constitution du colis.
- **Colis** : saisie du type de colis. Les types de colis CEA prédéfinis sont :
 - o Conteneur acier noir 870 L type 313,
 - o Conteneur 500 L type 313 MA,
 - o Conteneur 870 L pour déchets en vrac,
 - o Conteneur 870 L pour déchets compactables.Un colis se compose de cinq éléments : le corps et le couvercle du conteneur, le corps et le couvercle de l'enveloppe interne (si elle existe) et enfin les déchets.
- **Matériaux** : définition des sources, de l'inventaire des déchets et des matériaux constitutifs du conteneur et de l'enveloppe interne, si elle existe.
- **Radioactivité** : définition des inventaires radiologiques associés aux différents types de sources et du mode de contamination des constituants par les sources. La ou les dates de référence des inventaires est également saisie.
- **Gaz** : définition des rendements radiolytiques de formation de gaz associés à chaque constituant. Les données sont issues de la base PRELOG et correspondent majoritairement à des rendements radiolytiques extrapolés à dose nulle et à température ambiante. L'effet de la dose sur la vitesse de production des gaz de radiolyse peut également être défini en fonction de la disponibilité des données.
- **Simulation** : choix du mode de calcul.



- **Visualisation** : affichage des données calculées qui sont les débits volumiques ou molaires de gaz, la pression et la composition gazeuse.

3.1.3 Section Simulation

De manière générale, le débit total d'un gaz g s'exprime en mol/s et s'écrit :

$$Q_g(t, T, p) = \sum_s \sum_{i_s} \sum_j \sum_k P_{abs}^{i_s, j, k}(t) \cdot G_g^{j, k}(t, T)$$

avec

- i_s : isotope présent dans la source s
- k : constituant du colis
- j : type de particule ou de rayonnement (α, β, γ)
- $P_{abs}^{i_s, j, k}(t)$: puissance de la particule ou du rayonnement j , associé à l'isotope i_s , absorbée par le constituant k à l'instant t (W)
- $G_g^{j, k}$: rendement radiolytique de formation du gaz g du constituant k pour un type de particule ou de rayonnement j (mol/J)

Le calcul de la puissance absorbée peut être réalisé soit à l'aide de logiciels tels que MCNPx ou TRIPOLI-4, STORAGE étant capable de lire les fichiers de sortie de ces logiciels, soit en utilisant une méthode de linéarisation, présentée dans la partie suivante.

3.1.4 Méthode de linéarisation

Cette méthode suppose que la répartition des sources et des déchets est suffisamment homogène pour définir des grandeurs moyennes.

Pour chaque couple source-constituant (une source est également un constituant), cinq configurations possibles sont définies :

- Configuration 1 : sources réparties à la surface du constituant sous forme de grains posés,
- Configuration 2 : sources réparties à la surface du constituant sous forme de grains incrustés,
- Configuration 3 : sources distribuées de manière homogène à l'intérieur du constituant,
- Configuration 4 : sources réparties aléatoirement par rapport au constituant,
- Configuration 0 : sources réparties aléatoirement par rapport au constituant et l'irradiation par les particules α est écrantée.

Pour une source s et un constituant k , on a :

$$\begin{aligned} Q_g^{s, k}(t, T, p) = & \bar{f}_{s, k}^{\alpha} \cdot (1 - \bar{a}_s^{\alpha}) \cdot P_{em}^{s, \alpha}(t) \cdot G_g^{\alpha, k}(t, T) \\ & + \bar{\delta}_k^{\beta} \cdot w_k \cdot (1 - \bar{a}_s^{\beta}) \cdot P_{em}^{s, \beta}(t) \cdot G_g^{\beta, k}(t, T) \\ & + \bar{\delta}_k^{\gamma} \cdot w_k \cdot (1 - \bar{a}_s^{\gamma}) \cdot \bar{\lambda}_s^{\gamma} \cdot P_{em}^{s, \gamma}(t) \cdot G_g^{\gamma, k}(t, T) \end{aligned}$$

Si s est une source radiolysable, on a :

$$\begin{aligned} Q_g^{s, s}(t, T, p) = & [\bar{f}_{s, s}^{\alpha} (1 - \bar{a}_s^{\alpha}) + \bar{a}_s^{\alpha}] \cdot P_{em}^{s, \alpha}(t) \cdot G_g^{\alpha, s}(t, T) \\ & + [\bar{\delta}_s^{\beta} \cdot w_s \cdot (1 - \bar{a}_s^{\beta}) + \bar{a}_s^{\beta}] \cdot P_{em}^{s, \beta}(t) \cdot G_g^{\beta, s}(t, T) \\ & + [\bar{\delta}_s^{\gamma} \cdot w_s \cdot (1 - \bar{a}_s^{\gamma}) + \bar{a}_s^{\gamma}] \cdot \bar{\lambda}_s^{\gamma} \cdot P_{em}^{s, \gamma}(t) \cdot G_g^{\gamma, s}(t, T) \end{aligned}$$



avec

- $P_{em}^{s,j}(t)$: puissance de la particule ou du rayonnement j associé à la source s à l'instant t (W),
- $\bar{f}_{s,k}^{\alpha}$: coefficient dépendant de la configuration du constituant k par rapport à la source s ,
- \bar{a}_s^j : coefficient d'auto-absorption moyen de la particule ou rayonnement j associé à la source s ,
- $\bar{\lambda}_s^{\gamma}$: fraction d'énergie déposée à l'intérieur du colis par les rayonnements γ associés à la source s ,
- w_k : fraction massique du constituant k ,
- $\bar{\delta}_k^{\beta}$: facteur correctif pour les particules β permettant de corriger l'effet de mélange,
- $\bar{\delta}_k^{\gamma}$: facteur correctif pour les rayonnements γ permettant de corriger l'effet de mélange.

Pour les particules α , si la source s contamine le constituant k , la valeur de $\bar{f}_{s,k}^{\alpha}$ sera calculée de la manière suivante en fonction de la configuration choisie :

Configuration 1	Configuration 2	Configuration 3	Configuration 4	Configuration 0
$\bar{f}_{s,k}^{\alpha} = \frac{w_k^S + w_k^V}{2}$	$\bar{f}_{s,k}^{\alpha} = w_k^S$	$\bar{f}_{s,k}^{\alpha} = \bar{\delta}_{s,k}^{\alpha} \cdot w_k$	$\bar{f}_{s,k}^{\alpha} = w_k^V$	$\bar{f}_{s,k}^{\alpha} = 0$

- w_k^S : fraction surfacique du constituant k ,
- w_k^V : fraction volumique du constituant k ,
- $\bar{\delta}_{s,k}^{\alpha}$: facteur correctif pour les particules α permettant de corriger l'effet de mélange.

Finalement, les paramètres \bar{a}_s^{α} , \bar{a}_s^{β} , \bar{a}_s^{γ} , $\bar{\lambda}_s^{\gamma}$, $\bar{\delta}_{s,k}^{\alpha}$, $\bar{\delta}_k^{\beta}$, $\bar{\delta}_k^{\gamma}$ sont définis par l'utilisateur et $\bar{f}_{s,k}^{\alpha}$, \bar{f}_k^{β} , \bar{f}_k^{γ}

sont calculés à partir de la définition des configurations source-constituant.

La puissance émise est calculée à partir des activités de chaque isotope et des données de la base JEFF 3.0. L'évolution temporelle des activités est calculée en utilisant le code CESAR 5.32 ou CESAR 5.33.

Enfin, il est supposé que l'enveloppe interne EI (corps et couvercle) ne subit l'irradiation que des rayonnements γ . Si elle contient des composants radiolysables, sa contribution à la production de gaz de radiolyse, doit être ajoutée au débit gazeux total :

$$Q_g^{s,EI}(t, T, p) = (\lambda_{s,EI-corps}^{\gamma} \cdot G_g^{\gamma,EI-corps}(t, T) + \lambda_{s,EI-couvercle}^{\gamma} \cdot G_g^{\gamma,EI-couvercle}(t, T)) \cdot P_{em}^{s,\gamma}(t)$$

En général, l'enveloppe interne est suffisamment dense et épaisse pour supposer que :

$$\lambda_{s,EI-corps}^{\gamma} + \lambda_{s,EI-couvercle}^{\gamma} \approx 1 - \lambda_s^{\gamma}$$

Il faut noter que cette contribution est négligeable pour une majorité de colis CEA.

3.1.5 Validation sur fûts réels

Dans l'objectif de valider la démarche et le modèle opérationnel (MOP) développé par le CEA, des campagnes de mesures de production de dihydrogène de radiolyse sur déchets réels ont été réalisées sur des déchets α Pu PEGASE. Ce cas est jugé enveloppe en ce qui concerne la radiolyse α des déchets type polymères. Les fûts de déchets primaires ont été conditionnés dans des colis 870 L (référence : CEA-330).

Deux types de mesures ont été réalisés :

**Inventaires de matières organiques et complexants dans les colis MA-VL**

- une campagne de mesure globale sur le lot entier des 2714 fûts de déchets primaires de 100 litres α Pu PEGASE réalisée dans la ventilation des entreposages avant le début des opérations de fabrication des colis MA-VL-CEA-330 dans l'INB-22 PEGASE,
- une campagne de mesures unitaires de production de dihydrogène dans l'INB-22 PEGASE sur un échantillon moyen de 29 fûts représentatif de la population totale.

La mesure globale a permis d'estimer que le "colis moyen" 870 L (CEA-330) produisait $8,6 \pm 0,3$ litres d' H_2 par an.

Cette valeur est en parfait accord avec les mesures unitaires sur les fûts qui estiment à $8,1 \text{ L.an}^{-1}.\text{colis}^{-1}$ la production de dihydrogène du colis moyen.

De plus, une étude statistique, réalisée sur un échantillon de 38 fûts primaires, a montré que 90% des colis de 870 L (CEA-300) ont un débit de dihydrogène annuel inférieur à $22 \text{ L.an}^{-1}.\text{colis}^{-1}$ avec un intervalle de confiance à 95% de $[20 ; 22] \text{ L.an}^{-1}.\text{colis}^{-1}$.

Pour le colis moyen (CEA-300), les calculs du MOP fournissent une prédiction de débit égal à $33 \text{ L.an}^{-1}.\text{colis}^{-1}$. Ces mesures confirment le caractère majorant de cette estimation. De plus, le résultat provenant de la modélisation opérationnelle est en accord avec l'étude statistique qui borne le débit de 90% des colis à $22 \text{ L.an}^{-1}.\text{colis}^{-1}$.

3.1.6 Conclusions

Un outil numérique nommé STORAGE a été développé afin de fournir un cadre générique et qualifié à l'ensemble des exploitants nucléaires pour réaliser les estimations des vitesses maximales de production de gaz de radiolyse.

Les mesures de production de dihydrogène réalisées sur les fûts réels présents dans l'installation PEGASE du CEA ont montré que les estimations du modèle opérationnel permettent d'obtenir une valeur majorante pour l'ensemble de la population et qu'il fournit également une valeur maximale, au moins pour 90% de la population.

3.2 DECHETS HOMOGENES

3.2.1 Présentation des différentes matrices

Il convient de distinguer les matrices cimentaires en fonction de leur position et de leur fonction au sein des colis de déchets conditionnés :

- Les matériaux de type mortier ou coulis mis en place dans les sur-enrobages (espaces annulaires disponibles entre un fût primaire ou un panier contenant les déchets et la paroi du colis) subissent une irradiation γ externe modérée.
- Les matériaux de type mortier ou coulis enrobant des déchets solides anhydres (typiquement métalliques) subissent une irradiation directe *a minima* de type β/γ et éventuellement α au contact, conduisant à une production de dihydrogène radiolytique potentiellement plus importante.
- Les enrobés résultant du mélange d'un ciment avec un déchet aqueux (concentrats d'évaporateur, résines échangeuses d'ions, boues) constituent de nouveaux matériaux composites qui ne conservent pas les caractéristiques d'un matériau cimentaire.

Dans la majorité des cas, les ciments utilisés sont de type Portland (CEM I) ou dérivés (CEM V, CEM III).



3.2.2 Modèle DOREMI

L'évaluation de la quantité de dihydrogène radiolytique produite par l'eau des matrices cimentaires s'appuie sur le modèle DOREMI. Ce dernier permet la simulation de la radiolyse de l'eau porale en prenant en compte les principaux phénomènes mis en jeu : décomposition primaire de l'eau liée à la nature des rayonnements, à l'activité des émetteurs et à la décroissance radioactive, réactions secondaires (espèces issues de la radiolyse de l'eau, solutés particuliers associés au fer), transport diffusif et convectif des espèces gazeuses, équilibres homogènes (principalement acido-basiques), équilibres hétérogènes (phases gazeuse/liquide et phases solide/liquide). La description cinétique de l'ensemble des phénomènes permet d'obtenir un niveau de couplage impactant fortement le résultat net de la radiolyse.

3.2.2.1 Radiolyse de l'eau cimentaire

Les rendements primaires β/γ utilisés sont issus du croisement des données expérimentales en fonction de la température (ELLIOT, 1994) et en fonction du pH (HAYON, 1965, HAÏSSINSKY, 1967). Les rendements primaires α à température ambiante sont issus de (AUCLAIR, 2001). Les valeurs de rendements définissant la décomposition primaire de l'eau à l'échelle de la microseconde respectent par ailleurs la relation fondamentale entre les différentes espèces primaires :

$$3 G_{HO_2} + 2 G_{H_2O_2} + G_{OH} = 2 G_{H_2} + G_{e_{aq}^-} + G_H = G_{-H_2O}$$

La cinétique de production primaire résulte du produit du rendement primaire (pour une espèce considérée) par le débit de dose, moteur de la radiolyse.

3.2.2.2 Détermination de la quantité d'eau libre et de gaz

Il est considéré que la radiolyse :

- 1) débute dans un matériau cimentaire mature où l'hydratation est arrivée à terme,
- 2) concerne le stock d'eau résiduelle après utilisation du stock d'eau initiale pour la formation des minéraux hydratés. Le calcul de l'eau résiduelle est basé sur le modèle d'hydratation de POWERS & BROWNYARD (1948) qui permet de calculer la porosité hors air occlus et d'en déduire les volumes d'eau résiduelle V_{liq} , le volume de gaz dans la porosité V_{gaz} et le taux de saturation des pores sat .

3.2.2.3 Gestion des gaz

Changement de phase dans les pores

En première instance, les gaz de radiolyse (O_2 et H_2) sont produits en phase aqueuse. Leur passage en phase gazeuse et leur re-solubilisation dans la solution porale sont décrits par une équation cinétique reposant sur l'échange interfacial. La valeur de la constante de transfert interfacial, pour un gaz donné, est basée sur le gaz de référence O_2 à 25°C (HUTCHINSON & SHERWOOD, 1937), sur son évolution en température selon une loi d'Arrhenius modifiée et sur une relation impliquant les coefficients de diffusion aqueuse. Au sein des pores, la partition d'un gaz en solution et en phase gazeuse repose par ailleurs sur la constante de Henry K , connue avec précision pour différents gaz (LIDE & KEHIAIAN, 1994) et sur les volumes respectifs V_{liq} et V_{gaz} . Il faut noter que l'aire interfaciale A correspondant à la surface de tous les ménisques, généralement inconnue, intervient assez peu.

Transport des gaz

Dans le cas où le contenu d'un colis de déchet cimenté est en communication avec l'atmosphère (colis respirant), le transport des gaz revêt une grande importance tant pour les gaz entrants (surtout O_2) que sortants (H_2). La diffusion gazeuse (Fick) et la convection (Darcy) sont traitées de façon couplée au moyen d'expressions cinétiques explicites basées sur l'approximation de l'équilibre quasi-stationnaire et sur les notions de concentrations et de gradients moyens dans la matrice cimentaire. Les équations cinétiques

**Inventaires de matières organiques et complexants dans les colis MA-VL**

obtenues en termes de concentrations (exemple avec le dihydrogène et gaz multiples) font apparaître des paramètres très sensibles tels que ceux définis précédemment (V_{liq} , V_{gaz} , sat) et z_{max} , l'épaisseur de matériau cimentaire. Les paramètres permettant d'évaluer le coefficient effectif de diffusion gazeuse, ainsi que la perméabilité intrinsèque k_{abs} sont à déterminer pour chaque type de matériau. Les coefficients de diffusion mutuelle entre les gaz A et B sont calculés à partir des propriétés de transport des gaz à pression modérée (GOSSE, 1991). La viscosité dynamique du mélange gazeux résulte par ailleurs d'une moyenne pondérée des viscosités des gaz individuels (LIDE & KEHIAIAN, 1994) où les coefficients d'interaction entre gaz sont négligés.

3.2.2.4 Réactions et cinétiques en solution

Solution porale

Il est considéré une solution modèle en équilibre avec la portlandite, avec une addition de NaOH permettant d'atteindre la valeur du pH du matériau considéré, généralement au-dessus de 13. Peuvent également entrer en ligne de compte des phases minérales porteuses du fer, générant une concentration constante de ces éléments durant la radiolyse. La prise en compte de l'ensemble des solutés avec leur spéciation permet de calculer différents paramètres tels que la force ionique intervenant dans les corrections d'activité, elles-mêmes impliquées dans les différents équilibres et le pH. Etant encore dans le domaine des solutions « diluées », les coefficients d'activité sont calculés avec le modèle de Debye-Hückel avec l'extension de Davies.

Réactions radiolytiques de l'eau

Il s'agit des réactions de cinétique d'ordre 2, exceptionnellement d'ordre 1, décrivant l'évolution du système chimique constitué par la solution porale sous rayonnement. Les constantes de réaction relevées dans la littérature, toutes issues de déterminations en solution, sont appliquées par défaut au milieu poreux. Sans pour autant constituer une liste exhaustive, la soixantaine de réactions utilisées sont consensuelles dans leur ensemble et sont extraites de la base de données du NIST américain (ROSS & AL., 1998) et de la synthèse de l'AECL canadien (ELLIOT & BARTELS, 2009). Les constantes de vitesse de certaines réactions peuvent différer d'un ordre de grandeur selon les auteurs. Les valeurs retenues pour les simulations se réfèrent aux travaux les plus détaillés ou examinant les pH se rapprochant le plus du milieu cimentaire.

Equilibres acido-basiques des radicaux, ions et molécules issus de l'eau

Pour les trois couples (H^*/e_{aq}^- , $OH^*/O^{\bullet-}$, $HO_2^*/O_2^{\bullet-}$), il existe des constantes de vitesse des deux réactions formant l'équilibre. Les constantes cinétiques des réactions associées aux couples OH^-/O^{2-} et HO_2^-/O_2^{2-} , manquantes, sont estimées à l'aide des constantes d'acidité, respectivement à partir d'une valeur arbitrairement rapide ($10^{10} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) ou d'une constante caractérisant le couple voisin H_2O_2/HO_2^- ($1,02 \times 10^6 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Equilibres de complexation du calcium et du sodium

Ils sont décrits par des couples de réactions dont les constantes de vitesse sont arbitraires mais en rapport avec la valeur des constantes de complexation respectives : $Ca^{2+}/CaOH^+$, $CaOH^+/Ca(OH)_2^0$ et $Na^+/NaOH^0$. Ce système, principalement responsable de la force ionique de la solution porale a fait l'objet d'une révision récente en fonction de la température (BOUNIOL & LAPUERTA, 2012).

Réactions radiolytiques et équilibres des espèces du fer

Due à la présence systématique de fer dans les matériaux cimentaires, une liste d'une soixantaine de réactions associée à onze équilibres de complexation relatifs aux espèces du fer aux états d'oxydation II, III et IV est ajoutée à la liste des réactions de l'eau. Bien que la qualité des données cinétiques soit inférieure à



Inventaires de matières organiques et complexants dans les colis MA-VL

celle du module « eau », elle permet de tenir compte de l'influence de cet élément de transition sur le taux de recyclage de dihydrogène radiolytique.

3.2.2.5 Equilibres minéraux

La solution porale est considérée comme étant en équilibre avec trois minéraux : la portlandite (calcium), le peroxyde de calcium octahydrate (peroxyde) et la ferrihydrite (fer). Les produits de solubilité de ces phases sont issus de (BOUNIOL & LAPUERTA, 2012, BOUNIOL, 2010). La modélisation de la précipitation et de la dissolution relève de l'application du principe de micro-réversibilité (KRUPKA & AL., 1966). Elle aboutit à un jeu d'équations cinétiques où l'évaluation précise du produit de la constante de dissolution par la surface apparaît relativement secondaire eu égard à l'évolution cinétique du système. Une valeur arbitraire compatible avec la résolution numérique est généralement située dans l'intervalle $10^{-4} - 10^{-8} \text{ mol.dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Par ailleurs, la conformation du réseau poreux ne permettant pas à l'ensemble de la surface solide d'être instantanément en équilibre avec l'ensemble du liquide interstitiel, la valeur de la surface minérale s'avère relativement indépendante de la taille du colis. Dans ces conditions, une valeur arbitraire de 1 m^2 peut lui être attribuée.

3.2.2.6 Evaluation du débit de dose dans l'eau porale

Le calcul du débit de dose initial par isotope et par type de rayonnement est une donnée d'entrée du modèle. Pour les rayonnements γ , les calculs sont réalisés à l'aide du code Monte-Carlo *TRIPOLI 4*, sur la base de la description géométrique du système, des activités du déchet et des propriétés du matériau composite (matrice + déchet) : masse volumique et composition élémentaire. Par ailleurs, le matériau est supposé homogène et la granulométrie des différents composés est ignorée. Pour les particules β , la fraction de dose communiquée à l'eau dépend des proportions volumiques de solide et d'eau liquide rencontrées sur le parcours des particules ainsi que des pouvoirs d'arrêt moyens de la matrice et de l'eau.

$$D_{\beta}' = \frac{A}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} V_{\text{matrice}}} \frac{(dE/dx)_{\beta,\text{eau}}}{(dE/dx)_{\beta,\text{matrice}}} \times c \cdot \sum_{n=1}^n i_n \cdot \bar{E}_{\beta n} \quad (\text{Gy/s})$$

où A : activité de l'isotope (Bq),

$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$: masse volumique de l'eau (kg/m^3),

V_{matrice} : volume de matrice incluant l'eau (m^3),

$(dE/dx)_{j,m}$: pouvoir d'arrêt moyen de la particule j dans le milieu m ($\text{keV}/\mu\text{m}$),

c : facteur de conversion énergétique ($1,60218 \times 10^{-13} \text{ J/MeV}$),

$i_n E_n$: produit de l'énergie de la particule p de rang n par son occurrence ($\sum i_n = 1$).

Lorsque la contamination α est disséminée dans la matrice cimentaire de façon homogène (solutions aqueuses, boues), une expression analogue est utilisée. La contribution de l'ion de recul est également ajoutée. Dans le cas de déchets hétérogènes contaminés en surface, le débit de dose doit être affecté d'un facteur $\frac{1}{2}$ puisque la moitié des projectiles est absorbée par le support (éléments métalliques par exemple) et l'autre moitié par la pâte de ciment.

3.2.2.7 Homogénéisation et calcul OD

Compte tenu de l'incomplétude du système réactionnel (impactant la chimie), et de la connaissance relativement peu précise du milieu poreux réel (impactant le transport des gaz), le parti pris initial est d'obtenir une estimation des quantités de dihydrogène radiolytiques produit par les colis de déchets cimentés en simulant la radiolyse de l'eau porale et les phénomènes couplés (transport, équilibres hétérogènes) dans le cadre d'une géométrie simplifiée et d'une homogénéisation globale. Dans cette

**Inventaires de matières organiques et complexants dans les colis MA-VL**

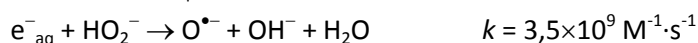
configuration, le choix du solveur CHEMSIMUL, spécialement dédié à la cinétique homogène, est parfaitement adapté.

Homogénéisation : elle concerne la composition chimique du déchet cimenté (pas de distinction entre la pâte de ciment et les substances enrobées vis-à-vis du transport du rayonnement γ) en vue du calcul de débit de dose moyen dans l'eau au sein du volume d'intérêt, à condition que le déchet soit considéré comme homogène (granulométrie jusqu'à centimétrique et répartition uniforme). Cette hypothèse ne s'applique pas systématiquement au débit de dose α où la matrice cimentaire peut être considérée à part.

Calcul OD : la mise en équation du transport gazeux convectif et diffusif est effectuée en géométrie 1D (flux nul en fond de colis et sur les parois latérales). En revanche, les profils de concentration résultant de l'approximation de l'équilibre quasi stationnaire pour les deux modes de transport permettent d'utiliser des gradients moyens de concentration et des concentrations moyennes au sein du matériau considéré. Le moteur du transport gazeux consiste donc en la différence entre une concentration moyenne représentative du milieu poreux sous rayonnement et une condition limite à la surface du matériau. A l'instar des espèces gazeuses, la concentration des différentes espèces dans le liquide poral est traitée comme au sein d'une solution homogène.

3.2.2.8 Réactions chimiques remarquables et recyclage du dihydrogène

Parmi les réactions constituant le module « eau » ou le module « fer », certaines chaînes réactionnelles sont directement impliquées dans la consommation partielle de l'hydrogène primaire, c'est-à-dire le recyclage du dihydrogène. Dans une solution aqueuse basique sans impuretés, le mécanisme de régulation est le suivant (chaîne réactionnelle d'Allen en milieu alcalin) :



Au bilan, le dihydrogène et l'équivalent basique du peroxyde d'hydrogène se recombinaient pour donner de l'eau avec des ions OH^- . En présence de fer en solution, ce mécanisme se trouve perturbé car les radicaux $\text{O}^{\bullet-}$ (très oxydants) et e^-_{aq} (très réducteurs) réagissent préférentiellement avec les deux valences de l'élément de transition :



3.2.3 Exemple d'application du modèle DOREMI

La détermination du terme source dihydrogène d'origine radiolytique est effectuée par simulation à partir d'un colis de 372 litres de boues cimentées, contenant des émetteurs $\alpha\beta\gamma$, issues de la station de traitement des effluents de Marcoule (STEMA). La radiolyse est simulée en système ouvert afin d'avoir accès à la quantité maximale produite. Cette approche conduit en effet à une production majorée de H_2 , du fait d'un faible taux de recombinaison, peu éloignée de la production primaire (due aux seuls rendements primaires, sans la contribution des réactions secondaires). Les simulations sont effectuées à 300 ans de façon à observer la disparition des principaux émetteurs $\beta\gamma$ à vie courte et privilégier l'influence de la radiolyse α liée aux émetteurs à vie longue. Elles sont menées pour une activité moyenne représentative de la composition radiologique des boues à cimenter. La température est fixée à 25°C. En termes de données de sortie principales, la simulation sous CHEMSIMUL (KIRKEGAARD & AL., 2008) à l'aide du modèle DOREMI permet d'évaluer les pressions au sein du matériau poreux et le taux journalier de dégazage de dihydrogène (Figure 1).



Inventaires de matières organiques et complexants dans les colis MA-VL

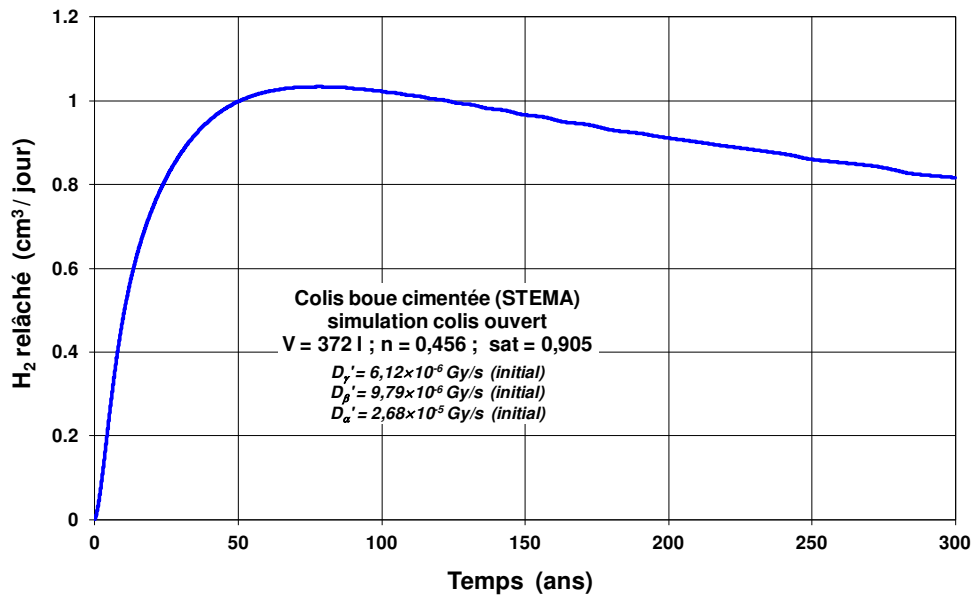


Figure 1 : Evolution de la quantité journalière de dihydrogène relâché par le colis de boues cimentées « STEMA » 372 litres à 25°C.

3.2.4 Conclusions

Le modèle DOREMI permet d'estimer la production de dihydrogène d'une matrice cimentaire soumise à des irradiations α , β , γ . Il prend en compte les rendements primaires de création des espèces réactives en milieu basique, les réactions secondaires de ces espèces, les différents équilibres acido-basiques et minéraux, l'effet de la présence spécifique de fer et le transport des gaz dans le réseau poreux. Le CEA l'a appliqué au cas particulier de colis de déchets produits sur ses sites.



4. TERME SOURCE CHIMIE

4.1 PRODUCTION DE PRODUITS DE DEGRADATION HYDOSOLUBLES

La démarche adoptée pour déterminer les quantités maximales de produits de dégradation hydrosolubles produits par les polymères présents dans les colis a été présentée lors de l'audition à la CNE2 le 15 mai 2013 («Programme de caractérisation des PDH et de leurs effets sur les radionucléides en milieu cimentaire»). Cette étude a été menée dans un programme de recherche tripartite Andra-AREVA-CEA.

En condition d'entreposage, la dégradation des matériaux organiques présents dans les colis de déchets nucléaires est due à la radiolyse en présence d'oxygène.

Dans la phase de stockage, en présence d'eau, l'hydrolyse basique devient prédominante.

Les études de R&D menées au CEA se sont attachées à préciser l'impact de la radio-oxydation sur l'hydrolyse basique des matériaux polymères.

4.1.1 Principaux mécanismes de dégradation des polymères

4.1.1.1 Radio-oxydation

L'irradiation d'un polymère en conditions oxydantes conduit à la formation de produits d'oxydation tels que des acides carboxyliques, des alcools, des cétones, des esters, des peroxydes et des hydroperoxydes. La Figure 2 résume les principales étapes de la dégradation des polymères et plus généralement des matériaux organiques sous rayonnements ionisants en conditions oxydantes (RIVATON & AL., 2005).

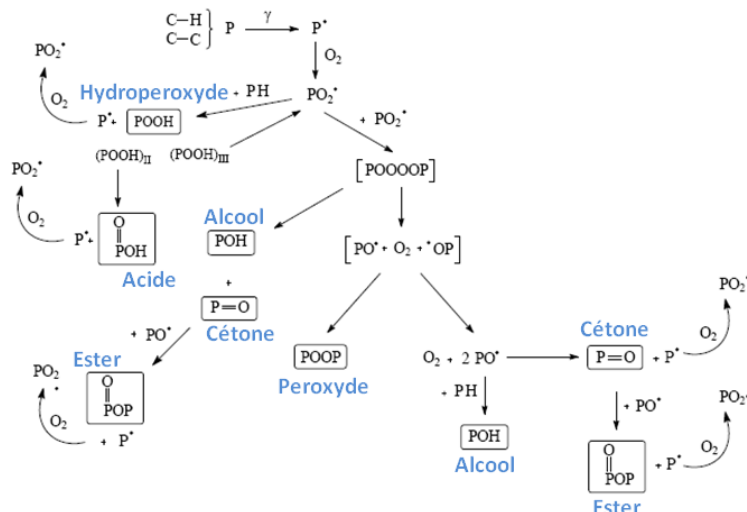


Figure 2. Mécanisme de dégradation radiolytique des polymères en conditions oxydantes (RIVATON & AL., 2005).

Ainsi, la dégradation des macromolécules induite par la radio-oxydation conduit d'une part à la formation de molécules d'oxydation de faible masse molaire possédant une ou plusieurs fonctions acides, et d'autre part à la création de groupements instables (hydroperoxydes) ou sensibles à l'hydrolyse (esters).

4.1.1.2 Hydrolyse

Les principaux groupements chimiques sensibles à l'hydrolyse sont : les groupements esters, amides, imides et, dans une moindre mesure, les groupements silicones, éthers et uréthanes. La vitesse de dégradation par hydrolyse dépend principalement de la composition du milieu réactionnel (pH, présence de métaux de transition...), de la perméabilité du matériau à l'eau et de la température. L'hydrolyse se

**Inventaires de matières organiques et complexants dans les colis MA-VL**

traduit par des coupures de chaînes qui entraînent une diminution de la masse molaire moyenne et la formation de molécules de faible masse molaire qui diffusent hors du polymère et se solubilisent dans la solution.

La cinétique d'hydrolyse des polymères non dégradés est très lente à température ambiante excepté pour les polyesters et les polyamides². Toutefois, celle-ci est fortement accélérée lorsque le polymère a été préalablement radio-oxdé. L'hydrolyse des groupements oxydés et plus particulièrement des fonctions esters conduit à une augmentation de la vitesse de relâchement des molécules hydrosolubles. Dans le cas d'un polymère oxydé, ce relâchement se fera en plusieurs phases: une première phase rapide correspondant à la diffusion des molécules de dégradation présentes dans le polymère, puis une deuxième phase associée à l'hydrolyse des fonctions oxydées. Lorsque ces dernières ont entièrement réagi, le polymère adopte un comportement proche d'un polymère non oxydé. Enfin, aux temps longs, une saturation est observée correspondant à la consommation de l'ensemble des groupements hydrolysables. L'évolution qualitative de la cinétique de relâchement des molécules hydrosolubles avec le temps est représentée schématiquement Figure 3.

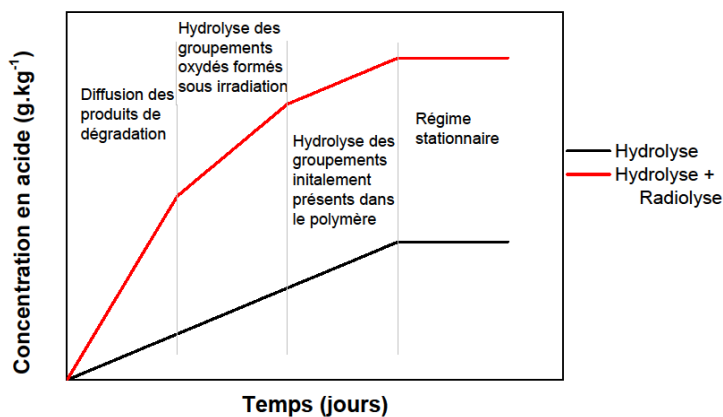


Figure 3 : Evolution schématique de la cinétique de relâchement des molécules hydrosolubles dans le cas d'un polymère non irradié et d'un polymère irradié.

4.1.2 Présentation de la méthodologie

Dans le but de caractériser et de quantifier les quantités maximales de PDH formées lors du processus de radiolyse et d'hydrolyse, une méthodologie a été mise au point. Celle-ci consiste dans un premier temps à irradier les matériaux à des doses et dans des conditions représentatives de celles rencontrées dans les différents colis de déchets. Les matériaux pré-vieillis sont ensuite hydrolysés puis les solutions obtenues sont caractérisées au moyen de différentes techniques analytiques. Ces étapes sont présentées ci-dessous.

4.1.2.1 Irradiations de simulation

La nature et la concentration des défauts formés dans le matériau organique vont varier en fonction de l'émetteur, α et β/γ . Il est donc nécessaire de réaliser des irradiations simulant ces deux types d'irradiation. Les effets des émetteurs β et γ ont été simulés à partir d'irradiations avec des sources ^{60}Co ou ^{137}Cs . Ces irradiations sont relativement simples à réaliser.

² A notre connaissance, il n'existe un modèle de dégradation par hydrolyse basique que pour la cellulose (GLAUS & AL., 1999 ; VAN LOON & AL., 1999 ; GLAUS & VAN LOON, 2008).

**Inventaires de matières organiques et complexants dans les colis MA-VL**

La simulation des particules α est plus délicate. Afin de réaliser des irradiations dans des conditions bien définies pour lesquelles le pouvoir d'arrêt, ou Transfert d'Énergie Linéique (TEL), varie peu lors du parcours de la particule dans le matériau cible, des irradiations ont été réalisées avec des ions plus lourds et de plus haute énergie mais possédant un pouvoir d'arrêt proche du maximum calculé pour les particules α émises par les principaux actinides. Le choix des conditions d'irradiation (nature et énergie de l'ion) ainsi que la représentativité des irradiations avec des ions lourds ont été détaillés dans la note NT/DPC/DIR-CP 12-003/A (LAMOUREUX & Coll., 2012).

La principale contrainte imposée est d'obtenir des matériaux oxydés de manière homogène. Cette contrainte nécessite l'utilisation d'échantillons fins puisque les irradiations de simulation sont réalisées à fort débit de dose.

Différents taux de dégradation des polymères ont été obtenus en faisant varier la dose.

4.1.2.2 Protocole de lixiviation

La cinétique de relâchement des produits de dégradation hydrosolubles a été étudiée dans deux solutions :

- L'eau pure déminéralisée (Millipore) dont le pH est considéré à 6,8 ;
- L'eau cimentaire à pH = 13,2 représentative de l'eau du site de stockage ayant percolé à travers une épaisseur importante de béton (BERNER, 1992).

L'eau cimentaire retenue pour cette étude est composée de (Na,K)OH à 0,25 mol/kg de solution, saturée en Ca(OH)_2 à raison de quelques 10^{-3} mol/kg de solution (BERNER, 1992), et de Cl^- à 41 mmol/L pour représenter l'apport par l'eau du Callovo-Oxfordien (GAUCHER & AL., 2006).

Les extractions par lixiviation sont réalisées sous azote et à 60°C afin d'accélérer l'extraction des PDH.

Le rapport volumique solide/solution est fixé à 1/10 afin de concentrer au maximum les produits de lixiviation pour permettre l'analyse de traces. L'oxygène et le dioxyde de carbone dissous dans la solution sont éliminés à l'aide d'un bullage d'azote. Les flacons sont ensuite placés dans une étuve thermostatée à 60°C.

Des prélèvements de la totalité de la solution sont effectués régulièrement. Au début de la lixiviation, les prélèvements se font tous les jours, puis au bout d'une semaine, toutes les semaines puis tous les mois et tous les trois mois. La durée totale cumulée de lixiviation est de 100 jours. Les prélèvements sont conservés au congélateur pour éviter la dégradation des lixiviats et l'évolution des solutions en vue des analyses. Le polymère est ensuite séché dans une étuve sous vide à 50°C pendant 24 h. Chaque échantillon est pesé afin de suivre l'évolution de la perte de masse et, par conséquent, de la fraction soluble en fonction du temps de lixiviation. L'échantillon est ensuite replacé dans les conditions de lixiviation de départ avec renouvellement complet de la solution.

Ce protocole permet de s'affranchir de la limite de solubilité des différentes espèces qui se retrouvent en solution : les concentrations maximales de molécules d'intérêt peuvent ainsi être déterminées.

Parallèlement, afin de préparer des solutions de lixiviation très concentrées, des expériences sans renouvellement de la solution ont été également réalisées. Les lixiviations ont duré environ un mois. Le pH a été maintenu à sa valeur initiale par ajout périodique d'une solution concentrée de KOH.

4.1.2.3 Analyse des solutions

Les solutions sont analysées avec un COTmètre chimique, dans le but de quantifier la quantité de carbone qui se retrouve en solution à la fin de chaque lixiviation. Cette quantification permet de déterminer la proportion d'organiques en solution (rapport de la quantité déterminée sur la quantité totale).

Les acides carboxyliques présents dans la solution sont quant à eux caractérisés par chromatographie ionique et par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (HPLC-TOF-MS). Les composés

**Inventaires de matières organiques et complexants dans les colis MA-VL**

quantifiés sont les acides retenus par l'Andra (voir §2.2.2) ainsi que les acides suivants : formique HCOOH, oxalique HOOC-COOH, propionique CH₃-CH₂-COOH, malonique HOOC-CH₂-COOH et pimélique HOOC(CH₂)₅COOH. Les quantités de chlorure et de fluorure présents dans les solutions sont également déterminées par chromatographie ionique, dans le cas des chlorures uniquement en eau pure car l'eau cimentaire est elle-même composée de chlorures qui faussent la mesure.

Parallèlement, des analyses par spectroscopie UV-visible et infrarouge à transformée de Fourier sont réalisées afin de tenter de préciser la nature des groupements chimiques présents dans la solution.

4.1.2.4 Paramètres étudiés

Les paramètres étudiés sont :

- l'effet du milieu de lixiviation, c'est-à-dire la comparaison entre la lixiviation en eau pure et celle en eau cimentaire, représentative de l'eau ayant percolé au travers du ciment,
- l'effet de la formulation pour les polymères industriels,
- l'effet de la nature de l'irradiation, c'est-à-dire la comparaison entre les solutions de lixiviation issues des polymères ayant subi des irradiations avec des rayonnements γ et ceux ayant subi des irradiations avec des ions (simulant des particules α),
- l'effet de la dose reçue par le matériau.

4.1.2.5 Matériaux étudiés

Les matériaux étudiés correspondent aux principaux polymères identifiés par AREVA-NC et le CEA (voir Tableau 1). Les structures de ces matériaux étant très différentes, il convient de caractériser la dégradation de chacune des familles. Les matériaux industriels sont présentés dans le Tableau 2. La formulation des matériaux a été déterminée à partir des informations données par les fabricants et par des analyses complémentaires (analyses élémentaires, thermogravimétrie, spectroscopie infrarouge, chromatographie liquide...). Le matériau qui présente la teneur la plus élevée en additifs est le PVC constitutif des manches de sortie de boîte à gant qui contient plus de 30% massique en plastifiants de type phtalates.

Par ailleurs, afin de mieux appréhender le rôle du polymère en lui-même et celui joué par les charges et additifs, des polymères modèles exempts d'additifs ont également été analysés : le PUR estane®, l'EPR, le PVC et le PVDF. Enfin, pour les matériaux employés sous une forme peu formulée tels que le PE, le PP ou la cellulose, il a été choisi de réduire l'étude aux matériaux modèles : EPDM, PP et coton.



Inventaires de matières organiques et complexants dans les colis MA-VL

Tableau 2 : Liste des polymères étudiés.

	Fabricant	Matériel
Polymères industriels		
PVC	Plastunion	manches de sortie de boîte à gants
poly(ester-uréthane)	Plastunion	manches de sortie de boîte à gants
poly(ester-uréthane)	Piercan	gants de boîte à gants
néoprène®	Piercan	gants de boîte à gants
hypalon®		gants de boîte à gants
poly(ester-uréthane)	Mapa	gants de boîte à gants
poly(éther-uréthane)	Gore	gaines de câbles électriques
polycarbonate Lexan®		panneaux de boîte à gants
EPR	Joint Français	joints
viton®	Joint Français	joints
Polymères sans additif		
poly(éther-uréthane) estane®	Novéon	
EPR		
PVC K70/K75	Plastunion	
PVDF	Goodfellow	
EPDM	Dupont de Nemours	
PP eltex	Solvay	
cellulose (coton)		

4.1.3 Résultats

4.1.3.1 Fractions solubles

La Figure 4 présente les fractions solubles des différents polymères lorsqu'ils sont soumis à l'hydrolyse (en rouge) ou au phénomène couplé de radiolyse et d'hydrolyse (en bleu). Les conditions de lixiviation et d'irradiation sont choisies pénalisantes. Ainsi, l'hydrolyse est toujours réalisée en milieu cimentaire, tandis que la radiolyse est réalisée à une dose de 4 MGy sous rayonnements γ ou à une dose de 8 MGy avec des ions équivalents α (identifiés sur la Figure 4 par des *).

Sur la Figure 4, il peut être remarqué que les matériaux les plus sensibles à l'hydrolyse pure sont :

- le poly(ester-uréthane),
- les polymères halogénés (en raison de la substitution nucléophile avec des ions hydroxyle en eau cimentaire),
- le polypropylène.

Les matériaux les plus sensibles aux phénomènes couplés d'hydrolyse et de radiolyse sont :

- la cellulose et les poly(éther-uréthane), en raison de la formation sous radiolyse d'esters d'acides, groupements sensibles à l'hydrolyse,
- les poly(ester-uréthane), en raison de la formation d'acide adipique à partir des groupements ester,
- le PVC industriel en raison de la présence des phtalates (additifs) qui forment de l'acide phtalique.

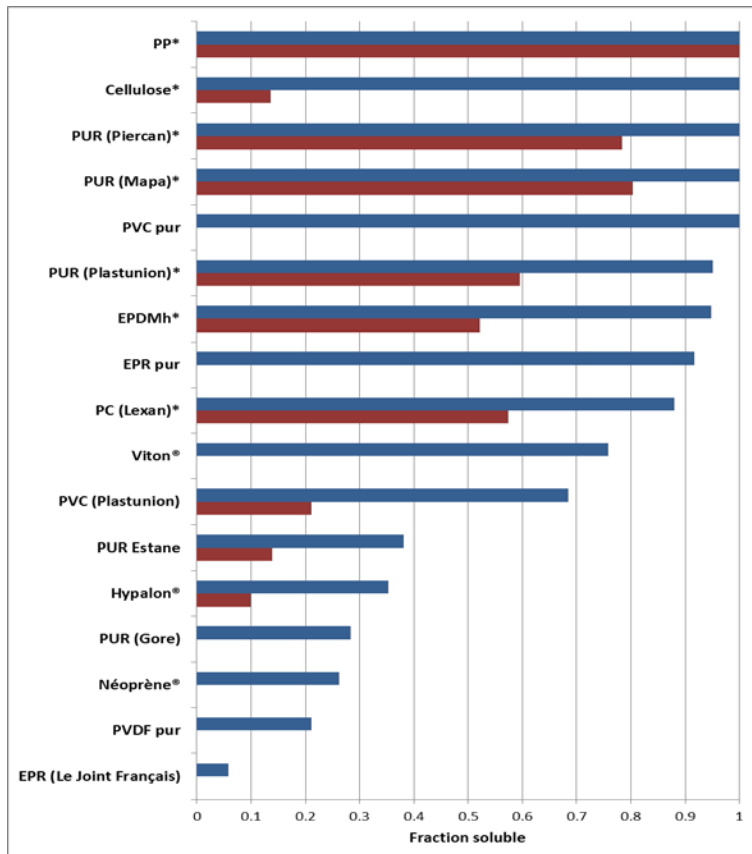
**Inventaires de matières organiques et complexants dans les colis MA-VL**

Figure 4 : Fractions solubles des polymères hydrolysés (en rouge) ou radiolysés puis hydrolysés (en bleu). Irradiation à 4 MGy sous rayonnements γ ou à 8 MGy sous rayonnements équivalents α (identifiés par *). Lixiviations en eau cimentaire.

4.1.3.2 Carbone organique total

Les analyses COT ont été réalisées essentiellement sur des solutions de lixiviation préparées sans prélèvement. Elles montrent que la concentration de carbone en solution dépend du polymère et de la dose d'irradiation. Les valeurs sont comprises entre 0 mol_C/kg_{eau} pour les polymères non irradiés et peu sensible à l'hydrolyse (PVC sans additif) et environ 3 mol_C/kg_{eau} pour les polymères les plus sensibles à l'hydrolyse (poly(ester-uréthane)).

4.1.3.3 Définition des conditions pénalisantes

Différents paramètres ont été étudiés (voir section 4.1.2.4). Parmi ces paramètres, il a été vérifié que le relâchement d'acides carboxyliques et que la fraction soluble des polymères étaient plus importants en présence d'eau cimentaire par rapport à l'eau pure. Par conséquent, l'hydrolyse basique est enveloppée.

Les charges et additifs ont également une influence sur le relâchement des PDH. En effet, les polymères formulés ont généralement un taux d'oxydation plus faible que les matériaux sans additifs : la fraction soluble des polymères industriels sera en conséquence plus faible.

De même, plus la dose sera importante, plus les polymères seront oxydés donc plus la fraction soluble sera importante, jusqu'à une dose d'environ 6 MGy, où le relâchement des PDH tend à saturer : il est probable que la réticulation des chaînes courtes compense la scission des chaînes longues. Néanmoins, la nature des PDH continuera d'évoluer : la concentration des diacides augmentera au détriment des monoacides.

Enfin, la nature de l'irradiation a une forte influence sur les PDH. En effet, le relâchement des PDH sera plus important à partir de polymères irradiés avec des rayonnements γ qu'à partir de polymères irradiés avec des ions équivalents à des particules α . Ce résultat s'explique par le fait que, pour une même dose,

**Inventaires de matières organiques et complexants dans les colis MA-VL**

l'oxydation du matériau est plus importante lorsque l'irradiation est réalisée avec des rayonnements γ . Cette différence est attribuée principalement au débit de dose qui est très élevé pour les irradiations avec des ions lourds. Un effet du Transfert d'Énergie Linéique n'est pas exclu puisqu'il a été montré que la répartition très hétérogène des espèces réactives le long de la trace des ions favorisait leur recombinaison et, par conséquent, entraînait une réduction de la quantité de radicaux susceptibles d'amorcer les réactions d'oxydation.

En résumé, les polymères seront sensibilisés s'ils sont irradiés sous rayonnements γ et s'ils sont hydrolysés en eau cimentaire.

4.1.3.4 Quantification des acides carboxyliques

Pour la plupart des polymères, la quantité d'acides carboxyliques tend vers une valeur stationnaire après 30 jours de lixiviation à 60°C, même lorsque la solution est renouvelée (condition pénalisante). Néanmoins, pour certains matériaux et pour certains acides, le palier n'est pas atteint, soit parce que le temps de lixiviation n'est pas suffisant, soit parce que le phénomène d'hydrolyse est prépondérant. Par exemple, les acides formique, acétique, oxalique et glutarique issus des PVC sans additifs et industriel irradiés sous rayonnements γ et lixiviés en eau cimentaire ne présentent pas de palier de concentration, même après 60 jours.

Si le temps de lixiviation n'est pas suffisant mais que la concentration cumulée présente une tendance à la saturation, le comportement de l'acide est modélisé en supposant qu'une partie des acides est créée directement par l'irradiation et une autre partie est formée à partir de précurseurs dont la destruction est supposée d'ordre 1. Finalement, la concentration en acides doit vérifier l'équation suivante :

$$[\text{acide}] = A + B \cdot (1 - e^{-C \cdot t})$$

A, B et C sont des constantes d'ajustement et la valeur au plateau est la valeur obtenue par extrapolation à temps infini.

Dans le cas où l'hydrolyse reste efficace même après plusieurs mois à 60°C, il est remarqué qu'à partir d'un temps t_1 jusqu'au temps t_2 correspondant à la fin des expériences de lixiviation, la concentration en acide dépend linéairement de la fraction soluble. Dès lors, la concentration maximale d'acide $[\text{acide}]_\infty$ est obtenue en extrapolant les résultats pour une solubilité de 1. Plus précisément, l'équation suivante est utilisée :

$$[\text{acide}]_\infty = [\text{acide}]_1 + \frac{1-S_1}{S_2-S_1} \cdot ([\text{acide}]_2 - [\text{acide}]_1).$$

Avec :

- $[\text{acide}]_1$ et S_1 : concentration en acide et fraction soluble du matériau mesurées au temps t_1 ,
- $[\text{acide}]_2$ et S_2 : concentration en acide et fraction soluble du matériau mesurées au temps t_2 .

Dans le cas particulier du PVC plastifié et des poly(ester-uréthane), les quantités maximales d'acide phtalique et d'acide adipique, respectivement, sont estimées à partir de la composition des matériaux. Plus précisément, il est supposé que l'ensemble des phtalates issus du PVC plastifié se transforme en acide phtalique et que la totalité des segments souples issus des poly(ester-uréthane) comportant des fonctions esters s'hydrolyse sous la forme d'acide adipique. De même, nous considérerons de manière très pénalisante à ce stade que tout le fluor contenu dans le Joint Viton[®] deviendra à terme des ions fluorures F^- . Ainsi, les données expérimentales et les estimations réalisées permettent de fournir les concentrations maximales des acides retenus par l'Andra (voir section 2.2.2).



4.1.3.5 Bilan matière

La contribution de l'ensemble des acides carboxyliques identifiés varie d'un polymère à l'autre et représente entre 5 et 79% du carbone organique total (COT). La situation la plus favorable correspond aux poly(ester-uréthane) qui sont très sensibles à l'hydrolyse basique. Néanmoins, comme le montrent les données de la Figure 5, même dans ce cas, la proportion du COT non identifié tend à augmenter lorsque la dose augmente.

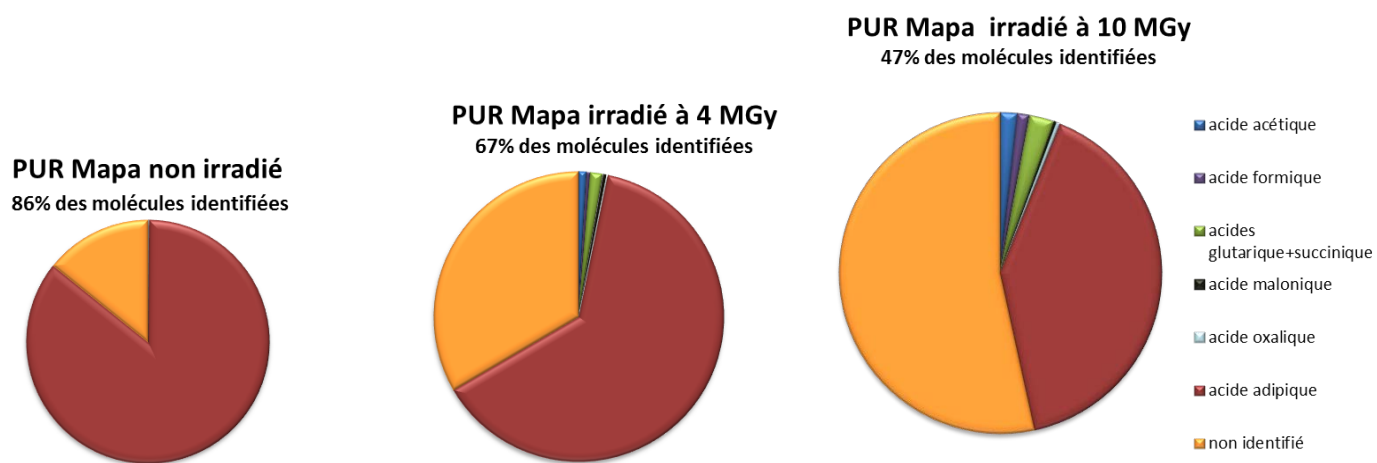


Figure 5. Proportions d'acides carboxyliques par rapport au COT dans les solutions de lixiviation pour le polyuréthane Mapa irradié à différentes doses sous air avec des rayonnements γ . La surface des graphes est proportionnelle à la fraction soluble.

4.1.4 Conclusions

Un protocole spécifique de lixiviation des polymères radio-oxydés a été mis en place. Il a permis la quantification des acides retenus par l'Andra. La contribution de ces acides n'est pas, en général, majoritaire et tend à diminuer lorsque la dose augmente.

Les expériences montrent que la radio-oxydation des polymères accélère leur hydrolyse alcaline. La nature et la quantité des produits de dégradation hydrosolubles sont dépendantes de la composition des polymères, de leur formulation et des conditions d'irradiation. Pour une majorité de polymères, les conditions les plus pénalisantes sont les irradiations avec les rayonnements γ (faible débit de dose) et l'eau cimentaire.

L'identification de l'ensemble des produits de dégradation hydrosolubles formés par l'ensemble des polymères nécessiterait des développements analytiques incommensurables. Même en limitant la caractérisation aux seuls composés possédant au moins un groupement acide carboxylique, le travail de caractérisation à fournir est jugé inatteignable en l'état actuel des connaissances. Par conséquent, il est nécessaire de traiter différemment le sujet de l'étude d'impact potentiel des PDH. Ce constat a motivé les études consacrées au pouvoir complexant des PDH dont les principaux résultats sont présentés dans la partie suivante.



CEA/DEN/DANS/DPC/DIR
DO 58 16/12/14



14MMHAC00079

diffusé le : 16/12/14

Page 26/40

NT/DPC/DIR-CP/14-07-A

Inventaires de matières organiques et complexants dans les colis MA-VL

Tableau 3 : Quantités maximales des acides retenus par l'Andra mesurées ou estimées en fonction du polymère. n.d. : non déterminé. EP : Eau pure / EC : eau cimentaire. En noir, polymères industriels. En vert, polymères modèles servant de référence en tant que polymères industriels. En rouge, polymères modèles associés aux polymères industriels.

		Concentrations limites dans l'eau (g/kg)									
		Type de rayonnement	Condition de lixiviation	Formique	Acétique	Oxalique	Glutarique	Adipique	Phtalique	ISA	Cl (eau pure) / F-
PE	EPDM	lons	EP	11,6	28,5	42,2	62,6	68,2	0	0	0
PP	PP	lons	EC	19,0	25,8	n.d.	30,5	0	0	0	0
PVC	PVC	γ	EP	12,2	7,5	55,5	25,5	0	0	0	74,9
	PVC industriel	γ	EC	29,4	25,6	22,8	7,4	0	123	0	0
	Hypalon®	γ	EC	3,5	1,6	2,9	15,2	69,4	0	0	n.d.
Néoprène	Néoprène®	γ	EC	7,5	1,8	5,6	2,5	54,9	0	0	n.d.
PUR	poly(ester-uréthane)	γ	EC	12,6	10,5	6,7	21,8	510	0	0	0
	poly(éther-uréthane)	γ	EC	36,2	7,4	1,8	8,2	0	0	0	0
Cellulose	Cellulose	lons	EP	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	45,8	0
EPR	EPR	γ	EC	19,0	17,8	2,3	1,2	1,8	0	0	0
	EPR industriel	γ	EC	4,6	3,3	0,6	5,9	0	0	0	0
Elastomère fluoré	PVDF	γ	EC	1,9	2,7	1,7	0	0	0	0	31,4
	Viton®	γ	EC	1,2	0	8,2	3,4	0,9	0	0	339
PC	PC industriel	lons	EC	8,2	4,9	n.d.	9,2	0	0	0	0



4.2 POUVOIR COMPLEXANT DES PRODUITS DE DEGRADATION HYDROSOLUBLES

4.2.1 Méthodologie

Afin de quantifier l'influence de la complexation des actinides par les produits de dégradation hydrosolubles libérés lors de la lixiviation alcaline des polymères irradiés, un programme d'étude a été mené dans un cadre tripartite Andra-Areva-CEA (présentation lors de l'audition à la CNE2 le 15 mai 2013 «Programme de caractérisation des PDH et de leurs effets sur les radionucléides en milieu cimentaire»). Le CEA a mené des expériences de solubilité d'un hydroxyde représentatif de phases limitant la solubilité des actinides(III) (américium curium), en milieu cimentaire. L'euporium(III) a été choisi parce que les lanthanides sont de bons analogues chimiques des actinides(III) (PEARSON, 1963). De plus, l'euporium montre des propriétés de fluorescence intéressantes, non seulement pour son analyse (BERTHOUD & AL., 1989), mais aussi pour mener des études de spéciation dans des milieux variés, dont les milieux organiques complexes (REILLER & BREVET, 2010). Après lixiviation des polymères irradiés par une solution alcaline simplifiée, représentative d'une solution en équilibre avec un milieu cimentaire, les lixiviats sont récupérés et leurs concentrations en carbone déterminées. Ces lixiviats seront mis en contact avec un hydroxyde d'euporium(III) dans le but de déterminer si les PDH induisent une augmentation significative de la solubilité de Eu(III).

Cette méthodologie a été mise en œuvre sur le PVC sans additifs et le PVC constitutif des manches de sortie de boîte à gants (fournisseur Plastunion, Tableau 2).

4.2.1.1 Présentation du diagramme de solubilité de l'hydroxyde d'euporium

La chimie en solution aqueuse de l'euporium peut être décrite à l'aide des constantes thermodynamiques revues par HUMMEL & AL. (2002). En milieu fortement alcalin, et hors de la présence de $\text{CO}_2(\text{g})$, la solubilité de l'euporium(III) est gérée par les hydroxydes. La solubilité de $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{am})$ est représentée sur la Figure 6 avec les concentrations des différents complexes hydroxo. Pour des pH supérieurs à 11, si on suppose que le complexe $\text{Eu}(\text{OH})_4^-$ – soumis à controverse (HUMMEL & AL., 2002) – se forme, alors la solubilité augmente jusqu'à 10^{-5} M (courbe rouge) sinon elle reste égale à 10^{-6} M (courbe bleue).

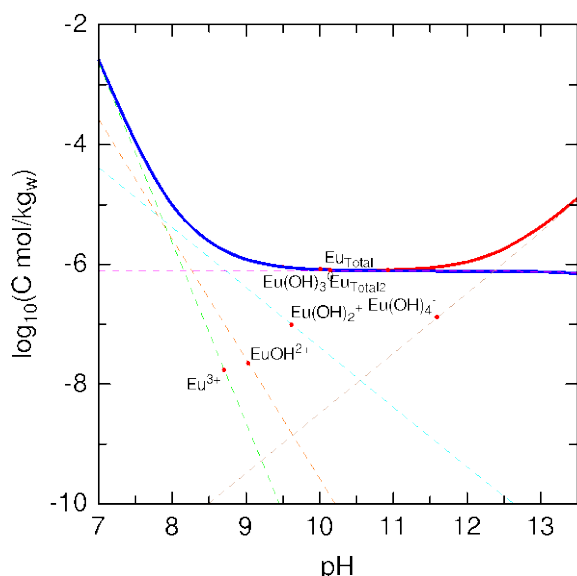


Figure 6 : Solubilité de l'hydroxyde d'euporium en fonction du pH hors de la présence de CO_2 .

**Inventaires de matières organiques et complexants dans les colis MA-VL**

4.2.1.2 Protocole de lixiviation

Pour être représentatif d'un milieu de lixiviation en contact avec un milieu cimentaire, une solution d'environ 0,3 M de KOH et 0,1 M de NaOH, impliquant un pH de 13,5 à 25°C, est utilisée. Le calcium et le silicium, qui seraient aussi en équilibre avec les composants minéraux des bétons (BERNER, 1992) – la portlandite et les silicates de calcium hydratés –, ne sont pas ajoutés dans l'eau pour éviter une éventuelle compétition de complexation entre les PDH et Ca^{2+} ou les silicates pour Eu(III). Ces conditions peuvent être considérées comme majorantes, puisque, en conditions réelles, la présence de calcium pourrait limiter la quantité de PDH libres, disponibles pour complexer les actinides.

Les échantillons de PVC sélectionnés pour les expériences de dissolution ont été irradiés avec des rayonnements γ à 10 MGy sous air (voir section 4.1.2.1). Les conditions sont proches de celles décrites dans la section 4.1.2.2. La lixiviation est menée pendant 15 jours ou 1 mois en étuve à 60°C. Les surnageants des suspensions de lixiviation des polymères irradiés obtenues sont ensuite filtrées à 0,22 μm . Les surnageants filtrés sont analysés en carbone organique total (COT) afin d'avoir une base commune de comparaison quantitative, et en UV-Visible pour suivre les évolutions des chromophores.

Contrairement au protocole utilisé pour caractériser les PDH, les solutions de lixiviation ne sont pas renouvelées afin d'obtenir des solutions très concentrées voire saturées en composés organiques.

4.2.1.3 Spéciation de l'euporium

L'hydroxyde d'euporium(III) utilisé, $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{s})$, a été synthétisé et caractérisé au CEA. En fonction de la quantité de solution de PDH disponible après filtration, quelques milligrammes d' $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{s})$ sont mis en présence de la solution alcaline dans des tubes de centrifugation. Des aliquotes de solution de lixiviation de polymères irradiés sont alors ajoutées pour couvrir la gamme de dilution des PDH entre 1 et 100 par rapport à la concentration de carbone dans les PDH. Tous les échantillons ont été mis sous agitation sous atmosphère d'azote. Après une semaine – pour minimiser l'entrée de $\text{CO}_2(\text{g})$ dans les flacons (POINTEAU & AL., 2006) – le surnageant est récupéré après sédimentation. Les analyses menées sont de deux ordres : i) l'analyse de la concentration dissoute en euporium, soit en spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle (SLRT) par la méthode des ajouts dosés (BERTHOUD & AL., 1989), soit en spectrométrie d'émission optique induite par plasma inductif (ICP-AES); ii) une analyse de spéciation en SLRT, adaptée à l'analyse en présence de milieux organiques complexes (REILLER & BREVET, 2010).

Les analyses des concentrations en Eu dissoutes ont été réalisées par deux techniques complémentaires parce que les PDH montrent des propriétés de « précipitation » lors du passage en milieu acide 0,1 M HNO_3 généralement recommandé pour l'analyse en ICP-AES. L'analyse de l'euporium, en milieu K_2CO_3 3 M (BERTHOUD & AL., 1989), par ajout dosé en SLRT permet de conserver un pH alcalin.

4.2.1.4 Préparation de solutions synthétiques

Les solutions synthétiques proposées pour représenter les propriétés de complexation des PDH sont composées :

- pour le PVC sans additif, d'un mélange d'acides formique, acétique, oxalique et glutarique. La composition est présentée dans le Tableau 4.
- pour le PVC industriel, d'une solution contenant de l'acide phtalique qui est le principal produit de dégradation des phtalates.

Des essais de dissolution de $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{s})$ en présence de mélanges d'acides sont aussi menés dans les mêmes conditions que ceux en présence de PDH, soit quelques milligrammes de solide $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{s})$ dans l'eau alcaline (KOH/NaOH, 0,3/0,1 M) en présence de différentes proportions de mélange d'acides. Les concentrations en carbone contenu dans les acides seront la base de comparaison quantitative.



Inventaires de matières organiques et complexants dans les colis MA-VL

Toutes les constantes d'acidité de ces acides carboxyliques sont largement inférieures au pH des milieux cimentaires. Il n'y a donc aucun de ces acides qui ne soit pas ionisé à pH supérieur à 13. Dans la littérature, le lien entre les constantes d'acidité et les constantes de complexation – ou de manière équivalente des enthalpies libres de réaction – a souvent été montré. Les valeurs de pH caractéristiques des milieux cimentaires sont *a priori* assez éloignées des domaines de stabilité de ces complexes, d'autant plus que l'hydrolyse des lanthanides et actinides(III) débute pour des valeurs de pH proches de la neutralité.

Tableau 4. Valeurs des différentes concentrations d'acides proposées pour représenter la complexation des PDH du PVC sans additifs.

Acides	Masse molaire (g/mol)	[C] (mol/L)	[C] (mg/L)	Nombre de carbones	Nombre de fonctions acides	[C] (mg _{carbone} /L)
Acétique	40,052	$1,53 \cdot 10^{-2}$	$9,18 \cdot 10^2$	2	1	$1,84 \cdot 10^3$
Formique	46,0254	$4,13 \cdot 10^{-2}$	$1,90 \cdot 10^3$	1	1	$1,90 \cdot 10^3$
Oxalique	90,0349	$3,19 \cdot 10^{-2}$	$3,19 \cdot 10^3$	2	2	$6,39 \cdot 10^3$
Glutarique	132,1146	$7,58 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^3$	5	2	$5,01 \cdot 10^3$
Total	-	-	$7,01 \cdot 10^3$	-	-	$1,51 \cdot 10^4$

4.2.2 Résultats

4.2.2.1 Caractérisations

Les solutions de lixiviations obtenues après filtration à 0,22 μm ont une coloration marron très marquée pouvant donc être facilement analysées en spectrophotométrie UV-Visible. L'utilisation de la spectrophotométrie pour la détermination de la concentration d'une solution contenant des chromophores aromatiques peut être soumise au biais dû au phénomène de chromisme (VEKSHIN, 1999). L'utilisation de la détermination de carbone organique total de manière complémentaire est donc indispensable (KARANFIL & AL., 2002).

Les concentrations en carbone des solutions de lixiviations de PVC irradié à 10 MGy ont été mesurées à l'aide d'un analyseur carbone thermique. Les solutions mères d'étalonnage en carbone inorganique total (carbonate de sodium, Na_2CO_3) et carbone organique total (hydrogénophthalate de potassium, $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$) sont préparées par pesée. Les droites d'étalonnages sont réalisées sur 5 points autour de la valeur de la solution de lixiviation avec des mélanges des solutions mères. La solution de lixiviation du PVC sans additif est diluée par pesée environ 2 000 fois avant analyse. Le carbone organique total des solutions correspondant à une lixiviation de 15 jours et 1 mois a été estimé à 1,1 et 1,8 mol_C/kg_{eau} respectivement. Les spectres UV-Visible des solutions de lixiviations à différentes dilutions, normalisés à la concentration en carbone dans l'échantillon, montrent que les deux solutions sont comparables, et qu'un phénomène d'hypochromisme intervient. Un arrangement des chromophores en fonction de la concentration en solution laisse supposer des propriétés d'agréations, rencontrées pour certains polymères, protéines ou pour la matière organique naturelle.

4.2.2.2 Expériences de solubilité de l'hydroxyde d'euporium

Les concentrations en europium dissous dans le surnageant des expériences de solubilité réalisées sur les solutions synthétiques, sont regroupées sur la Figure 7. La droite bleue représente la solubilité de $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{am})$ attendue d'après les calculs thermodynamiques ; la zone bleutée représente l'incertitude sur cette solubilité



calculée par propagation à partir des incertitudes sur les constantes de solubilité et de complexation (HUMMEL & AL., 2002). Les expériences menées hors de la présence de molécules organiques (ronds et carrés rose) sont en bon accord avec la valeur thermodynamique.

De manière générale, les solutions synthétiques ne montrent pas d'effet significatif sur la solubilité de $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{am})$ que ce soit pour le mélange des acides du Tableau 4 (symboles blancs) ou pour l'acide phtalique seul (symboles bleus). Ce résultat était attendu puisque, d'une part, les constantes d'acidité (pK) des acides présents dans les solutions synthétiques sont largement inférieures au pH des milieux cimentaires (voir ANNEXE) et, d'autre part, le nombre de carbone entre les fonctions des diacides linéaires retenus est trop élevé pour permettre la formation de chélates qui pourrait favoriser la complexation (CHOPPIN & AL., 1986). L'absence d'effet des solutions synthétiques conforte également la position de l'Andra qui, au travers d'un exercice d'évaluation de certaines des molécules proposées (MONTROYA & AL., 2007), arrivait à la conclusion que « dans ces conditions » hyperalcalines « l'acétate, le phtalate et l'adipate ne montrent presque aucun effet sur la solubilité de U et Pu étant donné la faible affinité de ces ligands envers U et Pu et la forte affinité du Ca envers ces ligands ».

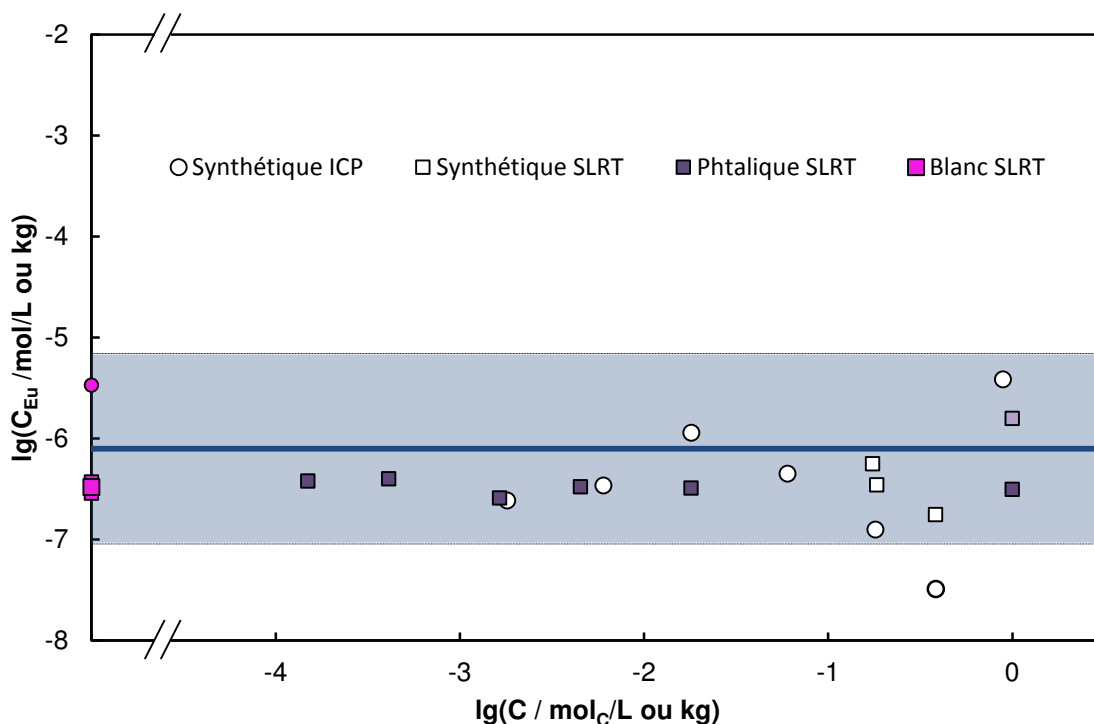
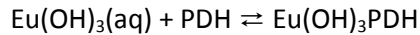


Figure 7 : Evolution de la solubilité de $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{s})$ en solution alcaline (KOH 0,3/ NaOH 0,1, $\text{pH} \approx 13,5$) en fonction de la concentration en carbone de différentes solutions. Les symboles rose représentent la solubilité hors de la présence d'organiques. Les symboles blancs représentent les solutions synthétiques. Les carrés violets représentent les solutions contenant de l'acide phtalique.

Les ronds et les carrés représentent respectivement les expériences analysées en ICP-AES et en SLRT.

Les mesures réalisées sur les solutions de lixiviation sont présentées sur la Figure 8. Il est observé une augmentation de la solubilité de l'euprotium pour des concentrations en carbone supérieures à $0,1 \text{ mol}_C/\text{kg}_{\text{eau}}$. La courbe verte est estimée empiriquement comme pouvant représenter la complexation de l'euprotium. Les entités des PDH pouvant complexer l'euprotium, piègeraient le complexe soluble $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{aq})$ selon l'équilibre suivant :



Il apparaît actuellement prématuré de proposer une constante de complexation correspondant à ce mécanisme sans vérification de la molécularité ou sans autres points expérimentaux. Néanmoins, des études complémentaires en spéciation en utilisant la SLRT comme sonde de l'environnement de Eu(III) dans le mélange complexe donne d'autres indices de la formation d'un, ou de plusieurs, complexes.

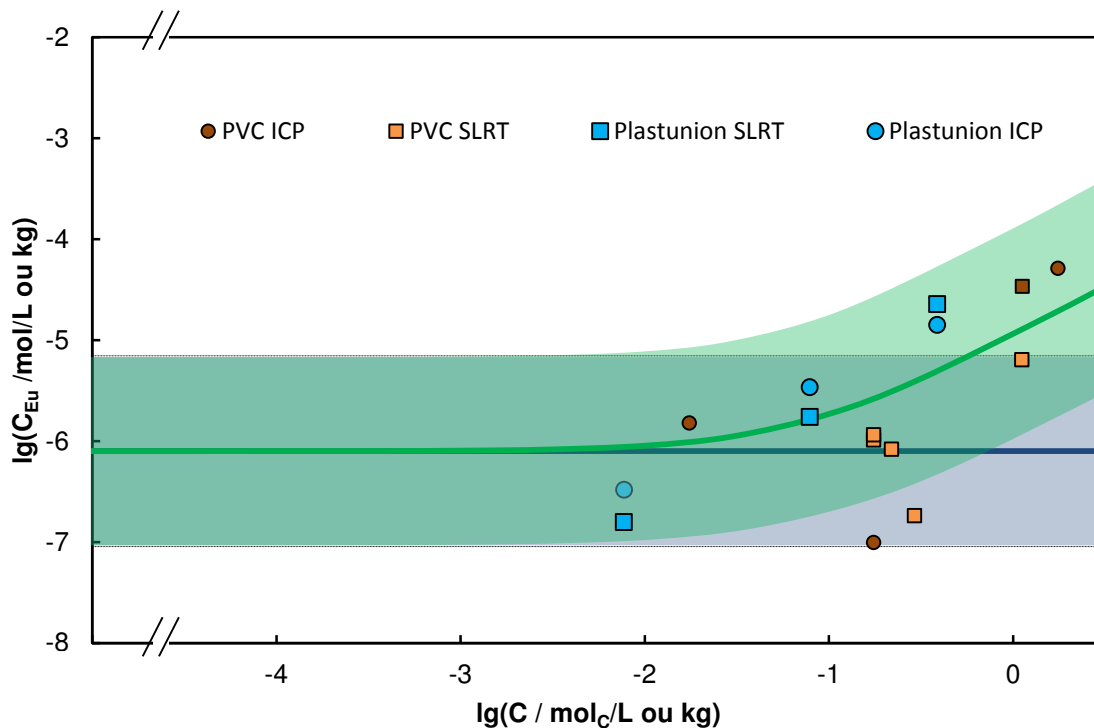


Figure 8. Evolution de la solubilité de $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{s})$ en solution alcaline (KOH 0,3/ NaOH 0,1, $\text{pH} \approx 13,5$) en fonction de la concentration en carbone de différentes solutions de lixiviation de PVC sans additifs et Plastunion. Les symboles orange et marron représentent les solutions réelles préparées à partir de PVC sans additif irradié avec des rayonnements γ à 10 MGy sous air. Les symboles bleus représentent les solutions réelles préparées à partir de PVC Plastunion irradié avec des rayonnements γ à 10 MGy sous air.

Les ronds et les carrés représentent respectivement les expériences analysées en ICP-AES et en SLRT.

4.2.2.3 Spéciation par spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle

La spéciation par spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle (SLRT) est largement utilisée pour les études de spéciation des lanthanides et actinides fluorescents en milieux organiques complexes (REILLER & BREVET, 2010). Le CEA a réalisé une série d'expériences ressemblant à un dosage complexométrique, en partant de l'euprium(III) à pH 6 et en ajoutant des concentrations croissantes de solution de lixiviation alcaline du PVC sans additif irradié sous air. Les spectres normalisés à l'aire de la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ de Eu(III) sont rassemblés sur la Figure 9a et révèlent que toutes les transitions sont impactées par le processus de complexation. La présence de la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, l'augmentation relative de la transition hypersensible ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ et la déformation de la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$, traduisent la formation de complexe. Même la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ réputée moins sensible à l'environnement chimique subit une augmentation de sa largeur à mi-hauteur.

L'évolution du rapport des aires des pics ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ en fonction de la concentration en carbone totale – classiquement utilisé comme dosage complexométrique (DOBBS & AL., 1989) – reportée sur la Figure 9b, montre la formation d'au moins un complexe. Le suivi du pH lors de l'ajout de la solution alcaline est aussi



reporté sur l'échelle secondaire de la Figure 9b. La formation d'au moins un complexe entre l'euprium et les PDH jusque dans des milieux alcalins est donc démontrée.

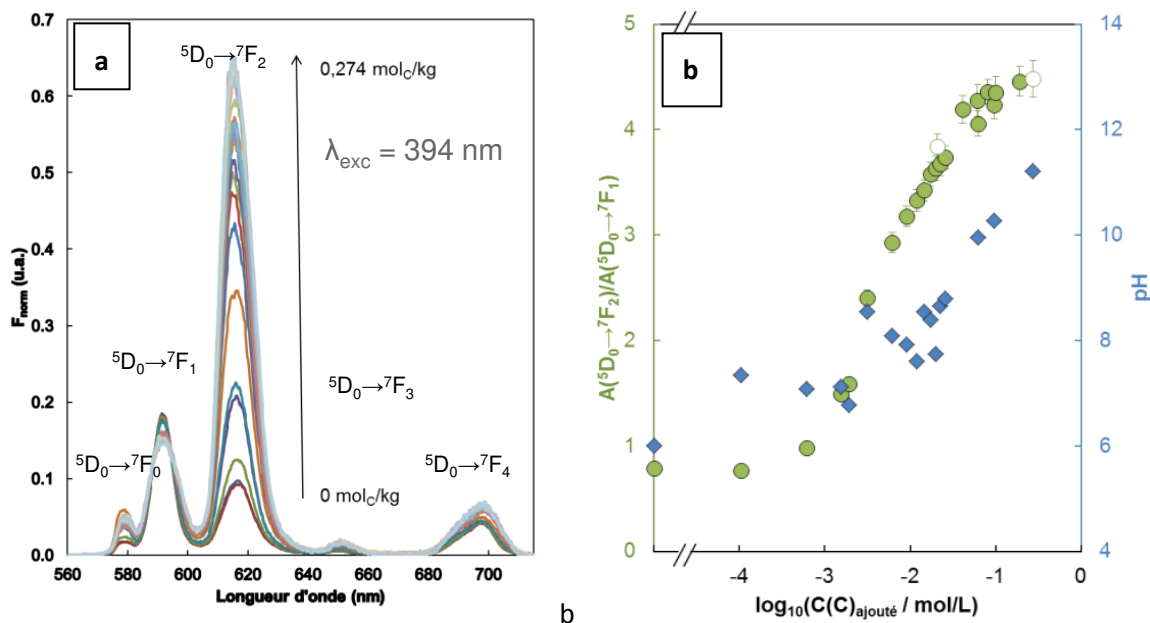


Figure 9 a & b : Evolution du spectre de fluorescence de Eu(III) en présence de concentration croissante de produits de lixiviation du PVC sans additifs irradié avec des rayonnements γ à 10 MGy sous air et suivi du pH lors de l'ajout de la solution alcaline (b).

Les mesures des temps de vie de fluorescence à deux concentrations différentes de PDH, et donc à deux valeurs de pH différentes – points blancs de la Figure 9b –, révèlent des décroissances non exponentielles qui indiquent deux modes de désactivation, et peuvent indiquer soit plusieurs espèces en solution, soit un échange rapide entre espèces (REILLER & BREVET, 2010). Les temps de vie longs pourraient être reliés au nombre de molécules d'eau restantes en première sphère d'hydratation en utilisant la relation proposée par KIMURA & AL. (1996). Le nombre de molécules d'eau restantes en première sphère d'hydratation peut être estimé à $2,3 \pm 0,5$ et $1,7 \pm 0,5$ à pH 8 et 11, respectivement. Ceci est à comparer aux 8 à 9 molécules d'eau du complexe aquo, ce qui confirme une sphère de complexation comprenant de nombreuses fonctions complexantes.

4.2.3 Conclusions

Sur la base des données expérimentales acquises et des données de la littérature disponibles sur la complexation des actinides/lanthanides(III) par les acides organiques simples proposés pour représenter les produits de dégradation hydrosolubles, il n'apparaît pas d'augmentation de la solubilité.

En revanche, les solutions de lixiviation préparées à partir de polymères radio-oxydés semblent favoriser modérément la solubilisation de l'euprium en condition alcaline. Cet effet n'est mesurable que si la concentration de la solution de lixiviation dépasse 0,1 mol/L. La formation de nouveaux complexes a également été mise en évidence par SLRT. Cette augmentation de solubilité s'entend uniquement pour les lixiviations alcalines choisies pour cette étude, et demandent à être confrontées à des valeurs de rapports solide/solution réalistes vis-à-vis des conditions de stockage à long terme.

**Inventaires de matières organiques et complexants dans les colis MA-VL****4.3 TRANSFERT ET ADSORPTION DES PRODUITS DE DEGRADATION HYDROSOLUBLES SUR L'ARGILITE DU SITE DE STOCKAGE**

Pour établir des modélisations à grande échelle sur le comportement en transfert des radionucléides dans le contexte de stockage géologique, avec prise en compte de l'effet des molécules organiques issues de la dégradation de colis de déchets MA-VL, il est nécessaire d'acquérir des connaissances sur ces molécules organiques potentiellement complexantes. Une partie des études sur le transfert des solutés dans la roche argileuse du Callovo-Oxfordien a donc pour objectif la quantification des paramètres de transport réactif des molécules organiques d'intérêt.

4.3.1 Méthodologie

Les expériences menées depuis 2008 au CEA se sont focalisées, dans un premier temps, sur quatre molécules organiques : les acides oxalique, orthophtalique, isosaccharinique et l'éthylène diamine tétraacétique (EDTA) qui possèdent tous des groupements fonctionnels de type carboxylique mais des masses, configurations et charges différentes.

Afin d'obtenir les paramètres de transport réactif de ces molécules dans le Callovo-Oxfordien, des essais de rétention et de diffusion sont réalisés en utilisant des molécules organiques radiomarquées au carbone 14. Du fait de la présence de matière organique naturelle dans la roche argileuse, ce procédé permet de mesurer de façon univoque la rétention/diffusion des molécules organiques d'intérêt.

Les échantillons de Callovo-Oxfordien étudiés sont des carottes de roche issues du laboratoire de recherche souterrain de l'Andra (dans le cas précis de l'étude (DAGNELIE & AL., 2014) : échantillon EST16517, carotté entre les profondeurs 501,8 et 502,0 m). Deux types d'essais sont réalisés : des essais de rétention sur des matériaux broyés et tamisés à 63 µm et des essais de diffusion sur des échantillons sous la forme de disque d'épaisseur 1 cm environ sur 3,5 cm de diamètre. Dans les deux cas, les échantillons broyés ou compacts, sont soumis à une rééquilibration chimique en eau synthétique représentative de l'eau porale du Callovo-Oxfordien.

Les essais de rétention de type *batch* consistent ensuite en la mise en suspension, en laboratoire thermorégulé $22 \pm 2^\circ\text{C}$, d'une quantité de poudre dans de l'eau synthétique avec un rapport préalablement défini pour réaliser les mesures les plus précises possibles. Dans le cas présent le rapport roche/eau synthétique est compris entre 50,0 et 62,5 g.L⁻¹. Une injection de molécule radiomarquée est alors réalisée dans les tubes à essais qui sont placés en agitation pour des périodes allant de 24h à 2 mois. A la fin des périodes d'agitation, les surnageants des suspensions sont analysés pour mesurer la quantité de molécules radiomarquées restant dans la phase liquide. De ces mesures sont déduits les rapports de distribution solide/solution des molécules organiques, permettant de calculer le pourcentage retenu par la roche argileuse.

Les essais de diffusion « traversant » consistent quant à eux à faire diffuser les molécules radiomarquées au travers des disques de roche compacte. Dans ce but, les disques sont placés entre les deux réservoirs d'une cellule de diffusion, l'amont et l'aval, de volumes respectifs 175 mL et 130 mL. Après injection de molécules radiomarquées en amont de l'échantillon, des analyses régulières dans les deux réservoirs permettent de tracer le flux de soluté traversant l'échantillon. L'analyse quantitative des résultats obtenus est effectuée à l'aide d'un modèle de transport réactif 1D basé sur la seconde loi de Fick (CRANK, 1975). De l'interprétation des courbes de flux au travers d'un échantillon, sont déduits le coefficient de diffusion effectif de la molécule organique considérée ainsi que le facteur capacitif³ de la roche pour cette molécule. Connaissant la porosité à l'eau des échantillons, il est possible d'obtenir, par l'essai de diffusion, une seconde évaluation du coefficient de distribution solide/solution des molécules organiques.

³ Facteur capacitif de la roche : porosité accessible × retard à la diffusion



4.3.2 Résultats

Les molécules organiques, y compris sous forme anionique, montrent une affinité significative pour la roche argileuse du Callovo-Oxfordien (Figure 10a). Les valeurs de rétention mesurées par essais de type *batch*, $R_d = 1-30 \text{ L.kg}^{-1}$, sont beaucoup plus élevées que celles généralement observées pour des anions inorganiques (Br^-/Cl^- : $\ll 0,1 \text{ L.kg}^{-1}$; $\text{IO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$: $0,01 \text{ L.kg}^{-1}$). Cette affinité est semblable à celle des cations faiblement sorbés au contact du Callovo-Oxfordien bien que les mécanismes de rétention des molécules organiques, peu connus et fortement étudiés, soient vraisemblablement différents de ceux des solutés cationiques.

Malgré cette rétention importante sur la surface de la roche argileuse, la mobilité des composés organiques n'apparaît pas accélérée par un processus de diffusion dit « de surface » comme il est classiquement observé pour des solutés de type cationique plus ou moins retenus par la roche. En effet, la diffusion des espèces anioniques, qu'elles soient organiques ou inorganiques, dans la roche argileuse du Callovo-Oxfordien est essentiellement contrôlée par l'exclusion anionique (répulsion électrostatique entre les solutés anioniques et les surfaces argileuses chargées négativement) et, dans une moindre mesure, par un effet d'encombrement stérique.

Pour les composés organiques, les effets de taille peuvent être évalués en première approximation en comparant les coefficients de diffusion dans l'eau libre (D_0) des solutés avec celui du traceur de référence eau tritiée (HTO). C'est ce qu'illustre la Figure 10b : le coefficient de diffusion dans l'eau libre des molécules organiques diminue lorsque la taille de la molécule augmente (estimé par la masse molaire, $M^{*-1/3}$, sphère d'hydratation comprise). Les acides carboxyliques affichent une exclusion anionique comparable à celle mesurée pour les anions inorganiques. La partie Figure 10c met en évidence la faible diffusivité⁴ des anions organiques et inorganiques.

Ainsi le comportement en sorption spécifique des organiques et leur exclusion anionique indiquent des mécanismes différents, voire des phases différentes de celles impliquées dans la sorption des cations et dont la prise en compte sera potentiellement nécessaire pour modéliser le transport des molécules organiques dans le Callovo-Oxfordien.

⁴ Diffusivité : influence du milieu poreux sur la diffusion effective, D_e , du soluté dans l'eau porale du Callovo-Oxfordien, relativement à HTO et isolé de l'effet du solvant, D_0/D_0^{HTO}



Inventaires de matières organiques et complexants dans les colis MA-VL

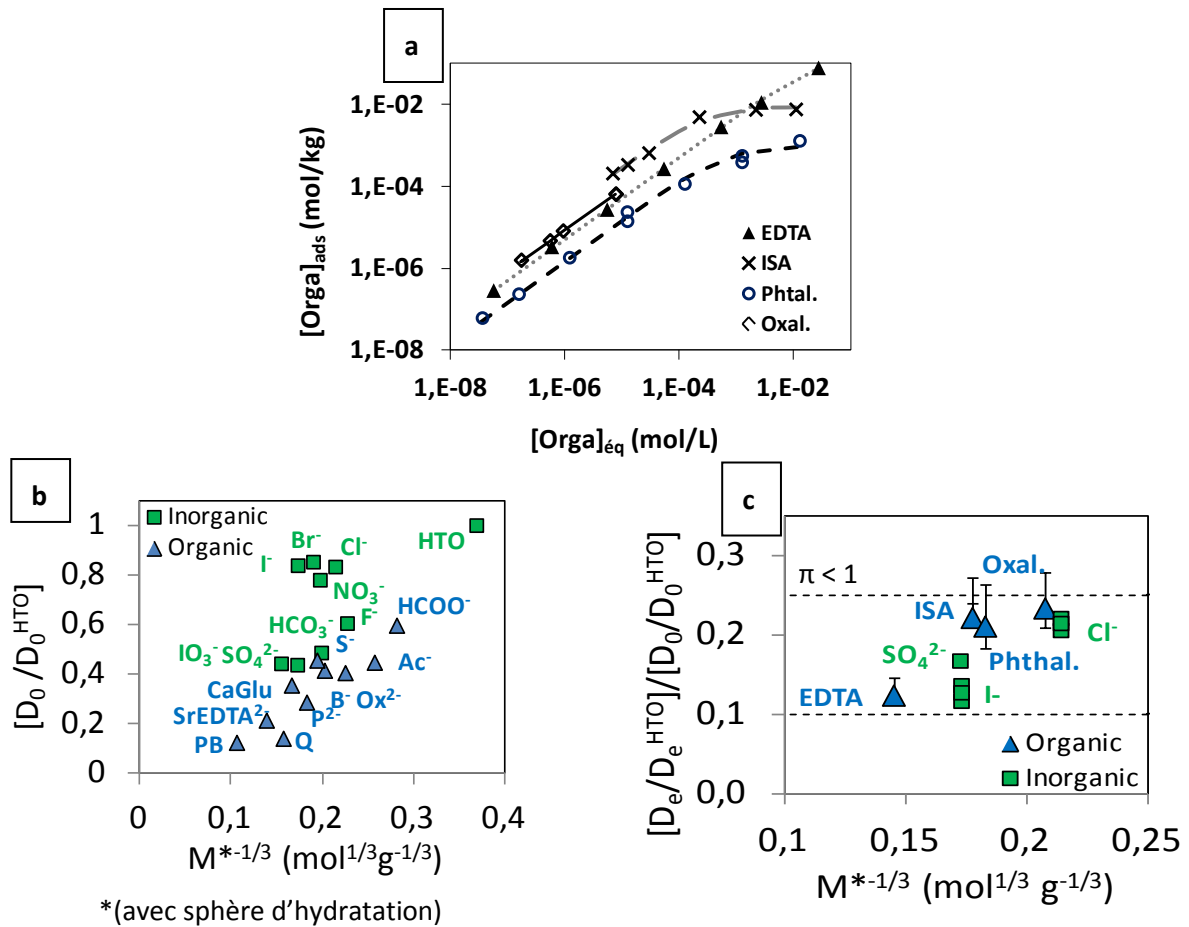


Figure 10 : Rétiion des moléculés organiques sur la surface de la roche argileuse du Callovo-Oxfordien (10a) et effet de la taille des moléculés et de la roche argileuse du Callovo-Oxfordien sur la diffusion des anions ; (10b)-diffusion des anions dans l'eau libre (D_0 / D_0^{HTO}) ; (10c)-contribution du Callovo-Oxfordien sur la diffusion effective (résultats issus de (DAGNELIE & AL., 2014) et de la littérature). Le coefficient d'hydratation des anions inorganiques est pris en compte dans le calcul des masses molaires (M^*).

**Inventaires de matières organiques et complexants dans les colis MA-VL**

5. CONCLUSIONS

5.1 TERME SOURCE GAZ DE RADIOLYSE

Afin que l'ensemble des équipes du CEA et d'AREVA-NC en charge de la gestion des déchets de type MA-VL utilise la même méthodologie pour évaluer la production des gaz de radiolyse, un outil numérique (STORAGE) a été développé. Il se base sur des hypothèses réalistes et sur une analyse critique des données issues de la littérature et des expériences réalisées et capitalisées au CEA depuis 2006.

Les mesures réalisées sur des fûts réels confirment le caractère majorant des évaluations.

Dans le cas où la contribution de la matrice cimentaire à la production de dihydrogène est significative, elle peut être estimée en utilisant le modèle DOREMI. Ce modèle prend en compte une grande partie de la complexité du milieu : les rendements primaires de création des espèces réactives en milieu basique, les réactions secondaires de ces espèces, les différents équilibres acido-basiques et minéraux, l'effet de la présence de fer et le transport des gaz dans le réseau poreux.

5.2 TERME SOURCE CHIMIE

Les expériences de lixiviation des polymères montrent que la radio-oxydation accélère leur hydrolyse basique. Quel que soit le polymère, après un contact prolongé dans une solution représentative d'une eau en équilibre avec la matrice cimentaire, une fraction significative se trouve sous la forme de produits de dégradation hydrosolubles. Pour l'ensemble des polymères présents dans les colis de déchets MA-VL, les quantités maximales des acides de référence définis par l'Andra ont été déterminées. Elles correspondent, en général, à des pré-irradiations réalisées avec des rayonnements γ sous air et des lixiviations dans une solution basique périodiquement renouvelée.

Afin de préciser dans quelle mesure les PDH peuvent modifier la spéciation des actinides, des expériences de solubilité de l'euprotium ont été réalisées sur des solutions de lixiviation préparées à partir de polymères pré-vieillis sous air. Ainsi, ils montrent que la présence de PDH en solution n'a d'effet sur la solubilité de l'euprotium que lorsque leur concentration dépasse 0,1-0,2 mol/L. Au-delà, la solubilité de l'euprotium tend à augmenter, mais modérément, avec la formation de nouveaux complexes confirmée par SLRT.

Dans les conditions pénalisantes utilisées pour réaliser ces études de laboratoire (rapport solide-liquide faible, aucun renouvellement de la solution, absence d'éléments tels que le calcium qui entrerait fortement en compétition avec l'euprotium pour la formation de complexes avec les ligands présents dans les PDH), quels que soient les polymères étudiés, la concentration maximale en PDH est de l'ordre de 1 mol/L. Dans ce cas, la présence de PDH se traduit par l'augmentation modérée de la solubilité : elle n'est que d'un ordre de grandeur (10^{-5} mol.L⁻¹ au lieu de 10^{-6} mol.L⁻¹).

Les modes de dégradation des polymères sous rayonnement et en environnement basique représentatif des milieux cimentaires n'avaient jamais été étudiés si finement auparavant. En quelques années, les différents programmes de R&D opérés par le CEA et AREVA-NC ont permis de d'améliorer les connaissances et d'obtenir un ensemble de données sur les polymères industriels et des matériaux modèles. Ces travaux ont permis de préciser les principales lois de comportement avec la dose, l'atmosphère et la nature des particules ionisantes. L'ensemble de ces données a été transmis par les producteurs à l'Andra, maître d'ouvrage du stockage géologique, qui réalise les études intégrées d'impact en stockage.

Pour modéliser à grande échelle le transfert des radionucléides dans l'environnement de stockage géologique, avec prise en compte de l'effet des molécules organiques issues de la dégradation de colis de déchets MA-VL, des études sur la quantification des paramètres de transport réactif des molécules organiques d'intérêt ont été menées. Il a été montré que le comportement en sorption spécifique des organiques et leur exclusion anionique indiquent des mécanismes différents, voire des phases différentes de celles impliquées dans la sorption des



CEA/DEN/DANS/DPC/DIR
DO 58 16/12/14



14MMHA000079

diffusé le: 16/12/14

Page 37/40

NT/DPC/DIR-CP/14-07-A

Inventaires de matières organiques et complexants dans les colis MA-VL

cations. La prise en compte de ces différences est potentiellement nécessaire pour modéliser le transport des molécules organiques dans le Callovo-Oxfordien.



6. BIBLIOGRAPHIE

- AUCLAIR G. (2001) – Détermination des rendements radiolytiques primaires ALPHA en milieu alcalin ; application à la radiolyse du béton, Thèse de doctorat, Université Paris V
- BERNER U.R. (1992) – Evolution of pore water chemistry during degradation of cement in a radioactive waste repository environment. *Waste Management*, 12, 201-219
- BERTHOUD T., DECAMBOX P., KIRSCH B., MAUCHIEN P., MOULIN C. (1989) – Direct determination of traces of lanthanide ions in aqueous-solutions by laser-induced time-resolved spectrofluorimetry. *Analytica Chimica Acta*, 220, 235-241
- BOUNIOL P. (2010) – The influence of iron on water radiolysis in cement-based materials. *Journal of Nuclear Materials*, 403, 167-183
- BOUNIOL P., LAPUERTA-COCHET S. (2012) – The solubility product of calcium peroxide octahydrate in relation to temperature; its influence on radiolysis in cement-based materials. *Journal of Nuclear Materials*, 420, 16-22
- CRANK J. (1975) – *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed., Pergamon Press, Oxford
- CHOPPIN G. R., DADGAR A., RIZKALLA E. N. (1986) – Thermodynamics of complexation of lanthanides by dicarboxylate ligands. *Inorganic Chemistry* 25, 3581-3584
- DAGNELIE R. V. H., DESCOSTES M., POINTEAU I., KLEIN J., GRENU T. B., RADWAN J., LEBEAU D., GEORGIN D., GIFFAUT E. (2014) – Sorption and diffusion of organic acids through clay rock: Comparison with inorganic anions. *Journal of Hydrology*, 511, 619-627
- DOBBS J.C., SUSETYO W., KNIGHT F.E., CASTLES M.A., CARREIRA L.A., AZARRAGA L.V. (1989) – Characterization of metal binding sites in fulvic acids by lanthanide ion probe spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 61, 483-488
- ELLIOT A.J. (1994) – Constantes de vitesse et rendements G pour la simulation de la radiolyse de l'eau ordinaire entre les températures 0 et 300°C, rapport AECL-11073, COG-94-167
- ELLIOT A.J., BARTELS D.M. (2009) – The Reaction Set, Rate Constants and g-Values for the Simulation of the Radiolysis of Light Water over the Range 20° to 350°C Based on Information Available in 2008, Rapport AECL-153-127160-450-001
- GAUCHER E.C., ALTMANN S., BLANC P., BARDOT F., JACQUOT E., LASSIN A., TOURNASSAT C., BRAIBANT G., CROUZET C., GAUTIER A., NEGREL G. (2006) Modelling the porewater chemistry of the Callovian-Oxfordian formation at a regional scale. *Comptes Rendus Geoscience*, 338, 917-930
- GLAUS M.A., VAN LOON L.R., ACHATZ S., CHODURA A., FISCHER F. (1999) – Degradation of cellulosic materials under the alkaline conditions of a cementitious repository for low and intermediate level radioactive waste: Part I: Identification of degradation products. *Analytica Chimica Acta*, 398, 111-122
- GLAUS M.A., VAN LOON L.R. (2008) – Degradation of cellulose under alkaline conditions: new insights from a 12-years degradation study, *Environmental Science Technology*, 42, 2906-2911
- GOSSE J. (1991) – Propriétés de transport des gaz à pression modérée. *Techniques de l'Ingénieur*, K 425
- HAÏSSINSKY M. (1967) – Rendements radiolytiques primaires en solution aqueuse, neutre ou alcaline. *Actions chimiques et biologiques des radiations* chap. 11, 131-179, Masson et Cie
- HAYON E. (1965) – Radical and molecular yields in the radiolysis of alkaline water. *Transactions of the Faraday Society*, 61, 734-743
- HUMMEL W., BERNER U., CURTI E., PEARSON F. J., THOENEN T. (2002) – Nagra/PSI chemical thermodynamic data base 01/01. NAGRA, NTB 02-06
- HUTCHINSON M.H., SHERWOOD T.K. (1937) – Liquid film in gas absorption. *Industrial and Engineering Chemistry*, 29, n° 7
- KARANFIL T., SCHLAUTMAN M. A., ERDOGAN I. (2002) – Survey of DOC and UV measurement practices with implications for SUVA determination. *Journal American Water Works Association*, 94, 68-80
- KIMURA T., CHOPPIN G. R., KATO Y., YOSHIDA Z. (1996) – Determination of the hydration number of Cm(III) in various aqueous solutions. *Radiochimica Acta*, 72, 61-64
- KIRKEGAARD P., BJERGBAKKE E., OLSEN J.V. (2008) – CHEMSIMUL: a chemical kinetics software package, report Risøe-R-1630 (EN), Risøe National Laboratory (Technical University of Denmark), Roskilde DK



CEA/DEN/DANS/DPC/DIR

DO 58 16/12/14



14MMHA000079

diffusé le: 16/12/14

Page 39/40

NT/DPC/DIR-CP/14-07-A

Inventaires de matières organiques et complexants dans les colis MA-VL

KRUPKA R.M., KAPLAN H., LAIDLER K.J. (1966) – Kinetic consequences of the principle of microscopic reversibility. *Trans. Faraday Soc.*, 62, 2754-2759

LAMOUREUX C., ESNOUF S., NGONO-RAVACHE Y. (2012) – Description de la méthodologie et R&D associée mise en œuvre pour le calcul de dégazage des colis, NT/DPC/DIR-CP 12-003/A

LIDE D.R., KEHIAIAN H.V. (1994) – *CRC Handbook of Thermophysical and Thermochemical Data*, CRC Press, 405-407

MONTOYA V., GRIVE M., GAONA X., DURO L., GIFFAUT E. (2007) – The effect of LMW organic ligands on plutonium and uranium solubility under hyperalkaline conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, A683-A683

PEARSON, R. G. (1963) – Hard and soft acids and bases, *Journal of the American Chemical Society*, 85, 3533-3539

POINTEAU I., HAINOS D., COREAU N., REILLER P. (2006) – Effect of organics on selenite uptake by cementitious materials. *Waste Management*, 26, 733-740

POWERS T.C., BROWNYARD T.L. (1948) – *Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste*. Research Laboratories of the Portland Cement Association, Chicago, bul. 22

RIVATON A., CAMBON S., GARDETTE J.L (2005) – Radiochemical ageing of EPDM elastomers. 3. Mechanism of radiooxidation. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 227 357

REILLER P. E., BREVET J. (2010) – Bi-exponential decay of Eu(III) complexed by Suwannee River humic substances: Spectroscopic evidence of two different excited species. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 75, 629-636

ROSS A.B., MALLARD W.G., HELMAN W.P., BUXTON G.V., HUIE R.E., NETA P. (1998) – *NDRL/NIST Solution Kinetics Database version 3.0*, U.S. Department of Commerce, Gaithersburg

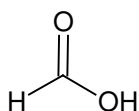
VAN LOON L.R., GLAUS M.A., LAUBE A., STALLONE S. (1999) – Degradation of cellulosic materials under the alkaline conditions of a cementitious repository for Low- and Intermediate-Level Radioactive Waste. II. Degradation kinetics, *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 7, 41-51

VEKSHIN, N. L. (1999) – Screening hypochromism in molecular aggregates and biopolymers. *Journal of Biological Physics*, 25, 339-354

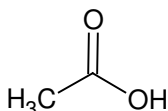


ANNEXES

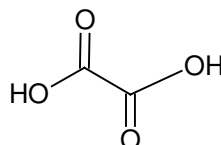
ANNEXE 1 : FORMULES CHIMIQUES DES DIFFERENTS ACIDES



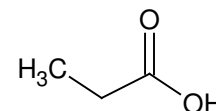
Formique



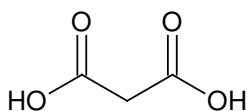
Acétique



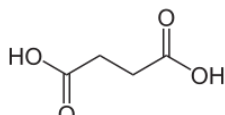
Oxalique



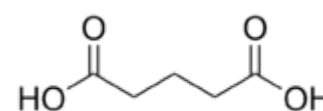
Propionique



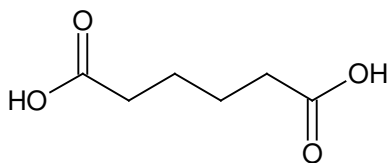
Malonique



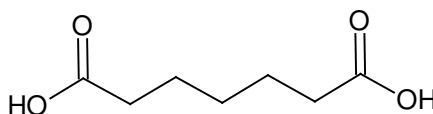
Succinique



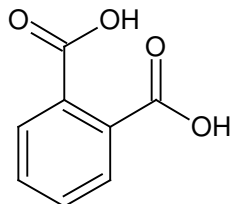
Glutarique



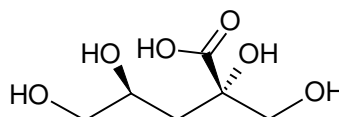
Adipique



Pimélique



Phtalique



Isosaccharinique

ANNEXE 2 : PROPRIETES DES PRINCIPAUX ACIDES ET DIACIDES

	Formique	Acétique	Oxalique	Propionique	Malonique	Succinique	Glutarique	Adipique	Pimélique	Phtalique
pK	3,75	4,5	1,4 – 4,25	4,87	2,8 – 5,7	4,2 – 5,6	4,3 – 5,4	4,4 – 5,4	4,4 – 5,4	2,9 – 5,4
Nb de C	1	2	2	3	3	4	5	6	7	8
Nb de fonction	1	1	2	1	2	2	2	2	2	2
eq/mol _c	1	0,5	1	0,33	0,67	0,5	0,4	0,33	0,29	0,25