Comportement des déchets graphite en situation de stockage : Relâchement et répartition des espèces organiques et inogarniques du carbone 14 et du tritium en milieu alcalin

Ludivine Vende

▶ **To cite this version:**

Ludivine Vende. Comportement des déchets graphite en situation de stockage : Relâchement et répartition des espèces organiques et inogarniques du carbone 14 et du tritium en milieu alcalin. Matériaux. Ecole des Mines de Nantes, 2012. Français. NNT : 2012EMNA0018 . tel-00770671

HAL Id: tel-00770671

https://theses.hal.science/tel-00770671

Submitted on 7 Jan 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

l'université nantes angers le mans
PÔLE DE RECHERCHE ET D'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

ECOLE DES MINES DE NANTES

Thèse de Doctorat

Ludivine Vendé

Mémoire présenté en vue de l'obtention
du grade de Docteur de l'Ecole des Mines de Nantes
Sous le label de l'Université Nantes Angers Le Mans

Discipline : Chimie
Spécialité : Radiochimie
Laboratoire : Subatech, UMR 6457

Soutenue le 26 octobre 2012

École doctorale : ED3MPL
Thèse N° 2012EMNA0018

Comportement des déchets graphite en situation de stockage : relâchement et répartition des espèces organiques et inorganiques du carbone 14 et du tritium en milieu alcalin

JURY

Rapporteurs :	**M. Philippe Moisy**, Directeur de recherche, CEA, Marcoule **Mme. Nathalie Moncoffre**, Directeur de recherche, CNRS
Examinateurs :	**M. Jérôme Comte,** Ingénieur de recherche, CEA, Cadarache **M. Stephan Schumacher**, Responsable du service « colis et matériaux », Andra
Invité :	**M. Laurent Petit**, Ingénieur de recherche, EDF R&D Renardières
Directeur de Thèse :	**M. Bernd Grambow**, Professeur de l'Ecole des Mines de Nantes, Directeur du laboratoire Subatech
Encadrant de Thèse :	**Mme. Catherine Landesman**, Ingénieur de recherche, CNRS, Subatech, Nantes

l'université nantes angers le mans

PÔLE DE RECHERCHE ET D'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

ECOLE DES MINES DE NANTES

Thèse de Doctorat

Ludivine Vendé

Mémoire présenté en vue de l'obtention
du grade de Docteur de l'Ecole des Mines de Nantes
Sous le label de l'Université Nantes Angers Le Mans

Discipline : Chimie
Spécialité : Radiochimie
Laboratoire : Subatech, UMR 6457

Soutenue le 26 octobre 2012

École doctorale : ED3MPL
Thèse N° 2012EMNA0018

Comportement des déchets graphite en situation de stockage : relâchement et répartition des espèces organiques et inorganiques du carbone 14 et du tritium en milieu alcalin

JURY

Rapporteurs :	**M. Philippe Moisy**, Directeur de recherche, CEA, Marcoule **Mme. Nathalie Moncoffre**, Directeur de recherche, CNRS
Examinateurs :	**M. Jérôme Comte,** Ingénieur de recherche, CEA, Cadarache **M. Stephan Schumacher**, Responsable du service « colis et matériaux », Andra
Invité :	**M. Laurent Petit**, Ingénieur de recherche, EDF R&D Renardières
Directeur de Thèse :	**M. Bernd Grambow**, Professeur de l'Ecole des Mines de Nantes, Directeur du laboratoire Subatech
Encadrant de Thèse :	**Mme. Catherine Landesman**, Ingénieur de recherche, CNRS, Subatech, Nantes

A la mémoire de ceux qui m'ont quittée trop tôt.

A mes parents et à tous ceux qui me sont chers.

Remerciements

Si je reviens sur ces dernières années, je vois le chemin parcouru et tous ceux dont j'ai croisé la route. Je sais combien leur aide, leur savoir, leur amitié ou encore leur soutien, m'ont permis d'avancer. Je souhaite donc leur faire par de ma gratitude et les remercier.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à mon directeur de thèse, Monsieur Bernd Grambow, merci de m'avoir accueillie et permis de mener à bien ma thèse.

Je remercie Monsieur Philippe Moisy d'avoir accepté d'être rapporteur de ma thèse, et pour cet échange après la soutenance.

Je tiens à remercier toutes les personnes du GT R&D Graphite avec qui j'ai pu partager au cours des différentes réunions.

- Les membres de l'Andra, merci à Laurence Petit et Guillaume Lerouzo pour leurs questions et leur aide quant à la rédaction de rapports d'abstracts…Merci à Stéphan Schumacher d'avoir suivi ma thèse et d'avoir participé à mon jury de thèse.

-Un grand merci à Laurent Petit, j'ai été ravie que tu participes à mon jury.

-Les membres du CEA, merci à Lionel Gosmain, Christine Lamouroux.

-Les membres de l'IPNL, merci Nathalie Moncoffre d'avoir été rapporteur et présidente de mon jury, merci pour ton honnêteté et ta rigueur, et merci à Nelly Toulhouat et aux thésards (Gwenaëlle, Antoine…).

-Merci à toutes les autres personnes dont je n'ai pas cité le nom mais que je n'oublie pas.

Je tiens à remercier aussi les personnes que j'ai rencontré au cours des diverses réunions, cours, dans le cadre de Carbowaste. Thank you Lorraine for your last advices !

Je tiens donc à exprimer ma profonde gratitude à deux personnes qui ont beaucoup compté pendant ma thèse.

Tout d'abord à mon Encadrante, Catherine Landesman. Il y a eu des hauts, des bas ; on ne s'est pas toujours comprises, mais tu auras toujours été là. Merci de m'avoir aidée, bousculée, motivée et appuyée... Mais n'oublie pas la bouteille de Champagne aux Calanques…

Enfin, merci à Jérôme Comte. Tu m'as accueillie au LARC, et ce moment là a sans doute été l'un des déclics de ma thèse. Merci pour ton soutien, moral et scientifique, et pour toutes ces discussions.

Merci à tous ceux, collègues, thésards, amis… qui ont fait partie de loin ou de près dans cette aventure : Gaëlle, Patrick, Emmanuel, Aurélien, Micka, Véro…Merci à Guy Blain et Ronald Jahke pour tout ce qui est lié aux sources et à la radioprotection. Merci Marcel Mokili, pour moi tu es un puits de savoir.

Merci aux personnes du service informatique (notamment Jean) et du service mécanique : merci pour les bons moments de rigolades. Je crois que je vais vous dédicacer mon vélo !!
Merci Nicolas B. pour ta disponibilité et ta gentillesse. Merci Tomo et Johan, grâce à vous deux je connais mieux la DRX !
Je n'oublierais pas les journées en MegaBequerel avec Fabien, Andréa…

Elodie et Céline merci de m'avoir supportée avec toutes les questions que j'ai pu vous poser et n'oubliez pas cette soirée qu'on doit se refaire.
Merci Katy et Anne P. je vous remercie pour votre dynamisme et joie de vivre, et de m'avoir écoutée et aidée à déstresser quand j'en avais besoin !

Merci aux thésards Subatech (radiochimie et physique), Eric, Vincent, Swensy, Diego, Tugdual…

Merci aux « nouveaux » : Damien, Claire, Maxime, votre bonne humeur ; les sorties que l'on a faites m'ont fait beaucoup de bien !

Merci aux amis du département informatique de l'EMN : Cauê, Guilhem, Salva, Hugo, Massimo… j'ai beaucoup apprécié toutes ces soirées culturelles multilingues…

Merci aux « anciens » qui sont parti : Alicia, Hicham, Jim et Alexandre ! Mes collègues de bureau, merci à vous d'avoir su égayer toutes ces journées.
Les « anciens » qui sont toujours là : Francis, tu as failli réussir à soutenir avant moi… mais Delphine a raison, ton humour sarcastique nous aide toujours à relativiser. Je te souhaite tout le meilleur. Shasha. Que les choses ont évoluées toutes ces années... J'ai beaucoup aimé ta baignoire, ta passion pour les crêpes beurres sucres, la Rochelle et l'ile de Ré. Alors merci beaucoup pour tous ces moments et j'espère qu'il y en aura d'autres.

Myriam, tu sais être discrète, mais toujours fonceuse. Merci d'avoir été là dans ces moments bons ou moins bons, et de m'avoir écoutée et donnée de ta vitalité !

Dear Marcus, it is hard to find a friend with whom you can talk about everything, have fun… Thank you for listening, helping and giving me strength. I will never forget!

Ma collègue de bureau, ma pote de sortie, mon amie : Delphine. Non je ne te ferais pas de déclaration d'amour… Comment te dire ce que tu sais déjà. Merci pour toutes ces soirées à papoter jusqu'à pas d'heure (toujours avec une bière et des cacahuètes !) et tout le reste.

Merci à mes amis « Nantais » j'ai du vous rendre fou pendant la période de rédaction. Heureusement les soirées tarots m'ont aidée à me détendre. Merci surtout à Toi, ta présence m'a apportée beaucoup plus que tu ne le crois.
Merci à mes ami(e)s de longues dates : Amel/Milou/Val, Marie-L/Anne-So, Aurélien/Jé. Vous n'avez pas toujours compris ce que je faisais, quel était mon sujet, à quoi ça sert une thèse, combien de temps ça dure… Mais vous êtes des amis formidables et vous avez

toujours été là pour moi, présents dans tous les cas, et cela encore pour très longtemps ! Je tiens beaucoup à vous mes loulous.
Pour finir, je tiens à remercier ma famille et mes parents. Je pense que merci n'est pas suffisant bien évidemment, mais les mots me manquent…Vous m'avez toujours laissée faire mes propres choix et soutenue quoi que je fasse.

Résumé et mots-clés

23000 tonnes de déchets graphites seront générés lors du démantèlement de la première filière de réacteurs en France (9 réacteurs Uranium Naturel Graphite Gas, UNGG). Ces déchets radioactifs sont classés dans la catégorie Faible Activité Vie Longue (FAVL). Dans le cadre de la loi du 28 juin 2006, l'agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra) étudie un concept de stockage à faible profondeur.

Cette étude s'intéresse plus particulièrement au carbone 14, qui est un des principaux radionucléides à vie longue (5730 ans) dans les déchets graphite, mais aussi au tritium qui est l'un des principaux contributeurs de la radioactivité à court terme. Ces deux radionucléides ont la particularité d'exister sous différentes formes, aussi bien en phase gaz ($^{14}CO_2$, HT…) qu'en phase liquide ($^{14}CO_3^{2-}$, HTO…). Leur spéciation va influencer leur migration du stockage vers l'environnement. Des expériences de lixiviation en milieu alcalin (NaOH 0,1 mol.L^{-1}, simulant les conditions de stockage), ont été réalisées sur des échantillons de graphites irradiés provenant de deux réacteurs : SLA2 et G2, afin de quantifier leur relâchement et de définir leur spéciation.

Les études montrent que le carbone 14 est présent aussi bien en phase gaz qu'en phase liquide. Dans la phase gaz, le relâchement est faible (< 0,1 %), et correspond à des formes oxydables. Le carbone 14 est relâché majoritairement en phase liquide : 65 % de la fraction d'inventaire relâchée est sous forme de carbone 14 inorganique, et 35 % de carbone 14 organique.

Deux formes de tritium ont été identifiées dans la phase gaz : HTO et HT/Tritium Organiquement Lié (TOL). Plus de 90% du tritium en phase gaz se trouve sous forme HT/TOL, mais ce relâchement est faible (<0,1 %). Le tritium est majoritairement en phase liquide sous forme HTO.

Mots clés : Carbone 14, tritium, graphite nucléaire, réacteurs UNGG, déchets radioactifs, FAVL, lixiviation, relâchement, stockage, milieu alcalin

Résumé et mots-clés en anglais

23000 tons of graphite wastes will be generated during dismantling of the first generation of French reactors (9 gas cooled reactors). These wastes are classified as Long Lived Low Level wastes. As requested by the law, the French National Radioactive Waste Management Agency (Andra) is studying concepts of low-depth disposals.

In this work we focus on carbon 14, the main long-lived radionuclide in graphite waste, but also on tritium, which is the main contributor to the radioactivity in the short term. Carbon 14 and tritium may be released from graphite waste in many forms in gaseous phase ($^{14}CO_2$, HT…) or in solution ($^{14}CO_3^{2-}$, HTO…). Their speciation will strongly affect their migration from the disposal site to the environment. Leaching experiments, in alkaline solution (0.1 M NaOH simulating repository conditions) have been performed on irradiated graphite, from Saint-Laurent A2 and G2 reactors, in order to quantify their release and characterize their speciation.

The studies show that carbon 14 exists in both gaseous and aqueous phases. In the gaseous phase, release is weak (<0.1%) and corresponds to oxidizable species. Carbon 14 is mainly released into liquid phase, as both inorganic and organic species. 65% of released fraction is inorganic and 35% organic carbon.

Two tritiated species have been identified in gaseous phase: HTO and HT/Organically Bond Tritium. More than 90% of tritium in that phase corresponds to HT/OBT. But release is weak (<0.1%). HTO is mainly in the liquid phase.

Key words: Carbon 14, tritium, nuclear graphite, gas cooled reactor, radioactive waste, LLLW, leaching, release, disposal, alkaline media

Tables des matières

Remerciements ... 5

Résumé et mots-clés ... 9

Résumé et mots-clés en anglais ... 11

Tables des matières ... 13

Liste des Figures ... 17

Liste des tableaux ... 21

Introduction ... 25

Chapitre 1 : Historique et contexte ... 29

Des réacteurs Uranium Naturel Graphite Gaz au stockage des déchets graphite ... 29

I.1 Les réacteurs à Uranium Naturel Graphite Gaz (UNGG) ... 31

I.1.1 Un peu d'histoire… ... 31

I.1.2 Description succincte d'un réacteur UNGG ... 32

I.1.3 Évolution de la filière… ... 33

I.1.4 Les éléments en graphite dans les réacteurs UNGG ... 35

I.1.4.1 Les empilements de graphite ... 35
I.1.4.2 Le graphite de protection biologique ... 35
I.1.4.3 Le graphite des cartouches combustibles ... 36

I.2 Caractéristiques du graphite nucléaire des réacteurs UNGG ... 37

I.2.1 Structure du graphite pur ... 37

I.2.2 Le graphite nucléaire ... 38

I.2.3 Fabrication du graphite nucléaire ... 38

I.2.3.1 Matériaux de base ... 38
I.2.3.2 Procédé de fabrication ... 39

I.2.4 Particularités du graphite nucléaire ... 40

I.2.4.1 Structure poreuse ... 40
I.2.4.2 Composition et impuretés ... 41
I.2.4.3 Propriétés ... 42

I.2.5 Comportement en réacteur ... 43

I.2.5.1 Effets de l'irradiation neutronique ... 43
I.2.5.2 Effets de la corrosion radiolytique ... 44

I.3 Les déchets de graphite ... 46

I.3.1 Classification des déchets ... 46

I.3.2 Les radionucléides dans les déchets de graphite ... 47

I.3.3 La gestion des déchets 49
I.3.3.1 Situation actuelle 49
I.3.3.2 Les conteneurs de stockage 49
I.3.3.3 Les solutions de stockage étudiées 50
I.3.3.4 Autres options 50
I.4. Problématique et démarche de l'étude 50
Chapitre 2 : La lixiviation, principe et synthèse bibliographique 53
II.1 La lixiviation 55
II.1.1 Définitions liées à la lixiviation et principe 55
II.1.2 Mécanismes et facteurs contrôlant le relâchement 56
II.1.3 La diffusion 56
II.1.4 Expression des résultats 59
II.1.4.1 Activité en phase gaz 59
II.1.4.2 Activité en phase liquide 60
II.2 Synthèse des études de relâchement 61
II.2.1 Description des études 61
II.2.2 Comportement des radionucléides à la lixiviation 65
II.2.2.1 Comportement du carbone 14 65
II.2.2.2 Comportement du tritium 74
II.2.3 Conclusion 78
Chapitre 3 : Matériaux étudiés et méthodes expérimentales 81
III.1 Les échantillons de graphite 83
III.1.1 Les réacteurs G2 et SLA2 83
III.1.2 Les échantillons de graphite de G2 et SLA2 84
III.1.2.1 Réacteur SLA2 84
III.1.2.2 Réacteur G2 87
III.2 Expériences de lixiviation : protocole et conditions expérimentales 88
III.2.1 Protocole de lixiviation 89
III.2.2 Les réacteurs de lixiviation 89
III.2.3 Conditions de lixiviation 90
III.2.3.1 Lixiviation à température ambiante 90
III.2.3.2 Lixiviation à 50°C 91
III.2.3.3 Bilan des conditions de lixiviation 92
III.3 Techniques analytiques 92
III.3.1 Analyse de la phase gaz 92
III.3.1.1 Transfert d'eau tritiée 93
III.3.1.2 Transfert de gaz dissous 94
III.3.1.3 Le Barboteur HAG 7000 (SDEC) : principe et protocole d'utilisation 97

III.3.1.4 Bilan des conditions d'analyses de phase gaz 99
III.3.2 Étude de la phase liquide 100
III.3.2.1 Protocole de prélèvement de la phase liquide 100
III.3.2.2 Mesure des émetteurs gamma 101
III.3.2.3 Mesure du carbone 14 et du tritium 101
III.3.2.4 Analyse du carbone organique total 102
Chapitre 4 : Résultats 105
IV.1 Observations générales lors des expériences de lixiviation 107
IV.2 Carbone 14 109
IV.2.1 Le carbone 14 en phase liquide 109
IV.2.1.1 Carbone 14 total 109
IV.2.1.2 Carbone 14 organique et inorganique 119
IV.2.1.3 Carbone total organique 128
IV.2.1.4 Conclusion 129
IV.2.2 Le carbone 14 en phase gaz 130
IV.2.2.1 $^{14}CO_2$ 130
IV.2.2.2 Carbone 14 organique 130
IV.2.2.3 Discussion des résultats-conclusion 132
IV.2.3 Conclusion 133
IV.3 Le tritium 135
IV.3.1 Le tritium en phase liquide 135
IV.3.2 Le tritium en phase gaz 142
IV.3.2.1 HTO 142
IV.3.2.2 HT-TOL 144
IV.3.2.3 Discussions des résultats 146
IV.3.3 Conclusion 147
IV.4 Les émetteurs gamma 149
IV.4.1 SLA2 149
IV.4.1.1 Lixiviation sur masses faibles de graphite 149
IV.4.1.2 Lixiviation sur masses élevées de graphite 150
IV.4.2 G2 153
IV.4.3 Conclusion 154
Conclusion générale 157
Bibliographies 160
Annexes 166
Annexe 1 : Techniques analytiques 166
1.1 Pycnométrie hélium 166
1.2 Porosimétrie mercure 168

1.3 Diffraction des rayons X 170
1.4 Prélèvement des gaz : Barboteur à carbone 14 HAG 7000 171
1.5 Spectrométrie gamma 173
1.6 Oxidizer: analyse du tritium et du carbone 14 dans un échantillon 174
1.7 Scintillation liquide 175
Annexe 2 : Méthode de calculs et incertitudes 176
2.1 Activité en phase gaz 176
2.2 Activité en phase liquide 176
Annexe 3 : Résultats 180

Liste des Figures

Figure 1 : Vue schématique d'un réacteur UNGG 32
Figure 2 : Evolution de la puissance thermique et électrique pour les réacteurs UNGG 34
Figure 3 : Construction des empilements de graphites 35
Figure 4 : Schéma et photo d'un élément combustible standard [BASTI, 1993 ; ©EDF – Francis Roux] 36
Figure 5 : Structure cristalline du graphite 37
Figure 6 : Schéma multi-échelles de l'organisation structurale du graphite polycristallin [BONAL, 2007] 38
Figure 7 : Microtexture de différents types de cokes [CORNU, 1981] 39
Figure 8 : Fabrication du graphite polycristallin [BONAL, 2005, BAKER, 1970] 40
Figure 9 : Distribution de la taille des pores dans des échantillons de graphite vierge (G2 et SLA2) 41
Figure 10 : Vue schématique des défauts structuraux induits par chocs neutroniques dans le graphite [KELLY, 1982] 44
Figure 11 : Proportion des différents types de déchets produits en France [ANDRA, 2012] 47
Figure 12 : Évolution de l'activité des principaux radionucléides présents dans l'ensemble des déchets graphite [PETIT, 2010] 47
Figure 13 : Projet de conditionnement des déchets graphite [ANDRA, 2012] 49
Figure 14 : L'option du « stockage sous couverture intacte » (SCI) [ANDRA, 2008] 50
Figure 15 : Les différents paramètres influençant lors de la lixiviation 56
Figure 16 : Évolutions des fractions d'inventaires cumulées relâchées de carbone 14 en solution en fonction du temps pour les échantillons de Hanford (résultats PNL) [GRAY, 1988] 65
Figure 17 : Évolutions des fractions d'inventaires cumulées relâchées de carbone 14 en solution pour les échantillons de G2 (résultats PNL) en fonction du temps [GRAY, 1989] 67
Figure 18 : Fractions d'inventaire relâchées cumulées de carbone 14 organique en phase gaz pour l'échantillon BEPO 70
Figure 19 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 en solution en fonction de la racine carrée du temps pour les échantillons de Hanford [GRAY, 1988] 73
Figure 20 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 en solution en fonction de la racine carrée du temps pour les échantillons de G2 [GRAY, 1989] 73
Figure 21 : Fractions d'inventaire cumulées relâchées en tritium dans la phase gaz (HT et TOL) pour l'échantillon BEPO 77
Figure 22 : Plan de l'empilement de SLA2 85
Figure 23 : Vue schématique d'une cellule hexagonale 85
Figure 24 : Schéma de l'empilement de G2 87
Figure 25 : Échantillon G2-27 sous forme de poudre 88
Figure 26 : Schéma et photographies d'un réacteur 89
Figure 27 : Vue du montage de lixiviation à T = 50 °C de SLA2-104 91
Figure 28 : Le barboteur HAG 7000 [SDEC] 98
Figure 29 : Photos des connectiques utilisées entre le réacteur et le barboteur 99
Figure 30 : Évolution de la turbidité du lixiviat en fonction du temps 107
Figure 31 : Photos des deux "phases" de graphite après décantation 107
Figure 32 : Diffractogrammes : SLA2-inactif (noir), SLA2-15 avant lixiviation (rouge), SLA2-15 décanté (bleu) et SLA2-15 surnageant (vert) – Fiche 00-056-0159 108

Figure 33 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 total en solution fonction du temps pour les échantillons SLA2-102, SLA2-105 SLA2-103-1, SLA2-103-2 et SLA2-107 110
Figure 34 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 total en solution en fonction du temps à T = 50 °C (SLA2-104) 111
Figure 35 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 en phase liquide en fonction du temps, pour SLA2-15 et SLA2-25 112
Figure 36 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 en phase liquide en fonction du temps, pour G2-50 113
Figure 37 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 total en fonction de la racine carrée du temps pour les expériences SLA2-102, SLA2-105, SLA2-103-1, SLA2-103-2, SLA2-107 116
Figure 38 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 total fonction de la racine carrée du temps pour l'expérience SLA2-104 116
Figure 39: Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 en solution en fonction de la racine carrée du temps pour les expériences SLA-15 et SLA2-25 117
Figure 40 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 en solution en fonction de la racine carrée du temps pour l'expérience G-50 117
Figure 41 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 organique et inorganique en fonction du temps pour SLA2-104 121
Figure 42 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 organique et inorganique en solution en fonction du temps pour SLA2-15 121
Figure 43 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 organique et inorganique en solution en fonction du temps pour SLA2-25 122
Figure 44 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 organique et inorganique en fonction du temps pour G-50 123
Figure 45 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 organique et inorganique en fonction de la racine carrée du temps pour SLA2-104 125
Figure 46 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 organique et inorganique en solution en fonction de la racine carrée du temps pour SLA2-15 126
Figure 47 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 organique et inorganique en solution en fonction de la racine carrée du temps pour SLA2-25 126
Figure 48 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 organique et inorganique en solution en fonction de la racine carrée du temps pour G2-50 127
Figure 49 : Évolution du relâchement du carbone total organique et du carbone 14 organique en fonction du temps pour l'expérience SLA2-25 128
Figure 50 : Évolution du relâchement du carbone total organique et du carbone 14 organique en fonction du temps pour l'expérience G2-50 129
Figure 51 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 organique en phase gaz en fonction du temps pour SLA2-15 et SLA2-25 131
Figure 52 : Évolution de la fraction d'inventaire cumulée relâchée de carbone 14 organique en phase gaz en fonction du temps pour G2-50 132
Figure 53 : Évolution des fractions d'inventaires cumulées relâchées de tritium en solution pour les expériences SLA2-102, SLA2-105, SLA2-103-1, SLA2-103-2 et SLA2-107 135
Figure 54 : Évolution de la fraction d'inventaire cumulée relâchée de tritium en fonction du temps, pour l'expérience SLA2-104 à 50 °C 137

Figure 55 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de tritium en solution en fonction du temps pour les expériences SLA2-15, SLA2-25 et G2-50 137
Figure 56 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de tritium en solution en fonction de la racine carrée du temps 139
Figure 57 : Évolution de la fraction d'inventaire cumulée relâchée de tritium en fonction de la racine carrée du temps, pour l'expérience 104 à 50 °C 140
Figure 58 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de tritium en fonction de la racine carrée du temps 140
Figure 59 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées d'eau tritiée HTO en phase gaz en fonction du temps, pour les expériences SLA2-15 et SLA2-25 143
Figure 60 : Évolution de la fraction d'inventaire cumulée relâchée d'eau tritiée HTO en phase gaz en fonction du temps pour G2-50 144
Figure 61 : Évolution de la fraction d'inventaire cumulée relâchée de tritium HT-TOL en fonction du temps, pour SLA2-104 145
Figure 62 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de tritium HT-TOL en phase gaz en fonction du temps, pour SLA2-15 et SLA2-25 145
Figure 63 : Évolution de la fraction d'inventaire cumulée relâchée de cobalt 60 en fonction du temps pour l'expérience avec l'échantillon SLA2-107 149
Figure 64 : Évolution de la fraction d'inventaire cumulée relâchée de cobalt 60 en fonction du temps pour l'expérience 104 150
Figure 65 : Évolution de la fraction d'inventaire cumulée relâchée de cobalt 60 en fonction du temps pour l'expérience SLA2-15 151
Figure 66 : Évolution de la fraction d'inventaire cumulée relâchée de césium 137 en fonction du temps pour l'expérience SLA2-15 151
Figure 67 : Évolution de la fraction d'inventaire cumulée relâchée de cobalt 60 en fonction du temps pour l'expérience SLA2-25 152
Figure 68 : Évolution de la fraction d'inventaire cumulée relâchée de césium 137 en fonction du temps pour l'expérience SLA2-25 152
Figure 69 : Évolution de la fraction d'inventaire cumulée relâchée de l'échantillon G2 de césium 137 en solution au cours du temps pour l'expérience G2-50 153
Figure 70 : Évolution de la fraction d'inventaire en baryum 133 et de cobalt 60 en solution en fonction du temps pour l'expérience G2-50 154

Liste des tableaux

Tableau 1: Principales caractéristiques de fonctionnement des réacteurs UNGG CEA [BONAL, 2002 ; PICHO, 2008 ; IAEA, 2006] 33
Tableau 2 : Principales caractéristiques de fonctionnement des réacteurs UNGG EDF [BONAL, 2002 ; PICHO, 2008 ; IAEA, 2006] 33
Tableau 3 : Évolution de l'élément combustible [BASTI, 1993] 34
Tableau 4 : Caractéristiques des graphites des empilements UNGG [BONAL, 2002 ; PICHO, 2008] 42
Tableau 5 : Propriétés de différents types de graphite vierge [IAEA, 2006; BONAL, 2007] 42
Tableau 6 : Classification des déchets radioactifs et concept de stockage 46
Tableau 7 : Voie de productions pour certains radionucléides présents dans le graphite [JEFFE, 1990 ; NIST ; RN, 2007] 48
Tableau 8 : Caractéristiques de quelques radionucléides d'intérêts [RN, 2007] 49
Tableau 9 : Synthèse des conditions de lixiviation des études publiées dans la littérature [GRAY, 1988 ; GRAY, 1989 ; BASTO, 2006 ; HANDY, 2006 ; MARSH, 2011 ; PICHO, 2008] 64
Tableau 10 : Fractions d'inventaires lixiviées cumulées de carbone 14 en solution pour les échantillons du réacteur Hanford (PNL, CEA) [GRAY, 1988 ; PICHO, 2008] 66
Tableau 11 : Fractions d'inventaires lixiviées cumulées de carbone 14 en solution pour les échantillons du réacteur G2 (PNL, CEA) [GRAY, 1989 ; PICHO, 2008] 67
Tableau 12 : Fractions d'inventaires lixiviées cumulées de carbone 14 en solution pour les échantillons du réacteur WAGR [HANDY, 2006] 68
Tableau 13: Fractions d'inventaires lixiviées cumulées de carbone 14 en solution pour l'échantillon du réacteur Harwell [MARSH, 2011] 69
Tableau 14 : Fractions de carbone 14 relâchées en phase gaz pour les échantillons de WAGR et BEPO 70
Tableau 15 : Coefficients de diffusion apparents pour le relâchement du carbone 14 total en solution 74
Tableau 16 : Fractions de tritium relâchées en phase liquide pour les échantillons de graphite de G2 [PICHO, 2008] 75
Tableau 17: Fractions d'inventaires de tritium cumulées relâchées en phase liquide pour les échantillons WAGR et BEPO [HANDY, 2006 ; PICHO, 2008] 75
Tableau 18 : Fractions d'inventaires de tritium cumulées relâchées en phase gaz pour les échantillons de graphite WAGR et BEPO [BASTO, 2006 ; HANDY, 2006 ; MARSH, 2011] 76
Tableau 19 : Principales caractéristiques des réacteurs G2 et SLA2 83
Tableau 20 : Distribution granulométrique et masse d'échantillon 86
Tableau 21 : Distribution granulométrique et masse d'échantillon 86
Tableau 22 : Description de l'échantillon moyen F4M10 87
Tableau 23 : Contenu radiologique des échantillons utilisés lors de notre étude 88
Tableau 24 : Description des masses d'échantillons utilisées pour chaque fraction granulométrique pour l'expérience SLA2-15 91
Tableau 25 : Conditions des expériences de lixiviation 92
Tableau 26 : Rapport des concentrations phase liquide/ phase gaz pour quelques molécules [SANDE, 1999] 97
Tableau 27 : Conditions d'analyse de la phase gaz 100
Tableau 28 : Volume de lixiviat prélevé selon les expériences de lixiviation 101

Tableau 29 : Caractéristiques des échantillons de graphite de SLA2 109
Tableau 30 : Valeurs finales du relâchement et de la vitesse de relâchement du carbone 14 en phase liquide pour toutes les expériences 114
Tableau 31 : Intervalle des coefficients de diffusion apparents pour les expériences SLA2-103-1, SLA2-103-2, SLA2-107, SLA2-15, SLA2-25 et G2-50 118
Tableau 32 : Quantités de carbone 14 organique et inorganique en solution à t = 680 jours pour les expériences SLA2-103-1, SLA2-103-2 et SLA2-107 120
Tableau 33 : Valeurs finales du relâchement et de la vitesse de relâchement du carbone 14 organique et inorganique en phase liquide pour toutes les expériences 124
Tableau 34 : Coefficients de diffusion apparents pour le carbone 14 organique et inorganique –pour les expériences SLA2-15, SLA2-25 et G2-50 127
Tableau 35 : Limites de détection lors de l'analyse du carbone 14 en phase gaz 130
Tableau 36: Résultats des analyses du carbone 14 organique en phase gaz 132
Tableau 37 : Valeurs finales du relâchement et de la vitesse de relâchement du tritium en phase liquide pour les expériences SLA2-103-1, SLA2-103-2 et SLA2-107 à 680 jours .. 136
Tableau 38 : Valeurs finales du relâchement et de la vitesse de relâchement du tritium en phase liquide pour les expériences SLA2-15, SLA2-25 et G2-50 à 680 jours. 138
Tableau 39 : Coefficients de diffusion apparents du tritium en solution 141
Tableau 40 : Valeurs des limites de détection de HTO en phase gaz pour les expériences SLA2-103-1, 103-2 et 107 142
Tableau 41 : Valeurs finales du relâchement du tritium en phase gaz pour toutes les expériences 146
Tableau 42 : Comparaison des résultats obtenus pour le cobalt 60 pour les différentes expériences 155
Tableau 43 : Fractions maximales relâchées de césium 137 en solution, pour SL2-15, SLA2-25 et G2-50 155

Introduction

L'électricité est produite par des centrales utilisant différentes sources d'énergie : fossile, fissile et renouvelables. Aujourd'hui en France, 78 % de l'électricité produite est issue de l'énergie nucléaire. Ainsi la France possède un parc nucléaire constitué de 58 réacteurs, ce qui la place au deuxième rang mondial, juste derrière les États-Unis.

C'est après la seconde guerre mondiale que le nucléaire français connait son essor. Le gouvernement Français voit dans le nucléaire une source d'énergie capable d'assurer l'indépendance énergétique du pays, mais aussi un moyen de production de plutonium pour l'armement militaire. En effet, la fission nucléaire de l'uranium 235 dégage une quantité considérable d'énergie, et l'uranium 238 permet de produire du plutonium 239 fissile [CEA - c, 2002]. L'électronucléaire français débute alors.

Afin de développer les applications de l'énergie atomique, la création d'un organisme spécifique est nécessaire. Le Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA), voit le jour par l'ordonnance du 18 octobre 1945 [CEA - a, 2002 ; MALLE, 2007].
C'est d'ailleurs sur le site du CEA Marcoule que la première filière de réacteur nucléaire français est implantée : la filière Uranium Naturel Graphite Gaz (UNGG). Le premier prototype est le réacteur G1, un réacteur plutonigène. Les réacteurs suivants, G2 et G3 sont les premiers à être raccordés au réseau EDF. Afin d'extraire le plutonium du combustible irradié, une usine de retraitement du combustible, est aussi implantée sur le site de Marcoule (UP1) [MALLE, 2007].

L'accélération du programme électronucléaire, après les chocs pétroliers des années 70, a entraîné une augmentation des volumes de déchets, et donc le besoin de mettre en place une meilleure gestion [MALLE, 2007].

La notion de stockage des déchets n'apparait vraiment qu'avec la création par le CEA du centre de stockage de la Manche, ouvert en 1969. L'étape suivante, en 1979, est la création de l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs (Andra) [ANDRA - a]. Il faudra attendre la loi de 1991, dite loi Bataille, pour avoir un cadre législatif sur la gestion des déchets hautement radioactifs. Cette loi initie le début de la recherche autour de 3 axes : la séparation, la transmutation, l'entreposage de surface et le stockage en site géologique profond [CEA-d, 2005 ; ANDRA - b].

Le premier axe de la loi de 1991, confié au Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA), consiste à étudier la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue (Am, Np…). Il s'agit de réduire la nocivité et la durée de vie des déchets en séparant les éléments les plus toxiques et de plus longue période et en les transformant par activation/transformation nucléaire en éléments radioactifs à durée de vie plus courte.
Les recherches du deuxième axe, menées par l'Andra, sont centrées sur les déchets de moyenne et haute activité à vie longue (MAVL et HAVL) et portent sur les possibilités de stockage dans les formations géologiques profondes.

Le troisième axe, à l'origine sous la responsabilité du CEA, depuis 2006 sous celle de l'Andra, concerne les déchets à vie longue et est basé sur l'étude du conditionnement et de l'entreposage en surface et subsurface dans l'attente d'une solution définitive.

L'utilisation de graphite comme modérateur n'est pas spécifique à la France. Il existe plusieurs types de réacteurs modérés au graphite dans le monde, dont certains sont encore en fonctionnement. Une liste détaillée est disponible dans [IAEA, 2006]. Il est possible de classer ces différents réacteurs en quatre catégories :

- Les piles refroidies à l'air destinées à la production de plutonium militaire (Windscale au Royaume-Uni ou G1 en France)

- Les réacteurs électrogènes refroidis à l'eau légère (type RBMK en Russie)

- Les réacteurs électrogènes refroidis au dioxyde de carbone comme les réacteurs de la filière UNGG en France ou Magnox (Magnesium oxide) au Royaume-Uni, qui a été poursuivie avec les réacteurs Advanced Gas-cooled Reactors (AGR)

- Les divers prototypes de réacteurs électrogènes à haute température (HTR ou VHTR)

Le graphite, après utilisation dans le réacteur, entre dans la catégorie des déchets radioactifs. La quantité de déchets graphite dans le monde atteint 250000 tonnes [IAEA, 2010]. En France le démantèlement des réacteurs UNGG va engendrer environ 23000 tonnes de déchets graphite.
Ce type de déchet fait partie de la catégorie FAVL notamment par la présence de chlore 36 et de carbone 14, puisque ces radionucléides ont respectivement des périodes radioactive de 300000 et 5730 ans. A ce jour, seul environ 20 % de ces déchets sont déjà sortis des réacteurs et entreposés. Les 80 % restant sont toujours dans les réacteurs en attente de démantèlement [PETIT, 2010].
La loi du 28 juin 2006, traite notamment de la mise au point de solutions de stockage pour les déchets de faible activité à vie longue (FAVL), dont les déchets graphites font partie.
Cet objectif spécifique intervient dans la mesure où sa réalisation conditionne le démantèlement des réacteurs de première génération : la filière UNGG. Les caractéristiques principales des réacteurs UNGG sont le type de combustible, de l'Uranium Naturel, le Gaz caloporteur, le dioxyde de carbone et le modérateur, le Graphite. La filière UNGG, utilisée pendant près de quarante ans, a été abandonnée au profit des réacteurs à eau pressurisée (REP).
Ces déchets, du fait de leur inventaire en radionucléides à période longue, ne peuvent pas être stockés dans les centres de stockage de surface.
L'Andra étudie en référence un stockage en subsurface dans une couche géologique peu perméable (argile). Cependant d'autres solutions sont aussi envisagées, comme le traitement des graphites, ce qui conduirait à éliminer les émetteurs à vie longues et pourrait ainsi permettre leur stockage avec les déchets radifères (Projet Cigéo). L'autre alternative est le stockage en formation géologique profonde.

Les radionucléides contenus dans le graphite irradié sont susceptibles d'être relâchés pendant la phase de démantèlement et/ou pendant le stockage, après la resaturation en eau

du site. La caractérisation du comportement à la lixiviation des radionucléides dans ces conditions est donc nécessaire.
Les deux principaux radionucléides de période longue présents dans le graphite nucléaire et dimensionnant pour le stockage sont le ^{14}C et le ^{36}Cl. D'autres radionucléides, tels que le tritium, le cobalt 60 ou encore le césium 137, dont les périodes sont inférieures à 31 ans, ont un impact à plus court terme, dans le cadre du démantèlement et du stockage, du fait de leur période plus courte.

L'objectif de cette thèse est d'étudier le comportement du carbone 14 et du tritium, contenu dans les déchets graphite, en milieu de stockage. Plus particulièrement il est question de quantifier et déterminer leurs formes chimiques relâchées en situation de stockage, et donc d'évaluer la possible migration à court et long terme.

Les études réalisées sur le démantèlement et le stockage graphite sont mises en commun au sein du groupe de travail «Comportement du graphite» regroupant entre autres l'Andra, EDF et le CEA. Le suivi et le pilotage technique opérationnel des études sont réalisés au travers du Groupe Technique R&D Graphite (GT R&D Graphite) dans lequel interviennent les trois organismes. Cette thèse, financée par l'Andra, est intégrée dans ce GT. Elle a été principalement menée au sein du laboratoire Subatech de l'Ecole des Mines de Nantes avec une période de collaboration au sein du Laboratoire d'analyse chimique et radiochimique (LARC) du CEA Cadarache.

Ce manuscrit est organisé en quatre chapitres. Le premier chapitre décrit le contexte de l'étude et les caractéristiques des déchets graphites. Dans le deuxième chapitre sont présentés la technique de lixiviation, ainsi qu'une revue de la littérature des essais de lixiviation sur des graphites irradiés. Le troisième chapitre aborde les différentes expériences menées et méthodes expérimentales utilisées au sein de cette étude. Le quatrième chapitre fait état des résultats obtenus. Les conclusions de ces travaux et les perspectives qu'ils ouvrent sont résumées au terme de ce manuscrit.

Chapitre 1 : Historique et contexte

Des réacteurs Uranium Naturel Graphite Gaz au stockage des déchets graphite

L'utilisation de l'énergie nucléaire a débuté aux Etats-Unis avec la construction en 1942 du premier réacteur nucléaire: la Pile Chicago 1 (CP-1). Cette Pile, modérée au graphite, a été construite en 1942. Le 2 Décembre 1942, la première réaction en chaine contrôlée est obtenue [EATHE, 1981]. Cet évènement, fruit des recherches d'Enrico Fermi et de ses collègues, est le point de départ du développement d'autres types de réacteur modéré au graphite : des réacteurs plutonigène, électrogène ou de recherche.

Ce chapitre décrit l'historique de cette filière en France avec la mise en place des réacteurs de premières générations : les réacteurs UNGG. Le cycle de vie du modérateur graphite y est ensuite détaillé : sa fabrication jusqu'à l'arrêt du réacteur. Enfin, l'aspect stockage des déchets graphite et ses problématiques sont abordées.

I.1 Les réacteurs à Uranium Naturel Graphite Gaz (UNGG)

I.1.1 Un peu d'histoire…

Une filière nucléaire est définie par trois éléments : le combustible utilisé et sa gaine, le modérateur et le caloporteur.

Le combustible nucléaire contient de l'uranium 235. Cet isotope est dit fissile, ce qui signifie qu'il peut se scinder en deux noyaux plus petits sous l'impact d'un neutron. Ce phénomène de fission dégage une grande quantité d'énergie, mais aussi des neutrons. Ces neutrons ainsi libérés peuvent alors à leur tour provoquer la fission d'autres noyaux : la réaction en chaine [CEA - a, CEA – b, 2002].
Les neutrons émis par la fission de l'uranium, dits neutrons rapides, doivent être ralentis pour avoir l'énergie adéquate pour entretenir cette chaine de réaction. C'est le but du modérateur. Les neutrons sont ralentis lorsqu'ils passent au travers d'un matériau qui ne les absorbe pas. C'est le cas de l'eau, l'eau lourde et du graphite. L'énergie libérée sous forme de chaleur lors de la fission des noyaux d'uranium 235 doit être récupérée pour servir à la production d'électricité. Ce rôle est assuré par le caloporteur. En circulant autour du combustible, ce fluide joue deux rôles : prendre la chaleur du combustible pour la transporter hors du cœur du réacteur, et maintenir la température de celui-ci à une valeur compatible avec la tenue des matériaux [CEA - b, 2002].

A la fin de la seconde guerre mondiale, la France a fait le choix de se doter d'un parc électronucléaire. Dans un premier temps, à des fins de production de plutonium, mais aussi afin de s'assurer une indépendance énergétique [MALLE, 2007].
A cette époque, la France disposait de minerais en quantité suffisante, grâce à ses propres mines uranifères, mais pas d'usine d'enrichissement, le choix s'est donc naturellement porté sur l'uranium naturel. L'uranium naturel contient 0,7 % d'uranium 235. Concernant le modérateur, l'industrie du graphite a été développée pour des besoins en électrochimie et électrométallurgie. De plus, comme il absorbe peu les neutrons, il permet l'utilisation d'uranium naturel comme combustible [BARRE, 2006].
Le fluide caloporteur peut être aussi bien liquide que gazeux. L'utilisation de l'uranium naturel pose quelques contraintes envers sa nature et il doit absorber le minimum de

neutrons. L'eau lourde et le dioxyde de carbone conviennent. Mais la France ne possédait pas d'eau lourde et s'est donc orientée vers le dioxyde de carbone. En fonction de ces moyens techniques et économiques, elle s'est donc orientée vers la filière Uranium Naturel Graphite Gaz. A la même époque, la Grande Bretagne prenait aussi cette option en la développant sous le nom de Magnox (Magnesium Oxide), qu'elle poursuivra avec la filière AGR (Advanced Gas-cooled Reactor) [BASTI, 1993].

I.1.2 Description succincte d'un réacteur UNGG

Les trois éléments principaux qui caractérisent un réacteur UNGG sont les suivants :

- Le graphite, de qualité nucléaire, sous forme d'empilements percés de canaux dans lesquels sont placés les barreaux de combustible utilisé comme modérateur neutronique

- le dioxyde de carbone pour le gaz caloporteur

- l'uranium naturel à l'état métallique sous forme de barreaux gainés d'un alliage à base de magnésium (Mg-Zr) comme combustible.

Une vue schématique d'un réacteur UNGG est illustrée à la figure 1. Lors du fonctionnement, le dioxyde de carbone circule au sein du cœur du réacteur à l'aide de ventilateurs de forte puissance, les turbosoufflantes. Le gaz extrait la chaleur (la température varie de 115 à 480 °C selon le sens d'écoulement du gaz) puis passe dans les échangeurs de chaleur à l'extérieur de tube de vaporisation d'eau. La vapeur produite fait alors tourner une turbine qui entraîne un alternateur [BASTI, 1993].

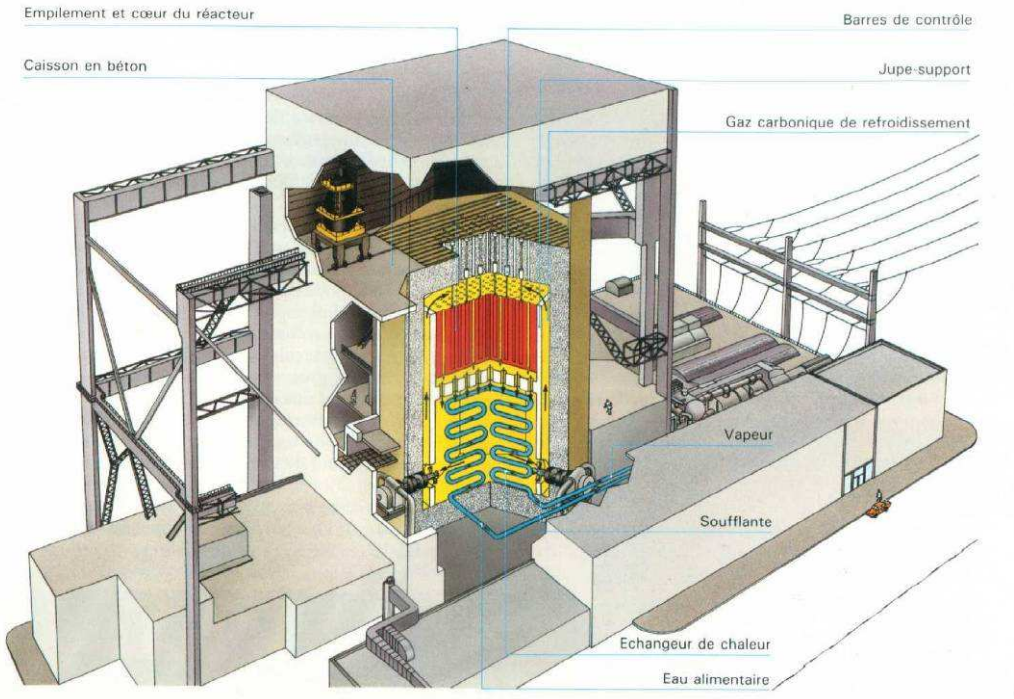


Figure 1 : Vue schématique d'un réacteur UNGG

I.1.3 Évolution de la filière…

Les trois premiers réacteurs français furent construits à partir de 1954. Il s'agit des réacteurs du Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) :

- G1 (prototype refroidis à l'air)
- G2 et G3

Ces réacteurs ont été construits à Marcoule. Ils étaient destinés à la production de plutonium, la récupération d'énergie n'étant que secondaire. Les réacteurs G2 et G3 sont les premiers à avoir alimenté le réseau EDF. Les principales caractéristiques de fonctionnement des ces trois réacteurs sont présentées au tableau 1.

Réacteurs UNGG CEA	G1 Marcoule	G2 Marcoule	G3 Marcoule
Date de mise en service	01/1956	07/1958	06/1959
Date d'arrêt	10/1968	02/1980	06/1984
Puissance électrique (MWe)	2	38	38
Masse des empilements de graphites (t)	1200	1300	1300
Caloporteur	Air	CO_2	CO_2
Température de fonctionnement (°C)	30-230	140-400	140-400
Disposition du cœur	Horizontal		
Gaz (sens de l'écoulement)	longitudinal		

Tableau 1: Principales caractéristiques de fonctionnement des réacteurs UNGG CEA [BONAL, 2002 ; PICHO, 2008 ; IAEA, 2006]

Le programme électrogène a réellement débuté avec les réacteurs d'Électricité de France (EDF) de Chinon : Chinon A1 (1963), Chinon A2 (1965) et Chinon A3 (1966). Les réacteurs construits ensuite furent Saint-Laurent A1 (1969), Saint-Laurent A2 (1971) et Bugey 1 (1972). Les principales caractéristiques de fonctionnement des ces réacteurs sont présentées au tableau 2.

Réacteurs UNGG EDF	Chinon A1 (CHA1)	Chinon A2 (CHA2)	Chinon A3 (CHA3)	Saint-Laurent A1 (SLA1)	Saint-Laurent A2 (SLA2)	Bugey 1 (BUG1)
Date de mise en service	06/1963	02/1965	08/1966	03/1969	08/1971	04/1972
Date d'arrêt	04/1973	06/1985	06/1990	04/1990	05/1992	05/1994
Puissance électrique (MWe)	70	210	365	480	515	540
Masse des empilements de graphites (t)	1120	1650	2350	2572	2440	2039
Caloporteur	CO_2	CO_2	CO_2	CO_2	CO_2	CO_2
Température de fonctionnement (°C)	150-360	190-390	240-410	230-430	240-440	220-450
Disposition du cœur	Vertical					
Gaz (sens de l'écoulement)	Bas→haut			Haut→bas		

Tableau 2 : Principales caractéristiques de fonctionnement des réacteurs UNGG EDF [BONAL, 2002 ; PICHO, 2008 ; IAEA, 2006]

Un réacteur n'est pas présenté ici, il s'agit du réacteur de Vandellos. Ce réacteur de type UNGG, a été fourni à l'Espagne par la France. Ce réacteur possède les caractéristiques du réacteur SLA1. Le programme de construction de réacteurs UNGG fut par la suite définitivement arrêté pour laisser place à une nouvelle filière de réacteur, le réacteur à eau pressurisée (REP) plus économique.
Le parc UNGG français a été construit sur une période de temps courte (inférieure à 20 ans). Mais les constantes évolutions technologiques pour obtenir une amélioration de la puissance ont conduit à un parc de réacteurs, avec des configurations différentes. La figure 2 présente l'évolution selon les réacteurs de la puissance thermique et électrique.

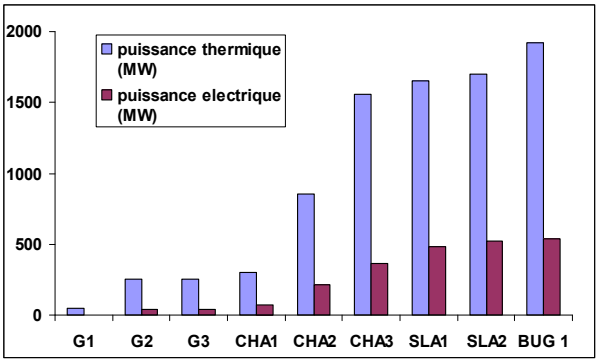


Figure 2 : Evolution de la puissance thermique et électrique pour les réacteurs UNGG

L'optimisation de la filière a concerné différents aspects du réacteur, avec des changements aussi bien structuraux que fonctionnels. On observe par exemple une amélioration de l'élément combustible, entre autre afin d'optimiser les échanges thermiques. Le tableau 3 décrit l'évolution de cet élément combustible selon les réacteurs : ainsi on note des changements de structure (forme, diamètre et longueur) mais aussi des ajouts de graphites à l'extérieur (chemise) et à l'intérieur (âme graphite) du combustible qui ont permis une meilleure résistance mécanique et d'améliorer les rendements de fission et d'échanges thermique.

Réacteur		**Combustible**				**Gaine**		**Élément combustible**	**Gaz (sens de l'écoulement)**
		Nature	Forme	Diamètre (mm)	Longueur (mm)	Nature	Échange thermique		
G2-G3	1ère version 2ème version	Sicral F1	Barreau	31	260	Mg-Zr	Ailettes longitudinales Ailettes en chevrons	Horizontal	→
Chinon A1		U-Mo 0.5	Tube	35 x 14	560	Mg-Zr	Ailettes longitudinales	Empilés	↑
Chinon A2	1ère version	U-Mo 1,1		40 x 18			Ailettes en chevrons, 6 secteurs	Avec chemises	↑
	2ème version	U-Mo 1,1		40 x 23			Ailettes en chevrons, 8 secteurs	Avec chemises	↑
Chinon A3		U-Mo 1,1		43 x 23			Ailettes en chevrons, 8 secteurs	Avec chemises	↑
St-Laurent A1 St-Laurent A2-Vandellos		U-Mo 1,1 Sicral F1	Tube Tube + âme graphite	43 x 23 43 x 23	560	Mg-Zr	Ailettes en chevrons, 8 secteurs Ailettes en chevrons, 8 secteurs	Avec chemises	↓ ↓
Bugey		Sicral F1	anneau	95 x 77	560	Mg-Zr	Ailettes en chevrons : à l'intérieur : 16 secteurs à l'extérieur : 24 secteurs	Avec chemises	↓

Tableau 3 : Évolution de l'élément combustible [BASTI, 1993]

I.1.4 Les éléments en graphite dans les réacteurs UNGG

Le graphite est un matériau qui a plusieurs fonctions dans les réacteurs UNGG. Il est utilisé comme modérateur, comme réflecteur de neutrons et comme protection biologique des structures du réacteur, pour la tenue mécanique et pour la manutention des chemises.

I.1.4.1 Les empilements de graphite

L'empilement de graphite, ou modérateur, constitue le cœur du réacteur. Une de ses principales fonctions est de ralentir les neutrons, permettant ainsi une réaction en chaîne efficace. Il est constitué de briques dont les caractéristiques géométriques sont différentes selon les réacteurs [IAEA, 2006]. Ces briques, dont un exemple est exposé à la figure 3, sont percées en leur centre afin de placer les éléments combustibles, ou bien les barres de contrôle, tout en laissant circuler le gaz caloporteur.

A la périphérie se situe le réflecteur, composé de briques pleines. Cette partie permet de limiter la fuite des neutrons en les renvoyant vers l'intérieur du réacteur.
Selon les réacteurs les formes d'empilement évoluent avec la forme du combustible. Les réacteurs CEA (G1, G2 et G3) possèdent des empilements à canaux horizontaux, alors que les réacteurs EDF ont des empilements à canaux verticaux, qui se rapprochent plus de ceux des réacteurs Magnox.

Figure 3 : Construction des empilements de graphites

I.1.4.2 Le graphite de protection biologique

Une protection biologique contenant du graphite a été mise en place dans les réacteurs EDF dits à caisson intégré [BASTI, 1993]. Ces réacteurs présentent la particularité d'intégrer dans le caisson réacteur, à la fois le cœur et les échangeurs de chaleur qui servent à générer la vapeur pour la production d'électricité. Ce modèle de réacteur qui peut être considéré comme l'aboutissement de la filière UNGG, a été mis en œuvre pour les trois derniers réacteurs construits en France (SLA1, SLA2 et BUG1). Cette protection se présente sous la forme de rondins cylindriques de géométrie variable selon le réacteur et munis de

passage pour laisser circuler le gaz tout en arrêtant les neutrons (passages hélicoïdaux dans Bugey). Elle a pour fonction de limiter l'activation neutronique des structures inférieures.

I.1.4.3 Le graphite des cartouches combustibles

L'uranium naturel contient un faible taux de matière fissile (0,7% d'uranium 235). Cela imposait de charger/décharger le combustible régulièrement. Les chemises de graphite sont des enveloppes cylindriques creuses en graphite qui entourent l'élément combustible. Un exemple est présenté à la figure 4. Ces chemises sont devenues nécessaires pour assurer la résistance mécanique lors de la manutention. L'ensemble combustible/chemises est disposé dans le creux des colonnes des empilements (canaux), et retiré lors du déchargement du combustible [ANDRA, 2012]. La tenue du barreau combustible a été améliorée, dans les réacteurs SLA1 et SLA2, par l'ajout d'un barreau scellé à l'intérieur de l'élément combustible : il s'agit de l'âme graphite.

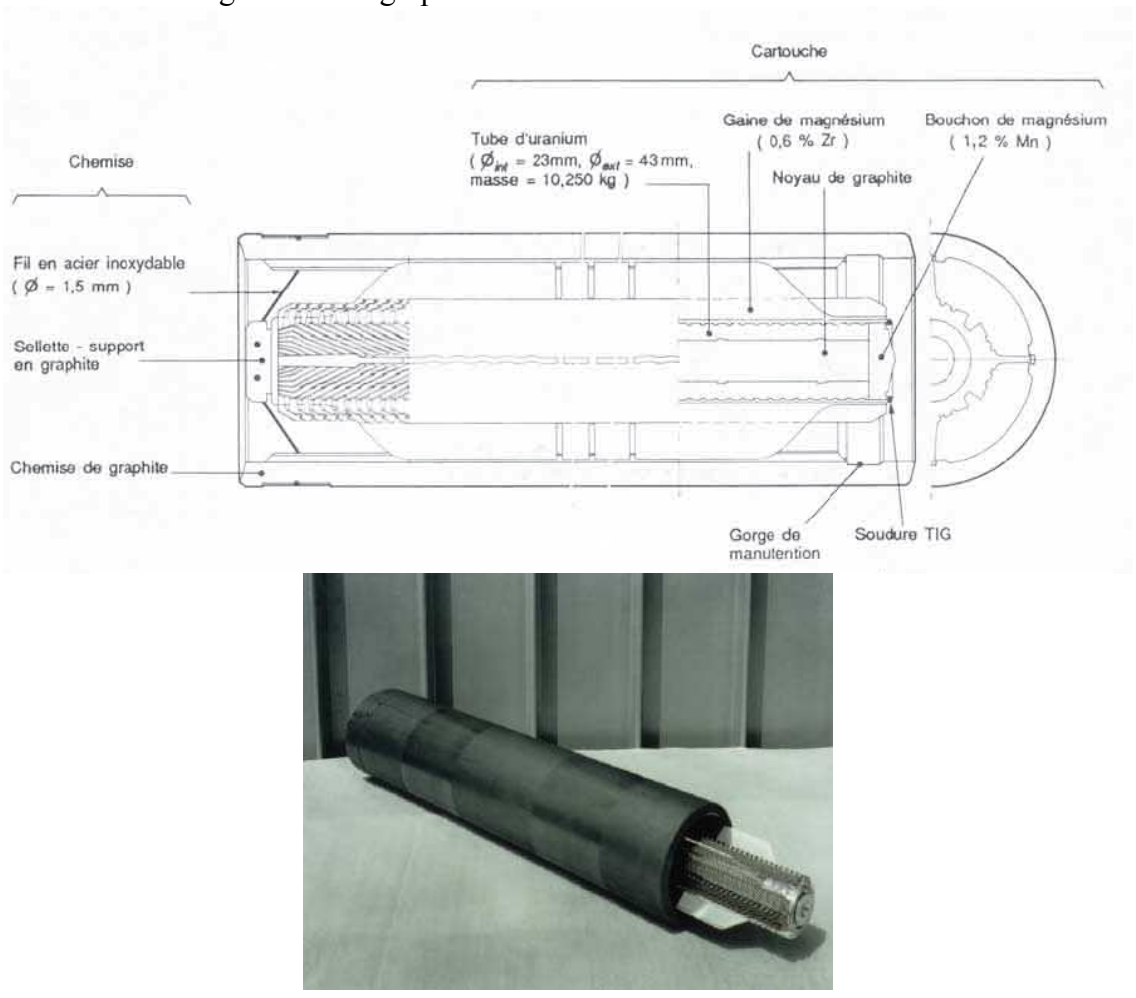


Figure 4 : Schéma et photo d'un élément combustible standard [BASTI, 1993 ; ©EDF – Francis Roux[1]]

[1] L'ERE NUCLEAIRE DE JACQUES LECLERCQ ET MICHEL DURR. PARIS, HACHETTE, ED. DU CHENE, 1986. ELEMENT COMBUSTIBLE STANDARD DE CHINON, SAINT LAURENT, VANDELLOS

I.2 Caractéristiques du graphite nucléaire des réacteurs UNGG

I.2.1 Structure du graphite pur

Le graphite pur est une des formes allotropiques du carbone que l'on trouve à l'état naturel. La structure du monocristal est constituée de feuillets hexagonaux décalés d'un plan à l'autre nommés plans ou feuillets graphènes. Le graphite existe sous une forme cristalline stable de symétrie hexagonale qui est le graphite 2H. Cette forme, du groupe d'espace $P6_3/mmc$, a pour paramètre de maille $a = b \neq c$, avec $a = (2{,}4612 \pm 0{,}0001Å)$ et $c = (6{,}6709 \pm 0{,}0007Å)$ [HANDB, 1996]. Il s'agit d'un empilement de type ABAB, avec les plans A décalés par rapport aux plans B, comme représenté à la figure 5.

Cette structure en feuillets donne au graphite un caractère anisotrope, ce qui signifie qu'il possède des propriétés différentes selon les directions cristallographiques a et c. Dans chaque feuillet, les atomes de carbone sont fortement liés par des liaisons covalentes de type sp^2, tandis que les liaisons entre les feuillets sont faibles, de type Van der Waals.

Ces caractéristiques structurales confèrent au graphite des propriétés électrique et thermique intéressantes pour l'industrie. Par exemple, il possède une conductivité thermique élevée, jusqu'à $4180 W.m^{-1}.K^{-1}$ dans la direction a [LIU, 2008]. Il est donc bon conducteur de chaleur. Il faut noter aussi qu'il a une faible section de capture neutronique (3,5 à 3,8mb). Ces caractéristiques font du graphite un bon matériau pour servir de modérateur.

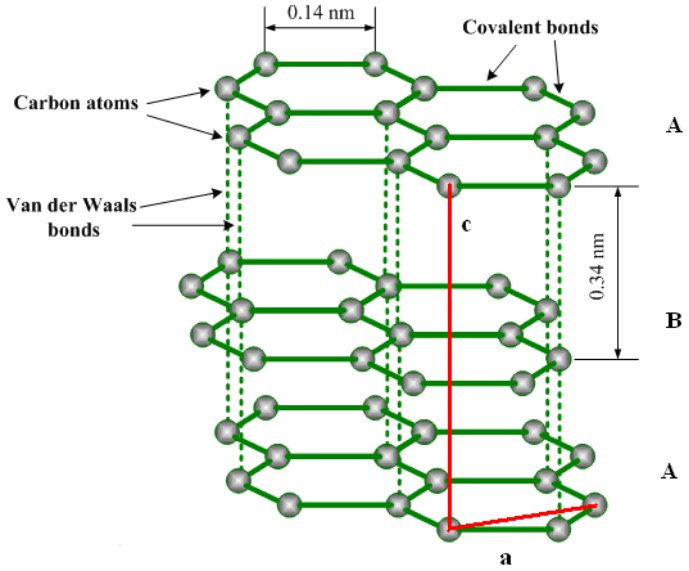


Figure 5 : Structure cristalline du graphite

I.2.2 Le graphite nucléaire

Les briques de graphite des réacteurs UNGG français ne sont pas constituées de graphite naturel, mais de graphite polycristallin synthétique (graphite nucléaire). Il est fabriqué à partir de coke de pétrole calciné, de brais de houille et d'un liant.
Comme le montre la figure 6, le graphite polycristallin est formé de grains de coke, liés par du carbone d'imprégnation, et présentant de la porosité intergranulaire. Ces grains sont eux-mêmes composés d'amas de cristallites, chaque cristallite étant un assemblage de plans graphènes. Ce graphite nucléaire est donc différent du graphite pur.

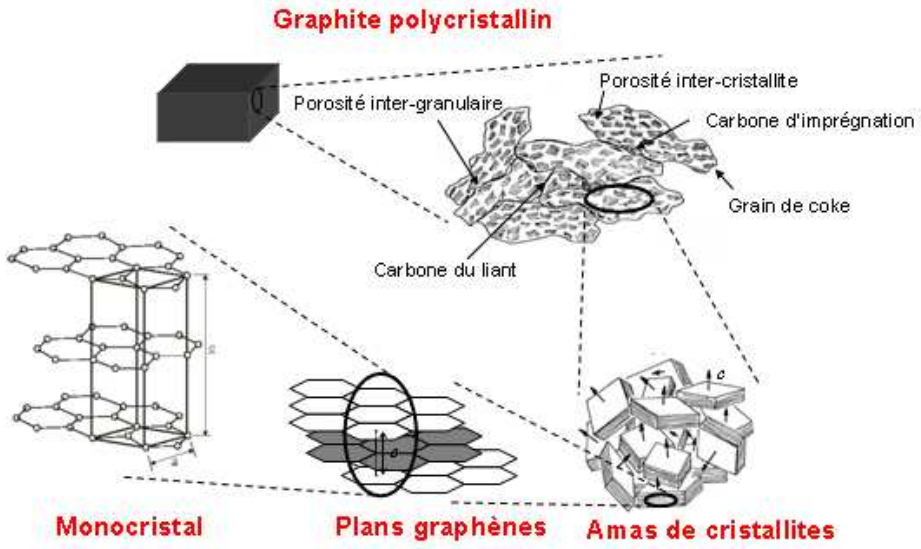


Figure 6 : Schéma multi-échelles de l'organisation structurale du graphite polycristallin [BONAL, 2007]

I.2.3 Fabrication du graphite nucléaire

I.2.3.1 Matériaux de base

Les matériaux de base entrant dans la fabrication du graphite nucléaire sont les cokes de pétrole et les brais de houille, utilisés comme liant [BAKER, 1970 ; KELLY, 2000].
Les cokes de pétrole sont issus de la distillation sous vide de pétrole. Pour être de haute pureté ils sont pré-calcinés, ce qui permet l'élimination d'une partie des impuretés volatiles. Les conditions thermodynamiques de cette étape ont une influence sur la microstructure du coke (caractère anisotrope plus ou moins prononcé). Il existe différents types de coke : les cokes dit à aiguilles, utilisés dans la production de graphite anisotrope, et les cokes isotropes. Ces deux types de coke sont schématisés à la figure 7 : les cokes à aiguilles ont une structure plus ordonnée et orientée que les cokes isotropes. Les cokes utilisés pour le graphite français sont majoritairement des cokes à aiguilles.

Le brai de houille est un résidu de la distillation du goudron ou du pétrole, riche en hydrocarbure. C'est un matériau thermoplastique, solide à température ambiante et liquide à plus haute température. Il est utilisé non seulement comme liant, permettant d'agglomérer

les grains de coke, mais aussi comme matériau d'imprégnation, afin de réduire la porosité du produit cuit.

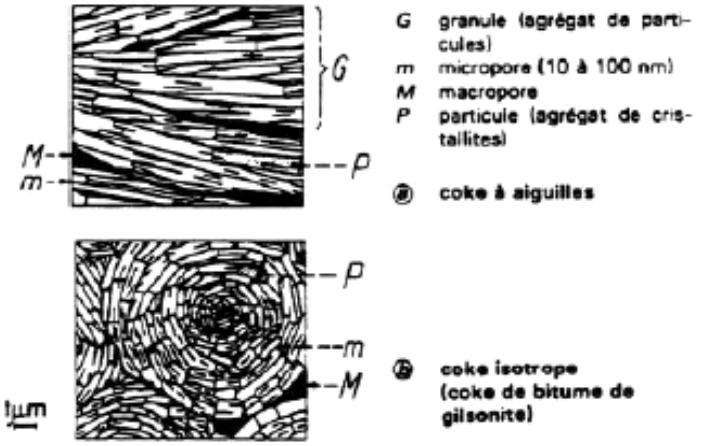


Figure 7 : Microtexture de différents types de cokes [CORNU, 1981]

I.2.3.2 Procédé de fabrication

Le coke calciné est broyé puis tamisé. Les particules supérieures à 0,4 mm sont nommées les *grains*, alors que celles plus petites, pour plus de la moitié inférieure à 74 µm, sont les *fines*. Le coke broyé est mélangé avec environ 25 % de brai puis malaxé à 165 °C. A cette température le brai est fluide. Cela constitue le produit cru [CORNU, 1981]. Il est alors mis en forme par filage, ou par compression soit unidirectionnelle, soit isostatique. Cette étape s'appelle le formage [MARSD, 2002]. L'orientation des grains n'est pas la même selon que le formage est réalisé par filage (orientation des grains parallèlement à l'axe de filage) ou bien par compression (orientation des grains perpendiculairement à la direction de compression) [BAKER, 1970]. Pour les graphites UNGG, le formage par filage a été le procédé le plus utilisé.

L'étape suivante est la cuisson. Elle dure quatre à cinq semaines. A partir de 480 °C, le liant se cokéfie et perd ses composés volatils, constitués surtout d'hydrogène. La température finale est d'environ 800 °C (figure 8) : le produit cuit est obtenu, avec une perte de masse de l'ordre de 10 % et une contraction volumique de 3 %.
La cuisson a pour effet de libérer de grandes quantités de gaz. Le passage de ces gaz dans la matrice encore fluide et dans l'espace existant entre les grains va créer des veines débouchant vers l'extérieur. Certaines bulles de gaz ne trouvent pas d'issue et constituent la porosité fermée.

La densité des graphites nucléaires varie de 1,6 à 1,8. Il faut noter que la densité n'est pas strictement homogène dans le matériau. Elle peut être augmentée grâce à l'étape d'imprégnation [BAKER, 1970; FRECH, 2007]. Cette étape se fait généralement avec un brai de pétrole et conduit à la diminution du diamètre des veines, ce qui permet d'augmenter la densité du produit et de diminuer la porosité ouverte (≈20 %) [BOQUE, 1962].

La structure cristalline hexagonale est obtenue lors de l'étape de graphitisation : cela consiste à porter les produits à haute température entre 2500 et 3000°C [IAEA, 2006].
La présence d'agents d'épuration (NaF, MgF_2…) permet d'obtenir un graphite nucléaire à faible teneur en impuretés [MARSD, 2002]. Les impuretés sont en général du Si, Al, B, Ca et Mg [BAKER, 1970, MAY, 1969]. Le taux des impuretés activables (par capture neutronique par exemple, comme le bore) doit être le plus faible possible pour éviter une trop grande perte de neutron pour le bon fonctionnement du réacteur. La figure 8 résume ces différentes étapes.

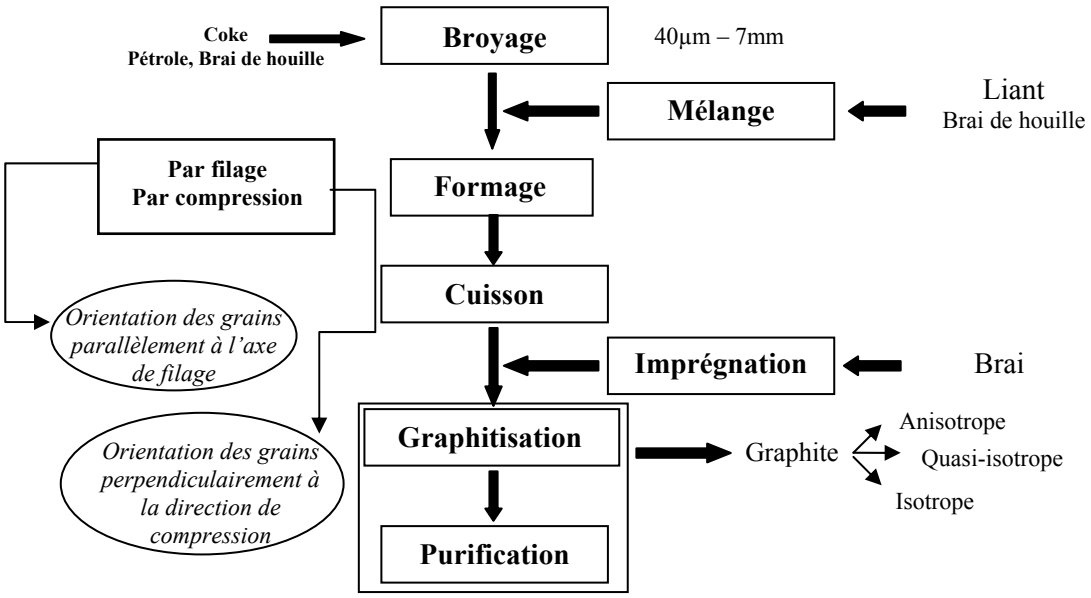


Figure 8 : Fabrication du graphite polycristallin [BONAL, 2005, BAKER, 1970]

I.2.4 Particularités du graphite nucléaire

I.2.4.1 Structure poreuse

Le graphite nucléaire est donc un matériau polycristallin dont la densité varie de 1,6 à 1,8. Cette différence avec la valeur théorique (2,265) est due à la présence de porosité au sein du graphite [MARSD, 2002, IAEA, 2006]. Il existe deux types de porosité : la porosité ouverte et la porosité fermée.

Les deux types de porosité sont gouvernés par :

- La nature du coke et des brais qui détermine la quantité de gaz à éliminer,
- Le gradient de montée en température de la cuisson qui gouverne la cinétique de relâchement des gaz,
- La granulométrie de broyage du coke et la technique de mise en forme des produits (par filage ou pressage) qui pilotent la taille des interstices entre grains.

La porosité ouverte est de l'ordre de 20 % du volume total du matériau. Des analyses par porosimétrie mercure ont été effectuées sur deux échantillons de graphite vierge de SLA2 G2 (Annexes 1.1 ; 1.2). La figure 9 présente les résultats obtenus.

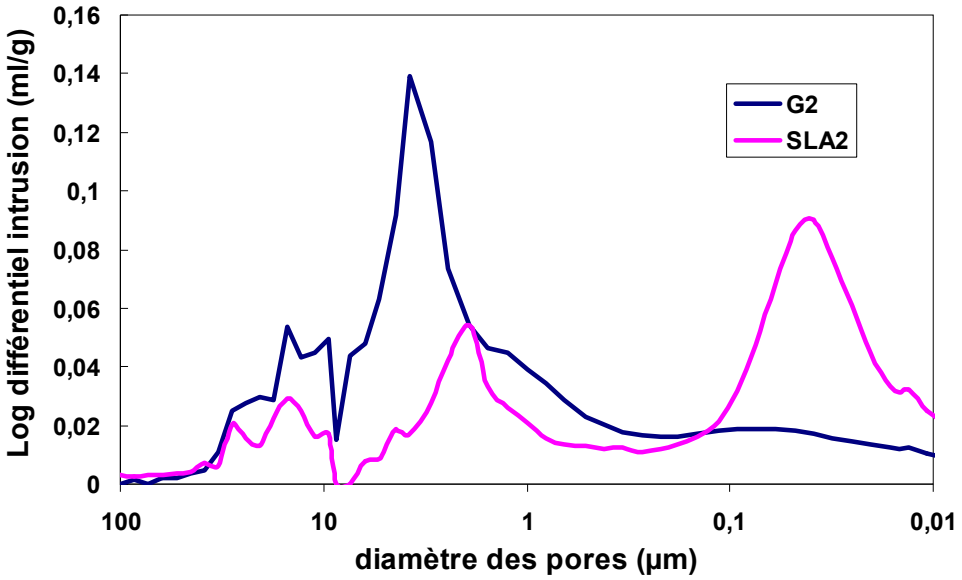


Figure 9 : Distribution de la taille des pores dans des échantillons de graphite vierge (G2 et SLA2)

Les deux échantillons ont une distribution de tailles de pores différente. En effet, le graphite de SLA2 présente une distribution à deux modes centrés l'un à 2 µm et l'autre à 0,04 µm, ce dernier étant majoritaire. Le graphite de G2 présente une distribution à un mode centré à 3,5 µm, ce qui est en accord avec les résultats obtenus sur différents échantillons de G2 par le CEA [PICHO, 2008]. L'origine de cette différence peut être due à la différence de matériau (cokes différents) et/ou au procédé de fabrication.

I.2.4.2 Composition et impuretés

Les impuretés présentes au sein de la matrice graphite, sont elles aussi soumises des flux neutronique. Certaines d'entre elles, comme le bore et les terres rares, ont une section efficace de capture des neutrons élevée. Ce sont donc des impuretés neutrophages, qui vont perturber la réaction en chaine. Si la quantité de neutrons diminue, la réaction en chaine de fission de l'uranium diminuera de même. Ce qui a pour conséquence un rendement de production de chaleur plus faible. Leur présence a donc un impact négatif sur le fonctionnement du réacteur [FRECH, 2007]. Leur concentration doit donc être la plus faible possible.

D'autres impuretés, comme le lithium, le cobalt et le chlore, peuvent absorber les neutrons et former des isotopes radioactifs : il s'agit de réaction d'activation neutronique. Certains radionucléides produits ont un temps de vie court, et n'auront pas d'impact. D'autres ont un temps de vie plus long, et peuvent entrainer des contraintes de radioprotection tout au long du fonctionnement du réacteur, mais aussi lors du démantèlement. Le cobalt 60 fait partie de ces radionucléides.

Le tableau 4 présente les teneurs en impuretés, lorsqu'elles sont disponibles dans la littérature, des différents graphites vierges. Tous les empilements et réflecteurs en graphite des réacteurs UNGG n'ont pas été élaborés à partir des mêmes cokes. Quatre cokes différents ont été utilisés : le coke Lockport L, Lockport M, Lima et le coke Special A.

Réacteur	Nature du coke	Cendres (ppm)	Bore (ppm)	Section efficace (mbarn)	Densité (g/cm^3)	Li (ppm)	Co (ppm)	Cl (ppm)
CHA1	Lockport L 1 imprégnation	178	0,137	3,86	1,696	0,15	0,04	6
CHA2	Lockport L 1 imprégnation	106	0,118	3,75	1,671	0,03	-	10
CHA3	Lockport L 1 imprégnation	107	0,110	3,75	1,700	-	0,54	-
SLA1	Lockport M 1 imprégnation	80	0,091	3,69	1,683	0,08	-	-
SLA2	Lima 1 imprégnation	98	0,110	3,76	1,684	0,07	0,05	-
Bugey 1	Lima 1 imprégnation	98	0,110	3,76	1,685	0,10	3	-
G2 (cylindre actif + réflecteur interne)	Spécial A	106	0,23	3,95	1,71	-	-	4,3
G2 (réflecteur externe + mur graphite)	Lockport L	204	0,20	4,02	1,68	-	-	4.6

Tableau 4 : Caractéristiques des graphites des empilements UNGG [BONAL, 2002 ; PICHO, 2008]

I.2.4.3 Propriétés

Le type de coke utilisé et la façon dont est fabriqué le graphite déterminent les propriétés physiques du produit vierge [IAEA, 2006]. Par exemple, le tableau 5 donne les propriétés de quelques types de graphite vierge : le graphite de G2, à base de coke Lockport L (réflecteur) et de coke special A (modérateur), le graphite de SLA2, à base de coke LIMA, le Pile Grade A (PGA), utilisé dans les réacteurs magnox et proche du graphite des réacteurs UNGG, et le graphite Gilsocarbon, utilisé dans les AGR.

Propriétés	G2 (Lockport L)	G2 (Special A)	SLA2 (LIMA)	Graphite Pile Grade A (Anisotrope)	Graphite Gilsocarbon (Isotrope)
Densité	1,68	1,71	1,68	1,74	1,810
Conductivité thermique (20°C) $W.m^{-1}.K^{-1}$	-	-	-	200* 109**	131
Coefficient de dilatation thermique K^{-1}	(25-525°C) $2,68.10^{-6}$*	(25-525°C) $1,25.10^{-6}$*	(25-525°C) $2,41.10^{-6}$*	(20-120°C) $0,9.10^{-6}$ $2,8.10^{-6}$	(20-120°C) $4,3.10^{-6}$

*(//), **(⊥)

Tableau 5 : Propriétés de différents types de graphite vierge [IAEA, 2006; BONAL, 2007]

I.2.5 Comportement en réacteur

« La seule propriété du graphite qui ne change lors de l'exposition au neutron est sa couleur » [KELLY, 1982]. Cette phrase résume de manière humoristique l'évolution de la structure du graphite en réacteur. En effet, le graphite est soumis aux effets de la température et de l'irradiation, ce qui entraine des changements aussi bien structuraux que physicochimiques.

I.2.5.1 Effets de l'irradiation neutronique

Le graphite est utilisé comme modérateur. La collision entre un neutron dit rapide et un atome de carbone 12 est de type élastique (conservation de l'énergie), et donne un neutron dit thermique. Les neutrons rapides ont une énergie variant de l'ordre de un eV, pour une faible partie, jusqu'à environ 10 MeV, avec une énergie moyenne de l'ordre de 2 MeV [KELLY, 1982, 2000 -b]. L'énergie maximum que peut céder le neutron, d'énergie E_n, lors d'une collision purement élastique avec un atome de masse A est donnée par l'équation 1 :

Équation 1 $$\Delta E_n = \frac{4A}{(A+1)^2} E_n$$

Ce qui correspond pour un atome de carbone 12 à l'équation 2:

Équation 2 $$\Delta E_n = 0{,}284 E_n$$

Cette énergie transférée est plus élevée que l'énergie de liaison des atomes de carbone (3,5 eV).

Le transfert va provoquer un déplacement de l'atome impacté : il s'agit de l'atome primaire (primary knocked on atom) [KELLY, 1982 ; 2000 - b]. Cet atome, va entrainer une cascade de déplacement d'atomes de carbone, et la création de défauts ponctuels dans le réseau sous formes d'atomes en position interstitielle et de lacunes, comme l'illustre la figure 10.
Le nombre de ces défauts dépend de la fluence de neutrons à laquelle a été soumis le matériau, mais également de la température d'irradiation. En effet, plus la température d'irradiation est élevée plus les atomes interstitiels diffusent et créent de nouveaux plans [GOSMA, 2010] : les défauts sont recuits.

Ces déplacements d'atomes vont entrainer deux phénomènes. Le premier est l'accumulation d'énergie qui peut être libérée spontanément provoquant une augmentation de la température pouvant atteindre 1200°C. Cette énergie, appelée énergie Wigner, peut aider le retour des atomes de carbone à leur position initiale, mais constitue un danger potentiel d'incendie pour les réacteurs refroidis à l'air et fonctionnant à basse température [PICHO, 2008 ; BONAL, 2005].

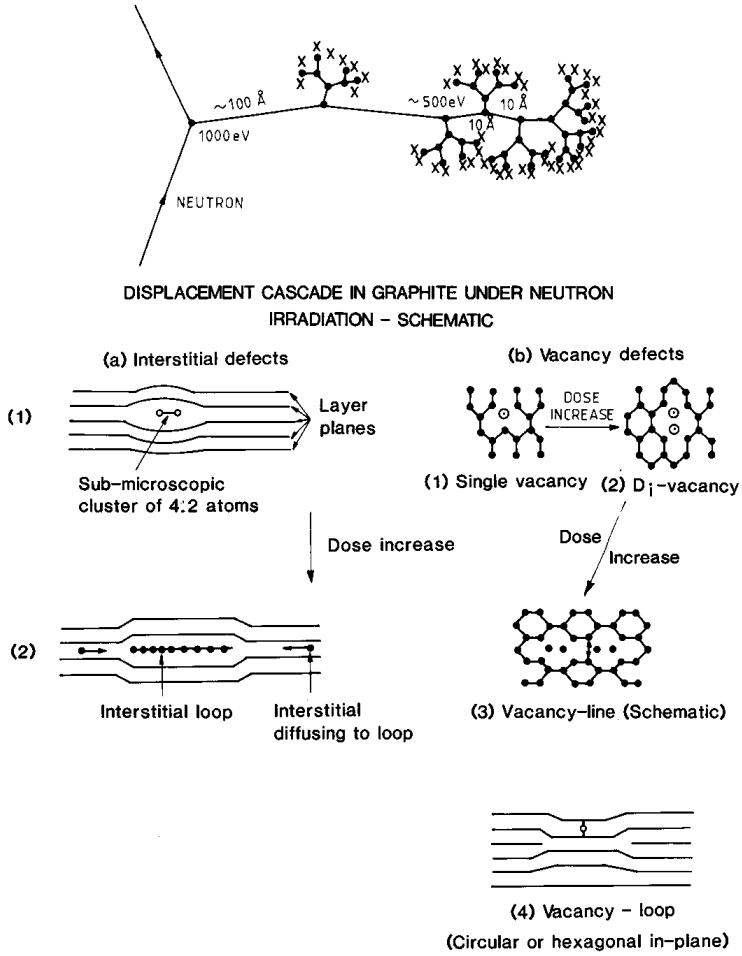


Figure 10 : Vue schématique des défauts structuraux induits par chocs neutroniques dans le graphite [KELLY, 1982]

Le deuxième phénomène porte sur l'aspect structural. L'apparition de défauts va conduire à une expansion de la maille selon l'axe c, mais aussi à une compression selon l'axe a. Cela est observable lors de l'analyse par diffraction des rayons X d'échantillons de graphites irradiés. Sous irradiation, la taille des cristallites selon a (La) va donc décroître alors que Lc va croître [EPRI, 2006 ; GOSMA, 2010, KELLY, 2000 - b]. Lorsque la température d'irradiation est inférieure à 300°C, et qu'il y un changement important dans les paramètres de mailles, alors la conductivité thermique du graphite diminue fortement [ENGLE, 1984 ; IAEA- 1521].

I.2.5.2 Effets de la corrosion radiolytique

La radiolyse est le terme associé au mécanisme de décomposition de la matière sous l'effet de particules ou de rayonnements ionisants. Dans les réacteurs UNGG, le gaz caloporteur CO_2 est soumis à différents types de rayonnements et de particules ionisants (alpha, béta…) mais principalement aux gammas.
L'interaction entre les molécules de CO_2 gazeux et les photons gammas peut conduire à la formation d'une espèce radicalaire oxydante: $O^{\cdot}$ [BEST, 1985]. Cette espèce est aussi très instable. Elle peut réagir avec le carbone de surface du graphite, pour former du CO gazeux.

Ce phénomène est appelé corrosion radiolytique et se déroule selon la réaction globale suivante :

$$CO_2 \xrightarrow{h\upsilon} CO + O^{\bullet}$$

$$C_{graphite} + O^{\bullet} \rightarrow CO$$

qui correspond à la réaction de Boudouard:

$$CO_2 + C_{graphite} \xleftrightarrow{h\upsilon} 2CO$$

Il y a deux principales conséquences de la corrosion radiolytique sur le graphite. Tout d'abord, cela engendre une perte de masse au niveau des empilements et une augmentation de la porosité ouverte, donc une diminution de la densité. Le cas du réacteur Bugey 1 en est un exemple avec une perte de masse qui peut atteindre par endroit près de 40% [PETIT, 1995].

La deuxième conséquence est la formation de produits carbonés qui sont déposés en surface. On peut distinguer deux types de dépôts : les carboxydés et les carboxyhydrogénés. Sur les parties froides des empilements de graphite des dépôts carboxydés sont majoritairement observés, alors que sur les parties chaudes, les dépôts sont de nature carboxyhydrogénée [VAUDE, 2010 ; EPRI, 2006].

- Les dépôts carboxydés sont issus de la polymérisation du CO, produit par la corrosion radiolytique du graphite [MARSD, 2002]. Ces dépôts, de couleur rouille, sont partiellement solubles dans l'eau et donnent une solution jaune acide [BAIRD, 1972].

$$4CO \rightarrow C_3O_2 + CO_2$$
$$nC_3O_2 \rightarrow (C_3O_2)_n$$

- Le méthane peut être présent au sein du gaz caloporteur, soit en tant qu'impuretés, soit par ajout délibéré (notamment dans celui de Bugey 1). Le méthane peut jouer le rôle d'inhibiteur de corrosion radiolytique en réagissant avec les espèces oxydantes formées par la radiolyse dans le fluide caloporteur. Les dépôts carboxyhydrogénés sont dus à la radiolyse de CH_4. Ces dépôts sont majoritairement des alcanes (éthane et propane), formés par oxydation du méthane, qui sont réoxydés par l'oxygène pour formés des produits carboxyhydrogénés (contenant environ 1% en masse d'hydrogène) [PETIT, 1995 ; VAUDE, 2010]. Ces dépôts ont une importance sur les qualités d'échange thermique du graphite et sur l'absorption des neutrons (présence d'hydrogène).

I.3 Les déchets de graphite

I.3.1 Classification des déchets

Le graphite après utilisation en réacteur est considéré comme un déchet radioactif. On appelle déchet radioactif toute substance dont aucun usage n'est prévu (matière radioactive ne pouvant être réutilisée ou retraitée), et dont le niveau de radioactivité ne permet pas la décharge sans contrôle dans l'environnement [loi n°2006-739, art. L542-1-1]. Pour une meilleure gestion, les déchets radioactifs sont classés selon deux critères : leur activité massique (faible = FA, moyenne = MA et haute activité = HA) et leur période de demie vie (vie très courte <100jours = VTC, vie courte ≤ 31 ans = VC et vie longue > 31 ans = VL).

Les déchets VTC, par exemple certains déchets produits par le milieu médical, sont gérés sur place. De part leur faible période, ils sont rapidement considérés comme des déchets conventionnels. Les déchets TFA et FMA-VC sont stockés sur deux sites au centre de stockage de l'Aube (tableau 6). Les premiers déchets FMA sont stockés au centre de la Manche, dont l'exploitation s'est terminée en 1994, et qui est aujourd'hui en phase de surveillance.
Depuis la fin des années 60, les déchets de haute activité et de moyenne activité à vie longue (HA-MAVL), issus du recyclage des combustibles usés, sont entreposés dans les usines de retraitement de La Hague (50) et de Marcoule (30) en attendant une solution de stockage définitive. La solution envisagée est de les stocker dans des formations géologiques profondes - stables depuis des millions d'années - seules susceptibles de confiner efficacement ces déchets sur les durées nécessaires. Cela a conduit à l'ouverture d'un laboratoire souterrain, situé à 500 m de profondeur, implanté directement dans la couche argileuse du Callovo-oxfordien, qui permet d'étudier *in situ* la faisabilité du stockage.

<table>
<tr><td>Très faible activité (TFA)</td><td></td><td colspan="2">Déchets TFA : Stockés en surface au centre de stockage TFA de l'Aube</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Faible activité (FA)</td><td rowspan="3">Déchets VTC : Gérés sur place par décroissance radioactive. Ils sont ensuite gérés comme des déchets classiques</td><td rowspan="2">Déchets FMA-VC : Stockés en surface au centre de stockage FMA de l'Aube qui a succédé au centre de stockage de la Manche</td><td>Déchets FA-VL : Centre de stockage à faible profondeur (entre 15 et 200 mètres) à l'étude</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Moyenne activité (MA)</td><td>Déchets MA-VL : Centre de stockage profond (à 500 mètres) à l'étude</td></tr>
<tr><td>Haute activité (HA)</td><td colspan="2">Déchets HA : Centre de stockage profond (à 500 mètres, Cigéo) à l'étude</td></tr>
<tr><td></td><td>Vie très courte (VTC)</td><td>Vie courte (VC)</td><td>Vie longue (VL)</td></tr>
</table>

Tableau 6 : Classification des déchets radioactifs et concept de stockage

Au vu de leur contenu radiologique (^{36}Cl, ^{14}C…), les déchets de graphite se placent dans la catégorie FAVL (au même titre que les déchets radifères). Comme l'illustre la figure 11, ces déchets FAVL constituent 6,6 % du volume total des déchets radioactifs français [ANDRA, 2012]. A ce jour, ils sont pour la plupart entreposés sur leur lieu de production en attente d'une solution de gestion.

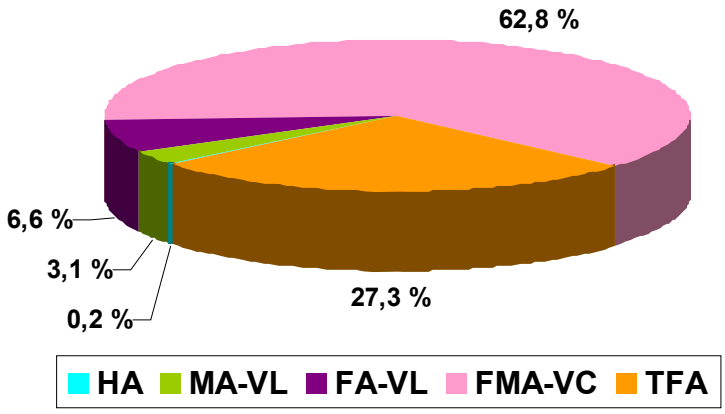


Figure 11 : Proportion des différents types de déchets produits en France [ANDRA, 2012]

La figure 12 présente l'évolution du contenu radiologique du graphite au cours du temps. Compte tenu de leur période, le carbone 14 et le chlore 36, seront les principaux contributeurs de l'activité après 1000 ans.

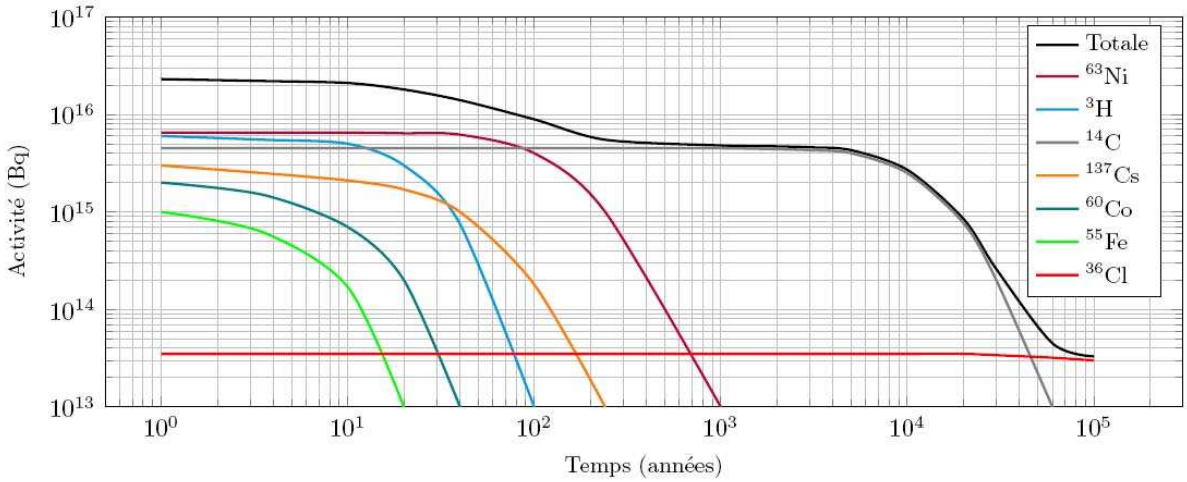


Figure 12 : Évolution de l'activité des principaux radionucléides présents dans l'ensemble des déchets graphite [PETIT, 2010]

I.3.2 Les radionucléides dans les déchets de graphite

Origine des radionucléides

Les radionucléides présents dans les déchets de graphite proviennent soit de l'activation neutronique d'impuretés ou de constituants du combustible, soit de la fission de l'uranium. Les différentes voies de production pour certains des radionucléides d'intérêts sont reportées au tableau 7.

La plupart des radionucléides sont formés par activation neutronique. Le tritium et le carbone 14 sont formés selon plusieurs voies distinctes, contrairement aux autres radionucléides présentés.

Radionucléide	Réaction de formation	Section efficace pour des neutrons thermiques (barn)
Tritium	${}^{6}_{3}Li + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{3}_{1}H + {}^{4}_{2}He$ ${}^{10}_{5}B + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{3}_{1}H + 2{}^{4}_{2}He$ Fission ternaire de ^{235}U	σ = 940 σ =3835
Carbone 14	${}^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{14}_{6}C + {}^{1}_{1}p$ ${}^{13}_{6}C + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{14}_{6}C + \gamma$ ${}^{17}_{8}O + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{14}_{6}C + {}^{4}_{2}He$	σ = 1,8 σ = 0, 9 10^{-3} σ = 0,235
Chlore 36	${}^{35}_{17}Cl + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{36}_{17}Cl + \gamma$	σ = 43,7
Cobalt 60	${}^{59}_{27}Co + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{60}_{27}Co + \gamma$	σ = 37,2
Baryum 133	${}^{132}_{56}Ba + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{133}_{56}Ba + \gamma$ Produit de fission	σ = 7
Césium 137	Produit de fission	-

Tableau 7 : Voie de productions pour certains radionucléides présents dans le graphite [JEFFE, 1990 ; NIST ; RN, 2007]

Le carbone 14 dans le graphite, peut être formé à partir de l'activation neutronique de l'azote 14 et du carbone 13. L'énergie de recul liée à la réaction ^{14}N (n, p)^{14}C est de 42keV, et pour la réaction ^{13}C(n, γ)^{14}C, cette énergie peut atteindre 2877eV selon l'énergie du photon émis. L'énergie nécessaire pour déplacer un atome de carbone est de l'ordre de 25eV. Au cours de l'irradiation, ces atomes déplacés ont la possibilité d'être réintégrés dans la maille par un procédé de recuit.

Propriétés radiologiques

Un isotope radioactif est caractérisé par son nombre de protons et de neutrons et par sa période de demi-vie et le type de rayonnement émis. Le tableau 8 synthétise les caractéristiques des radionucléides précédents.

Ainsi le tritium, le cobalt 60, le baryum 133 et le césium 137 sont considérés comme des radionucléides à vie courte (tableau 8), tandis que le carbone 14 et le chlore 36 sont considérés à vie longue ($T_{1/2}$ >31 ans).

Radionucléide	Temps de demi-vie (an)	Rayonnement	Elément fils
Tritium	12,3	β^-	^{3}He
Carbone 14	5730	β^-	^{14}N
Chlore 36	301000	98% β^-	^{36}Ar
Cobalt 60	5,27	β/γ	^{60}Ni
Baryum 133	10,54	γ	^{133}Cs
Césium 137	30,05	β/γ	^{137}Ba

Tableau 8 : Caractéristiques de quelques radionucléides d'intérêts [RN, 2007]

I.3.3 La gestion des déchets

I.3.3.1 Situation actuelle

La quantité de graphite irradié est évaluée à 23000 tonnes. Ces déchets sont répartis entre trois producteurs : EDF, CEA et AREVA. A ce jour, la majeure partie se trouve encore en réacteur. En effet, à l'arrêt des réacteurs, seuls le combustible et les chemises de graphites ont été extraits. Les combustibles usés non retraités sont actuellement dans des installations d'entreposage du CEA et d'Areva [ANDRA, 2012]. Quant aux chemises, elles sont stockées dans différents silos, aussi bien sur le site EDF de Saint Laurent, que sur les sites de la Hague et de Marcoule. Les autres déchets graphite, les empilements, réflecteurs et aire de support, sont toujours au sein des réacteurs. Les procédés de démantèlement (eau/air) ainsi que la gestion des déchets à long terme sont en cours d'étude.

I.3.3.2 Les conteneurs de stockage

EDF a développé, dans l'optique du stockage, un modèle de colis de stockage, présenté à la figure 13. Le projet de conditionnement des déchets est le suivant : les briques de graphites seront extraites des réacteurs une à une et disposées dans des paniers en acier. Il en est de même pour les chemises entreposées dans les silos.
Ces paniers de graphite seront alors positionnés dans des conteneurs en béton armé ou en béton fibre de 10 m^3 directement stockables. Un bouchon en béton serait coulé après remplissage par un matériau à base de ciment.

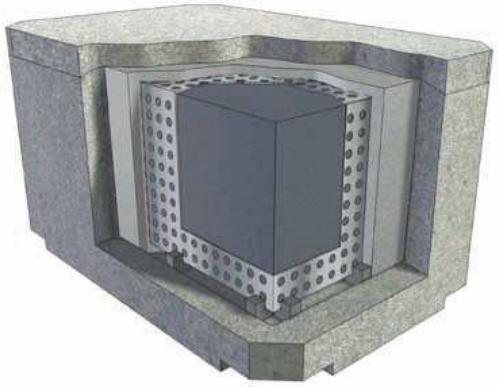


Figure 13 : Projet de conditionnement des déchets graphite [ANDRA, 2012]

I.3.3.3 Les solutions de stockage étudiées

Pour les déchets de graphite, l'Andra envisage en référence de réaliser un stockage à faible profondeur (moins de 200 mètres) sous couverture intacte (SCI), qui consiste à creuser en sous-sol, avec un accès par des galeries longitudinales remblayées une fois les déchets introduits. Ce type de stockage est représenté à la figure 14.

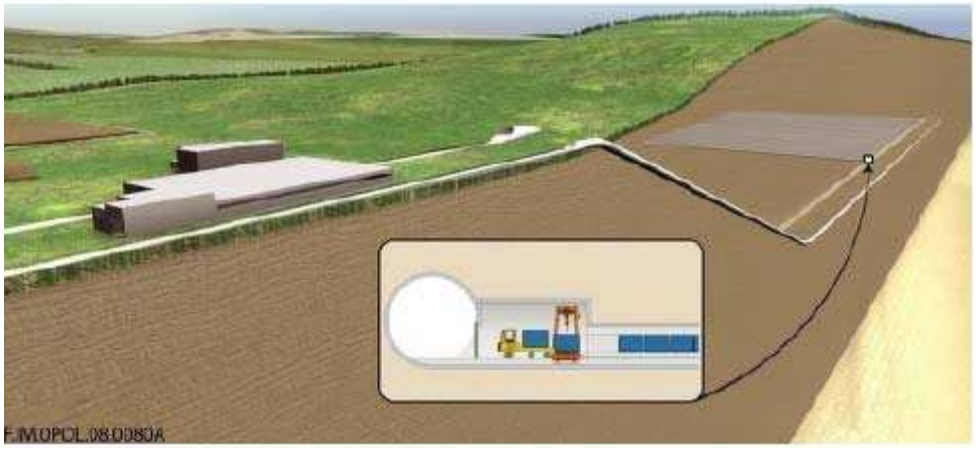


Figure 14 : L'option du « stockage sous couverture intacte » (SCI) [ANDRA, 2008]

Le colis conditionné ne présente pas de hautes performances de confinement des radionucléides à long terme. Seules les barrières épaisses et durables entre les déchets et l'environnement peuvent atténuer l'impact d'un potentiel relâchement dans le temps.

I.3.3.4 Autres options

Depuis fin 2010, EDF, le CEA et l'Andra ont engagé une réflexion commune sur les possibilités de traitement des déchets de graphite comme alternative au stockage direct et depuis quelques années, les recherches sur ce sujet ont été redynamisées, notamment dans le cadre du programme européen Carbowaste. Des projets sur le traitement des graphites ont également été lancés à l'EPRI et à l'AIEA.
L'autre solution alternative en cas d'impossibilité de trouver un site, est le stockage en formation géologique profonde (Cigéo).

I.4. Problématique et démarche de l'étude

Le principal vecteur de migration des radionucléides dans un stockage est l'eau. En effet, une fois le colis placé, le site de stockage va retrouver son état d'hydratation naturel. Cette resaturation du site va induire un contact entre l'eau et le colis. L'action de l'eau sur le conteneur va entrainer sa dégradation dans le temps.
Cette dégradation aura pour effet de changer les conditions chimiques du milieu : l'altération des matériaux cimentaires, va conduire à une augmentation du pH environnant jusqu'à des valeurs de l'ordre de 12,5 à 13. Lorsque l'eau aura diffusé du milieu géologique

jusqu'au graphite, les radionucléides présents au sein du graphite irradié seront alors relâchés hors de la matrice avec des cinétiques plus ou moins rapides.
Leur migration vers la biosphère est influencée par leur spéciation. En effet, selon leur forme chimique, leur solubilité, leur capacité à se sorber est différente.

Le relâchement et la spéciation des radionucléides des déchets de graphite sont donc des facteurs importants à prendre en compte dans la conception d'un stockage.

Cette étude s'intéresse plus particulièrement à deux radionucléides : le tritium et le carbone 14. La particularité de ces deux radionucléides est de pouvoir se trouver sous différentes formes chimiques, aussi bien sous forme gazeuse que soluble.

- Le tritium existe sous trois formes : l'eau tritiée (HTO), le tritium gazeux (HT) et le tritium organiquement lié (TOL). Ce dernier peut aussi bien être soluble que gazeux.

- Le carbone 14 existe sous deux formes : le carbone inorganique et le carbone organique. Le carbone inorganique correspond aux différentes espèces carbonatées : le dioxyde de carbone gazeux (CO_2) et les espèces solubles hydrogénocarbonate et carbonate, ainsi que le monoxyde de carbone. Le carbone dit organique comprend toutes les molécules organiques carbonées. Dans ce manuscrit, il est aussi distingué les espèces de carbone oxydables (carbone organique et monoxyde de carbone) et non oxydables (carbonate, dioxyde de carbone).

L'objectif de ce travail est de quantifier le relâchement de ces deux radionucléides en condition alcaline, ainsi que de déterminer sous quelles formes chimiques ils sont libérés. Pour réaliser ce travail, des échantillons de graphite irradiés de deux réacteurs, l'un EDF (SLA2) l'autre CEA (G2), ont été utilisés.
Le relâchement des radionucléides est étudié lors d'expériences de lixiviation, cela permet de simuler les phénomènes aptes à se produire en conditions de stockage. La lixiviation est une méthode de référence pour l'étude du relâchement de composé d'une matrice solide.

Afin de respecter la chimie d'un environnement cimentaire, la lixiviation doit donc être menée à un pH voisin de 13. Enfin, les radionucléides étudiés pouvant être sous forme gazeuse, les expériences de lixiviation doivent être adaptées à l'étude des gaz, comme du lixiviat.

Le relâchement d'autres radionucléides présents dans le graphite irradié a été suivi. Il s'agit du cobalt 60, du baryum 133 et du césium 137. Compte tenu de leur courte période et de leur faible activité, ils n'ont pas d'impact significatif sur le stockage. Au contraire, ils ont une certaine importance lors de la phase démantèlement.

Chapitre 2 : La lixiviation, principe et synthèse bibliographique

La problématique de la gestion des déchets graphite est commune à tous les pays qui ont développé des filières de types UNGG, Magnox, AGR… (États-Unis, Angleterre, Russie…)
En conditions de stockage, le graphite au contact d'eau peut relâcher certains radionucléides dont le carbone 14. Pour estimer ce relâchement la méthode couramment utilisée est la lixiviation. Peu de données relatives à la lixiviation du graphite, et particulièrement au relâchement du carbone 14 et du tritium, ont été publiées. Différents tests de lixiviation ont donc déjà été menés sur des graphites irradiés, et sont reportés dans la littérature. Ces expériences consistent à immerger du graphite dans une solution et à suivre l'évolution des paramètres chimiques.
Différentes solutions de lixiviation ont été utilisées, telles que de l'eau déminéralisée, déionisée…. De même, les échantillons se trouvent soit sous la forme de blocs, de dimensions connues ou non, soit de poudres.
Ce chapitre a pour but de définir ce qu'est la lixiviation, et de présenter les résultats publiés sur la lixiviation du graphite irradié. Tout d'abord, les conditions expérimentales sont décrites, puis les résultats concernant différents radionucléides sont détaillés.

II.1 La lixiviation

II.1.1 Définitions liées à la lixiviation et principe

La **lixiviation** au sens littéral concerne l'extraction d'un ou plusieurs éléments sous l'action d'un solvant. Par extension, on appelle lixiviation toute opération consistant à soumettre une matrice (solide, pâteuse, pulvérulente, etc.) à l'action d'un solvant, en général de l'eau. Le solvant peut aussi être appelé solution lixiviante. La solution récupérée à l'issue de la lixiviation est le lixiviat.

Lors de la lixiviation d'une matrice, il est possible de suivre l'évolution des paramètres chimiques dans le lixiviat : concentrations, pH…. Le comportement à la lixiviation d'éléments peut alors être déterminé, dans des conditions définies. Il s'agit ensuite de déterminer les mécanismes qui font que les constituants de la matrice sont relâchés ou non. Ainsi le comportement à la lixiviation des constituants peut être déterminé dans son ensemble.

Il existe trois types de lixiviation :

- Les tests de lixiviation statiques : les éléments relâchés sont mesurés dans le lixiviat après mise en contact du solide étudié avec la solution aqueuse, sans renouvellement de celle-ci. Ces essais visent à atteindre l'équilibre.
- Les tests de lixiviations semi-dynamiques : ils sont menés avec renouvellement partiel de la solution lixiviante
- Les tests de lixiviation dynamiques, où la solution lixiviante est renouvelée en permanence.

II.1.2 Mécanismes et facteurs contrôlant le relâchement

-Généralités

Lors du contact d'un matériau avec le lixiviat, de nombreux équilibres chimiques interviennent, couplés à des phénomènes liés aux caractéristiques du matériau ainsi qu'aux conditions de contact entre le solide et le liquide. La figure 15 illustre les principaux facteurs physiques et chimiques qui influencent le relâchement des éléments contenus dans un solide massif poreux soumis à la lixiviation, tels que la porosité, la taille, le pH, concentrations…

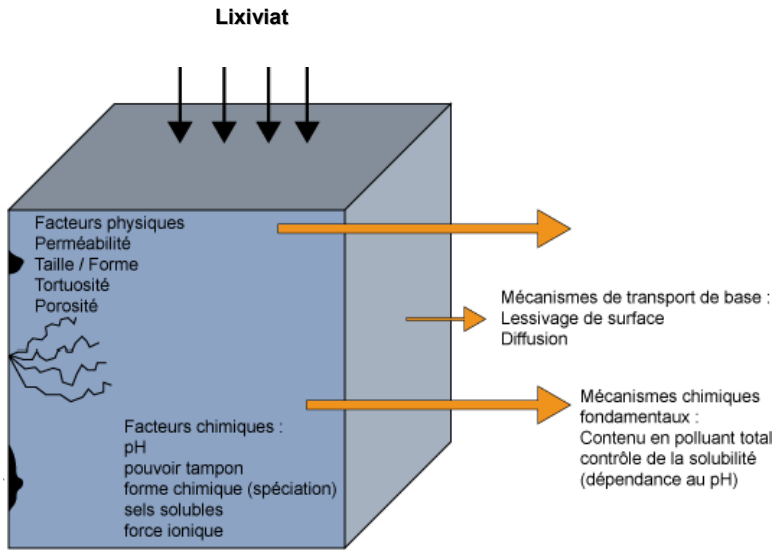


Figure 15 : Les différents paramètres influençant lors de la lixiviation

Plusieurs mécanismes chimiques peuvent intervenir lors de la lixiviation : la solubillité, les réactions de complexations, de sorption,…
Les mécanismes de transport de base associés sont le lessivage de surface, mais aussi la diffusion.

-Le graphite

Dans le cas du graphite, contrairement à des matrices telles que le ciment, il n'est pas prévu que des phénomènes tels que la dissolution ou bien la précipitation de phases aient lieu.

II.1.3 La diffusion

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à une approche simplifiée de la diffusion dans un solide poreux.

La diffusion et les coefficients de diffusion

Le transfert de soluté/élément dans un milieu poreux est généralement associé à la présence naturelle de gradients. Le gradient de concentration est responsable de la diffusion moléculaire décrit par les lois de Fick. Les solutés sont mobilisés sous l'infuence du mouvement brownien qui tend à l'homogénisation de la répartition des solutés dans le milieu. La diffusion moléculaire est décrite, à l'échelle macroscopique et dans un milieu unidimensionnel par l'équation 3 : La première loi de Fick. Elle dépend du flux et du gradient de concentration.

Équation 3 $$J_d = -D\frac{\partial C}{\partial x}$$

Où : J_d flux diffusif de soluté (mol.m^{-2}.s^{-1})

D coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce considérée dans le milieu (m².s^{-1})

C concentration en solution de l'espèce considérée (mol.m^{-3})

x longueur de diffusion (m)

Dans le cas d'un milieu poreux où la structure du milieu influence le transfert des solutés, le coefficient de diffusion moléculaire est remplacé par le coefficient de diffusion effectif. Ce dernier intègre, selon l'équation 4, la porosité accessible à la diffusion ε_{acc}, la tortuosité τ (déviation du chemin de diffusion) et la constrictivité du système δ (rétrécissement ou élargissement du chemin de diffusion).

Équation 4 $$D_e = D\varepsilon_{acc}\frac{\delta}{\tau^2}$$

Il est également classique d'utiliser un coefficient de diffusion de pores, relié au coefficient de diffusion effectif selon l'équation 5 :

Équation 5 $$D_p = \frac{D_e}{\varepsilon_{acc}} = D\left(\frac{\delta}{\tau^2}\right)$$

Conservation de la matière-bilan de masse

La deuxième loi de Fick prend en compte la conservation de la matière, et s'exprime selon :

Équation 6 $$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Cette relation est valable si le coefficient de diffusion D est indépendant de x, c'est-à-dire si le matériau est homogène.

Dans le cas d'un milieu poreux où la structure du milieu influence le transfert des solutés, le coefficient de diffusion moléculaire est remplacé par le coefficient de diffusion effectif D_e.

Ce dernier intègre, selon l'équation suivante, la porosité accessible à la diffusion ε_{acc}, dans le cas où il n'y a pas d'interaction entre le soluté et la matrice.

Équation 7 $$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_e}{\varepsilon_{acc}} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad \text{Avec } D_e = D_a \varepsilon_{acc}$$

D_a est le coefficient de diffusion apparent qui est mesuré expérimentalement lors des essais de lixiviation.

Le modèle de la diffusion pure est basé sur la résolution des équations de Fick en utilisant les conditions initiales et les conditions aux limites suivantes :

$C(x)_{t=0} = cte = C_0$: initialement l'espèce est présente sous forme dissoute et homogène dans tout le matériau

$C(t)_{x=0} = 0$: la concentration est nulle à la surface du solide

Si on se place dans les conditions d'une matrice poreuse semi-infinie, alors la condition suivante est ajoutée :

$C(t)_{x=\infty} = C_0$

Ce système a été résolu. Il est possible de définir l'expression de la quantité de matière qui a diffusé vers la solution lixiviante $m_i(t)$ (en considérant la concentration nulle à la surface de l'échantillon) :

Équation 8 $$m_i(t) = 2 \times C_{o,i} \times S \times \sqrt{\frac{D_{a,i} \times t}{\pi}} \qquad \text{où S est la surface de l'échantillon}$$

Expérimentalement, cette relation est plutôt exprimée en utilisant la fraction cumulée lixiviée (F.C.L.), qui est définie comme le rapport de la masse totale relâchée d'une espèce i à un instant t, $M_i(t)$, sur la masse totale, M_0 de cette espèce initialement contenue dans l'échantillon avant lixiviation.
Ainsi, on obtient l'expression de la F.C.L. relâchée par diffusion, en remplaçant $C_{0,i}$, la concentration volumique de l'espèce i dans le matériau étudié par $M_{0,i}/V$, avec V le volume total de l'échantillon. La relation finale est la suivante :

Équation 9 $$F.C.L. = \frac{M_{i,t}}{M_0} = 2 \times \frac{C_{o,i}}{M_0} \times S \times \sqrt{\frac{D_{a,i} \times t}{\pi}} = 2 \times \frac{S}{V} \times \sqrt{\frac{D_{a,i} \times t}{\pi}}$$

Cette expression est importante puisqu'elle permet de vérifier que les quantités d'un soluté sont bien relâchées par un transfert purement diffusif. Ainsi pour de telles espèces, les graphiques des fractions cumulées lixiviées en fonction de $\sqrt{t}$ donneront des droites passant par l'origine, et dont les pentes permettront de calculer les coefficients de diffusion apparents.

II.1.4 Expression des résultats

Lors de tests de lixiviation, le relâchement peut être suivi en phase liquide et en phase gaz. Pour exprimer les résultats, deux grandeurs sont utilisées : la quantité lixiviée cumulée et la fraction lixiviée cumulée.
Lors d'études sur des échantillons radioactifs, il est question d'activité cumulée relâchée et de fraction d'inventaire cumulée relâchée.
Ce paragraphe a pour but de détailler les méthodes de calculs de ces deux grandeurs.

II.1.4.1 Activité en phase gaz

- Activité cumulée relâchée

A chaque séquence, l'activité relâchée en phase gaz est piégée par barbotage dans une solution de volume V_b. L'activité piégée est mesurée à partir d'un volume $V_{b'}$, de la solution. L'activité relâchée en phase gaz s'exprime alors par :

Équation 10 $$A_{\varphi gaz} = A_m \times \frac{V_b}{V_{b'}}$$

Avec : $A_{\varphi gaz}$ Activité relâchée en phase gaz, Bq
A_m Activité mesurée, Bq
V_b Volume de solution de piégeage totale, L
$V_{b'}$ Volume de solution de piégeage analysé, L

L'activité cumulée relâchée à un temps donné t, correspond alors à la somme des activités relâchées depuis le début de l'expérience jusqu'au temps t.

Équation 11 $$A_{cumulée-\varphi gaz,totale}(t) = \sum_{i=0}^{t} A_{\varphi gaz}(t_i)$$

- Fraction d'inventaire cumulée relâchée

La fraction cumulée relâchée est l'activité cumulée relâchée rapportée à l'activité totale initiale du radionucléide mesuré. Elle est calculée pour chaque temps d'analyse et est exprimée en pourcentage.

Équation 12 $$F_{\varphi gaz}(t) = \frac{A_{cumulée-\varphi gaz}(t)}{m_{graphite} \times A_{0,graphite}} \times 100$$

Avec : $F_{\varphi gas}$ Fraction d'activité cumulée relâchée, %
$A_{cumulée\text{-}\varphi gaz}$ Activité cumulée, Bq
$m_{graphite}$ Masse de graphite, g
$A_{0,graphite}$ Activité massique initiale du graphite, Bq/g

II.1.4.2 Activité en phase liquide

- Activité cumulée relâchée

A chaque séquence, l'activité relâchée en phase liquide est mesurée à partir d'un volume $V_{c'}$, prélevé dans le réacteur de lixiviation. Le volume total dans le réacteur est noté V_c. L'activité relâchée en phase liquide s'exprime alors par l'équation 13:

Équation 13 $$A_{\varphi liquide}(t) = A_m(t) \times \frac{V_c}{V_{c'}}$$ Avec : $A_{\varphi liquide}$ Activité relâchée en phase liquide, Bq

A_m Activité mesurée, Bq

V_c Volume de solution dans le réacteur, L

$V_{c'}$ Volume de solution prélevé analysé, L

Il est important de bien différencier les tests de lixiviation avec un renouvellement de lixiviat total à chaque séquence, de ceux avec un renouvellement partiel. Dans le cas d'un renouvellement total, l'activité cumulée en phase liquide s'exprime selon la somme des activités relâchées depuis le début de l'expérience jusqu'au temps t, selon :

Équation 14 $$A_{cumulée-\varphi liquide,totale}(t) = \sum_{i=0}^{t} A_{\varphi liquide}(t_i)$$

Dans le cas d'un renouvellement partiel, l'activité cumulée relâchée à un temps t correspond à la somme des activités relâchées prélevées jusqu'au temps (t-1) additionnée à la valeur de l'activité relâchée au temps t.

Équation 15 $$A_{cumulée-\varphi-liquide}(t) = A_{\varphi liquide(t)} + \sum_{i=o}^{t-1} V_p A_{\varphi-liquide}(t_i)$$

Avec V_p Volume de solution prélevé, L

- Fraction d'inventaire cumulée relâchée

La fraction d'inventaire cumulée relâchée est l'activité cumulée relâchée rapportée à l'activité totale introduite du radionucléide mesuré. Elle est calculée pour chaque temps d'analyse et est exprimée en pourcentage.

Équation 16 $$F_{\varphi liquide}(t) = \frac{A_{cumulée-\varphi-liquide}(t)}{m_{graphite} \times A_{0,graphite}} \times 100$$

Avec :

$F_{\varphi liquide}$ Fraction d'activité cumulée relâchée, %

$A_{cumulée-\varphi-liquide}$ Activité cumulée, Bq

$m_{graphite}$ Masse de graphite, g

$A_{0,graphite}$ Activité massique initiale du graphite, Bq/g

II.2 Synthèse des études de relâchement

II.2.1 Description des études

Dans la littérature, les expériences de lixiviation de graphite présentent une grande diversité : aussi bien au niveau de la nature des échantillons (modérateur, réflecteur,…), de leur forme (bloc ou poudre), du milieu de lixiviation, ou encore des températures d'études. Les différentes études sont présentées séparément.

Dans une étude publiée en 1988, W.J. Gray et W.C. Morgan [GRAY, 1988], du PNL, ont présenté une étude de lixiviation de graphite de Hanford (réacteur C), avec pour objectif le suivi du relâchement du carbone 14 et du chlore 36 en solution au cours du temps.

Les cinq échantillons de graphite, dans ces expériences, provenaient du modérateur. Ils étaient de formes cylindriques (30,5 mm de diamètre par 30,5 mm de long) de surface géométrique 43,8 cm². Le rapport Surface géométrique de l'échantillon sur Volume de l'échantillon (S_e/V_e) était alors de 0,51 cm^{-1}. Leur masse était de l'ordre de 36 g chacun.
Une étape de prétraitement dans l'eau déionisée sous ultrasons a été réalisée avant de les introduire dans le réacteur de lixiviation sans être séchés au préalable. Les réacteurs, de 500mL, ont été spécialement conçus afin d'être étanches.
Deux milieux de lixiviation ont été choisis : l'eau déionisée et l'eau souterraine du site de Hanford. Le volume de lixiviat utilisé était de 406 ± 4 mL, ce qui donne un rapport Volume de lixiviat/Surface échantillon (V_l/S_e) égal à 9,25 cm. Le renouvellement du lixiviat était total et hebdomadaire.
Les expériences dans l'eau déionisée ont été menées à trois températures différentes : ≈20, 50 et 90 °C celles dans l'eau souterraine à ≈20 et 90 °C.

Le relâchement du carbone 14 et du chlore 36 a été suivi dans la phase liquide, mais la phase gaz n'a pas été analysée. L'analyse du carbone 14 en solution a été effectuée par acidification de la solution, et piégeage du dioxyde de carbone gazeux produit dans un cocktail de liquide scintillant. L'analyse de la solution de piégeage a été réalisée par scintillation liquide.

En 1989, W.J. Gray et W.C. Morgan [GRAY, 1989] ont publié une nouvelle étude sur la lixiviation de graphite du réacteur français G2. Trois échantillons ont été usinés afin d'obtenir la même forme que les échantillons de Hanford (30 mm de diamètre par 30 mm de long). La surface géométrique était de 43,8 cm² et le rapport S_e/V_e de 0,48 cm^{-1}.
La masse de chaque échantillon variait de 36,20 à 37,27 g. De même, le volume de lixiviat a été conservé à 406 ± 3 mL. Le rapport V_l/S_e à 9,27 cm. Le renouvellement du lixiviat est total, et a été effectué selon la séquence suivante : t = 1, 2, 3, 5, 7, 9, 11, 13 semaines. La température était maintenue constante à 20 ± 0,5 °C.

Comme précédemment, le relâchement du carbone 14 et du chlore 36 a été suivi dans la phase liquide au cours du temps. L'analyse du carbone 14 en solution a été effectuée par acidification de la solution et piégeage du dioxyde de carbone gazeux produit dans une

solution de $Ba(OH)_2$, dans laquelle le carbone dioxyde est piégé sous forme de $BaCO_3$. Le précipité a ensuite été analysé.

Une étude comparative aux deux études précédentes, a été menée par le CEA [PICHO, 2008 ; MARSD, 2002]. Ces essais ont été réalisés sur trois échantillons de G2 identiques à ceux étudiés par le PNL, ainsi que sur trois échantillons de Hanford.
Les masses d'échantillons (de G2 et de Hanford) variaient de 628 à 644 g, ce qui est vingt fois plus élevé que les masses étudiées par le PNL. Pour se rapprocher des conditions expérimentales du PNL, deux échantillons de G2 supplémentaires, de masse de l'ordre de 47 g, ont été étudiés. Le milieu de lixiviation était l'eau ultra-pure et le volume de lixiviat de 3000 mL dans le cas où la masse d'échantillon est élevée (>600 g) et de 500 mL pour les échantillons supplémentaires de G2. Le renouvellement du lixiviat était complet à chaque prélèvement. La durée de lixiviation était de 90 jours. Ces expériences ont été conduites à une température de 23 °C.

Dans cette étude, le relâchement de plusieurs radionucléides (^{14}C, ^{3}H, ^{60}Co…) a été suivi en phase liquide au cours du temps. Aucune analyse de la phase gaz n'est réalisée. Les techniques analytiques utilisées ne sont pas détaillées.

Les études les plus récentes ont été publiées en 2006 et 2011. Elles ont été mandatées par le Nuclear Decommissioning Authority (NDA).

G.M.N. Baston et *al.* [BASTO, 2006] se sont intéressés à la lixiviation de graphite du réacteur AGR de Windscale (WAGR, prototype AGR), dans un milieu simulant l'eau en équilibre avec le colis de déchets. L'expérience de lixiviation a été menée sur 9 g d'échantillon sous forme de poudre (la granulométrie n'est pas précisé), dans 250 mL de solution alcaline (mélange d'hydroxyde de calcium, d'hydroxyde de potassium et d'hydroxyde de sodium) à pH = 13 à 25 °C.
La durée de lixiviation est courte (336 heures). Dans cette étude, seule la phase gaz est analysée. Le prélèvement de la phase gaz se fait en continu, à l'aide d'une série de colonne contenant soit du gel de silice soit un mélange de granule d'hydroxyde de sodium et d'hydroxyde/oxyde de calcium. Les espèces dont le suivi a été réalisé sont : HT/TOL, HTO, $^{14}CO_2$, ainsi que le carbone 14 oxydable. Le tritium sous forme HTO est pigé dans une première colonne d gel de silice. Le mélange de gaz est ensuite réhumidifié, puis les espèces telles que HT/TOL et carbonées oxydables sont oxydées à l'aide d'un four avec un catalyseur au palladium. Les espèces oxydées, HTO et $^{14}CO_2$, sont alors piégées dans une dernière colonne contenant de la soude. Les espèces tritiées sont donc séparées contrairement aux espèces carbonées, qui sont toutes piégées au sein de la même colonne.

L'étude de B. J. Handy [HANDY, 2006] porte sur la lixiviation de deux échantillons de WAGR. Le premier échantillon est sous forme de bloc, le deuxième sous forme de poudre. Les échantillons ont une masse de l'ordre de deux grammes. Ces échantillons sont lixiviés dans 250 mL de solution d'hydroxyde de calcium, dont le pH est ajusté à 13 par ajout de solution d'hydroxyde de potassium et de sodium.
Lors de ces expériences, la phase gaz et la phase liquide ont été analysées. Quatre analyses de la phase gaz ont été réalisées lors du premier mois de lixiviation, puis mensuellement. De

même chaque mois 5 mL de lixiviat sont prélevés pour les analyses de la phase liquide. Il n'est pas indiqué si le volume de lixiviat est maintenu constant après le prélèvement.
Le suivi du tritium et du carbone 14 est réalisé aussi bien en phase liquide qu'en phase gaz. En phase gaz, l'étude des mêmes gaz que dans l'étude de G.M.N Baston et *al.*est réalisée. Les espèces HTO, $^{14}CO_2$ sont piégées par barbotage dans une solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 M. Le gaz, alors exempt de ces deux formes, passe au travers d'un tube en céramique chauffé contenant un catalyseur, de type palladium sur alumine. Les formes oxydables du carbone 14 et du tritium sont alors oxydées puis pigées dans un nouveau pot de barbotage contenant de la soude à 0,1 M. Le tritium et le carbone 14, dans ces solutions de piégeages, ainsi que provenant du lixiviat, sont analysés par mesure directe par scintillation liquide.

La dernière étude, menée par T.A. Marshall et *al.* [MARSH, 2011], porte sur un échantillon de graphite provenant du réacteur Harwell (graphite BEPO) : un bloc de 58,6 g est lixivié dans 300 mL d'un mélange d'hydroxyde de calcium, potassium et sodium à pH = 13.
Le relâchement en solution n'est pas suivi au cours du temps : une seule analyse est réalisée à la fin de l'expérience (t = 431 jours). En revanche, la phase gaz est analysée à différents temps de contacts selon la séquence suivante : 1, 3, 7, 28, 66 et 431 jours. Lors de ces échéances, la phase gaz est prélevée pendant plusieurs heures. Leur protocole expérimental permet une analyse plus approfondie des différentes espèces présentes en phase gaz. En effet, il donne la possibilité de séparer le carbone 14 sous forme ^{14}CO des autres formes de carbone 14 organique, et le tritium sous forme HT des espèces TOL. Le suivi des espèces suivantes est donc réalisé : $^{14}CO_2$, ^{14}CO, $^{14}C_{org}$, HTO, HT et TOL.

Le tableau 9 synthétise les différentes conditions de lixiviations de ces études.

Date	Ech.	Réf. éch.	Forme	Masse (g)	S_e/V_e (cm^{-1})	Temp. °C	Lixiviat	Volume lixiviat (mL)	Durée (j)	Analyse phase liquide	Analyse phase gaz
1988	Hanford (PNL)	HGW-25	cylindre	36,0	0,51	≈20	Eau Hanford pH = 8,3	406	56	√	-
		HGW-90	cylindre	36,7	0,51	90	Eau Hanford pH = 8,3	406	56	√	-
		DIW-25	cylindre	36,6	0,51	≈20	Eau UP	406	56	√	-
		DIW-50	cylindre	36,5	0,51	50	Eau UP	406	56	√	-
		DIW-90	cylindre	36,6	0,51	90	Eau UP	406	56	√	-
1989	G2 (PNL)	H2-BA	cylindre	37,27	0,48	20	Eau UP	406	91	√	-
		H13-NS	cylindre	37,01	0,48	20	Eau UP	406	91	√	-
		H14-SN	cylindre	36,20	0,48	20	Eau UP	406	91	√	-
1988	G2 (CEA)	H2	cylindre	641,5	1,26	23	Eau UP	3000	90	√	-
		H13	cylindre	628	1,26	23	Eau UP	3000	90	√	-
		H14	cylindre	643,6	1,26	23	Eau UP	3000	90	√	-
1991	G2 (CEA)	H12	cylindre	47	0,55	23	Eau UP	500	90	√	-
		H15	cylindre	47	0,55	23	Eau UP	500	90	√	-
1989	Hanford (CEA)	D1	cylindre	631,39	1,32	23	Eau UP	3000	91	√	-
		E2	cylindre	636,24	1,33	23	Eau UP	3000	91	√	-
		G3	cylindre	642,62	1,32	23	Eau UP	3000	91	√	-
2006	WAGR (Serco)	08/48 SW	Poudre	9	-	25	$CaOH_2$, KOH, NaOH pH = 13	250	14	-	√
2006	WAGR (Amec NNC)	-	Cylindre	2,2002	-	-	$CaOH_2$, KOH, NaOH pH = 13	250	213	√	√
		-	poudre	2,2651	-	-	$CaOH_2$, KOH, NaOH pH = 13	250	213	√	√
2011	BEPO (Serco)	-	bloc	58,6	-	-	$CaOH_2$, KOH, NaOH pH = 13	300	431	√	√

Tableau 9 : Synthèse des conditions de lixiviation des études publiées dans la littérature [GRAY, 1988 ; GRAY, 1989 ; BASTO, 2006 ; HANDY, 2006 ; MARSH, 2011 ; PICHO, 2008]

II.2.2 Comportement des radionucléides à la lixiviation

Les résultats, dans ces études, sont présentés en fraction cumulée d'inventaire relâchée. De plus, quand les données sont accessibles, les courbes de ces fractions en fonction du temps et de la racine du temps sont tracées.

II.2.2.1 Comportement du carbone 14

- Relâchement en phase liquide

Résultats concernant les échantillons du réacteur Hanford [GRAY, 1988 ; PICHO, 2008]

Dans l'étude de W.J. Gray et W.C. Morgan, le relâchement du carbone 14 est suivi en solution. Les valeurs des fractions cumulées relâchées de carbone 14 en solution des échantillons de Hanford, sont tracées en fonction du temps à la figure 16.

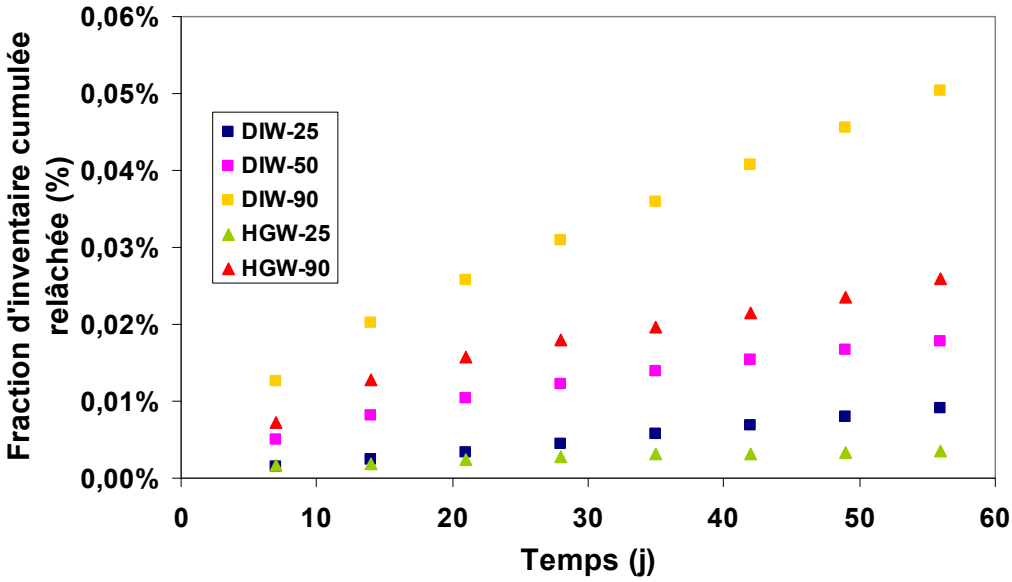


Figure 16 : Évolutions des fractions d'inventaires cumulées relâchées de carbone 14 en solution en fonction du temps pour les échantillons de Hanford (résultats PNL) [GRAY, 1988]

NB : Il est nécessaire de préciser que les valeurs à 28, 42 et 49 jours de contacts sont interpolées par les auteurs (pas d'analyse de la phase liquide réalisée à ces temps là).

Les fractions d'inventaire de carbone 14 lixiviées cumulées sont faibles et linéaires en fonction du temps. A 56 jours, elles varient de 0,004% (eau souterraine à 25°C, HGW-25) à 0,050% (eau UP à 90°C, DIW-90). Lors des deux expériences menées à 90°C, les fractions lixiviées sont les plus élevées (aussi bien dans l'eau UP que dans l'eau souterraine). La température est donc un facteur influençant le relâchement. D'après W.J. Gray et W.C. Morgan cette dépendance n'est pas liée à une cinétique d'oxydation.
Le relâchement du carbone 14 en solution semble diminuer avec le temps. Pour expliquer cette tendance, W.J. Gray et W.C. Morgan proposent deux mécanismes : soit un épuisement

de la source en carbone 14, soit un phénomène de diffusion limitée par le transport des réactifs ou bien des produits.
Le relâchement total est faible (<0,06% à 56 jours), la source ne semble donc pas être appauvrie. Mais il est possible qu'une partie de la source soit plus réactive ou bien plus accessible au lixiviat. Si cette hypothèse est correcte, une fois la source en carbone 14 épuisée, le taux de lixiviation devrait approcher celui du carbone 12. Les taux de lixiviation sur les dernières échéances du carbone 14 et du chlore 36 ont, selon les auteurs, des valeurs proches, ce qui tend à confirmer cette hypothèse.
Si la diffusion est le mécanisme limitant, alors la fraction cumulée relâchée doit être linéaire en fonction de la racine du temps. Les auteurs observent cette linéarité lorsqu'ils tracent leurs résultats. Leur étude porte aussi sur le chlore 36, et les valeurs de fractions d'inventaires cumulées relâchées ne sont pas linéaires en fonction de la racine du temps. Ils considèrent que si le relâchement est limité par un mécanisme de diffusion, alors le carbone 14 et le chlore 36 devraient avoir le même comportement. Mais comme ce n'est pas le cas, ils doutent de l'applicabilité d'un tel phénomène. Aucun des deux phénomènes n'est donc privilégié.

Les valeurs des fractions d'inventaires lixiviées cumulées de carbone 14 en solution pour les expériences menées sur les échantillons de Hanford, par les laboratoires du PNL et du CEA, sont détaillées au tableau 10.

Ech.	Réf. éch.	Lixiviat	Masse (g)	Temp. °C	Volume lixiviat (mL)	Durée (j)	Activité initiale (Bq/g)	Fraction d'inventaire cumulée relâchée (%)
Hanford (PNL)	HGW-25	Eau Hanford pH = 8,3	36,0	25	406	56	$2,59.10^5$	0,004
	HGW-90	Eau Hanford pH = 8,3	36,7	90	406	56		0,026
	DIW-25	Eau UP	36,6	25	406	56		0,009
	DIW-50	Eau UP	36,5	50	406	56		0,018
	DIW-90	Eau UP	36,6	90	406	56		0,050
Hanford (CEA)	D1	Eau UP	631,39	23	3000	91	$2,30.10^5$	0,0006
	E2	Eau UP	636,24	23	3000	91	$1,70.10^5$	0,0004
	G3	Eau UP	642,62	23	3000	91	$1,70.10^5$	0,0004

Tableau 10 : Fractions d'inventaires lixiviées cumulées de carbone 14 en solution pour les échantillons du réacteur Hanford (PNL, CEA) [GRAY, 1988 ; PICHO, 2008]

Les valeurs de fractions lixiviées obtenues par le CEA, sont plus faibles que celles mesurées par le PNL (au moins dix fois inférieures), alors que le temps de lixiviation est plus long et que les masses d'échantillons lixiviées sont plus élevées. Le mode de fonctionnement des réacteurs de lixiviation pourrait expliquer une perte du carbone 14, et donc les valeurs plus faibles.

Résultats concernant les échantillons de G2 [GRAY, 1989 ; PICHO, 2008]

La figure 17 présente l'évolution des fractions d'inventaires cumulées relâchées de carbone 14 en solution pour les échantillons de G2 obtenus par le laboratoire PNL en fonction du temps. Les fractions de carbone 14 lixiviées augmentent au cours du temps, mais restent faibles. A 91 jours, elles varient de 0,26 à 0,86%.

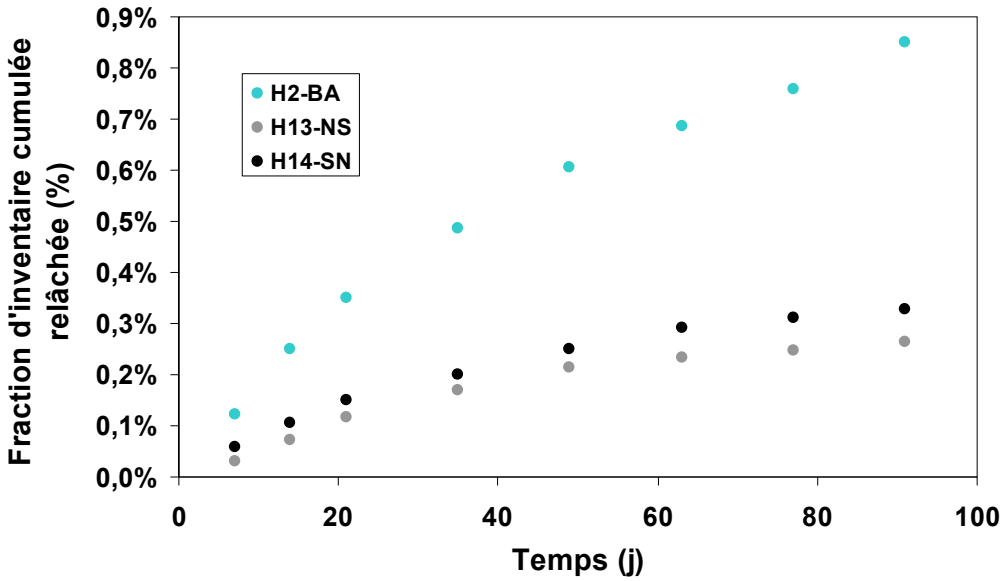


Figure 17 : Évolutions des fractions d'inventaires cumulées relâchées de carbone 14 en solution pour les échantillons de G2 (résultats PNL) en fonction du temps [GRAY, 1989]

Au tableau 11, les résultats des expériences de lixiviation menées sur les échantillons de G2, aussi bien par le PNL que par le CEA, sont détaillés.

Ech.	Réf. éch.	Lixiviat	Masse (g)	Temp. °C	Volume lixiviat (mL)	Durée (j)	Activité initiale (Bq/g)	Fraction d'inventaire cumulée relâchée (%)
G2 (PNL)	H2-BA	Eau UP	37,27	20	406	91	$1,63.10^4$	0,85
	H13-NS	Eau UP	37,01	20	406	91	$5,39.10^4$	0,26
	H14-SN	Eau UP	36,20	20	406	91	$6,53.10^4$	0,33
G2 (CEA)	H2	Eau UP	641,5	23	3000	90	$6,08.10^3$	0,003
	H13	Eau UP	628	23	3000	90	$1,86.10^4$	0,0006
	H14	Eau UP	643,6	23	3000	90	$2,33.10^4$	0,0004
G2 (CEA)	H12	Eau UP	47	23	500	90	$1,8.10^4$	0,36
	H15	Eau UP	47	23	500	90	$1,7.10^4$	0,08

Tableau 11 : Fractions d'inventaires lixiviées cumulées de carbone 14 en solution pour les échantillons du réacteur G2 (PNL, CEA) [GRAY, 1989 ; PICHO, 2008]

W.J. Gray et W.C. Morgan, dans leur étude sur les échantillons de graphite G2, font part de plusieurs remarques. Tout d'abord, les trois échantillons analysés ont des comportements à la lixiviation différents : le carbone 14 est près de trois plus relâché par l'échantillon H2-BA que par les deux autres échantillons. N'ayant pas à leur disposition d'éléments d'informations concernant la localisation des échantillons au sein du réacteur (influence de la température, du flux neutronique,...), ils ne peuvent pas expliquer ces différences. De même les valeurs de fractions de carbone 14 lixiviées sont bien supérieures à celles obtenues sur les échantillons de Hanford.

Concernant les mécanismes de lixiviation, les deux mêmes hypothèses que précédemment sont posées. Les sources de carbone 14 ne sont pas appauvris, les valeurs de fractions lixiviées restant faibles. Il se pourrait donc que deux fractions de carbone 14 se distinguent : une première plus réactive qui s'appauvrit, puis une fraction dont le taux de lixiviation se rapproche de celui du carbone 12.
Selon eux, le phénomène de diffusion ne semble pas contribuer, puisque seule la courbe des fractions relâchées en fonction de la racine du temps de l'échantillon H2-BA montre une quasi-linéarité.

Résultats concernant les échantillons des réacteurs WAGR [HANDY, 2006]

Dans l'étude de B. J. Handy, aucune précision sur le mode de prélèvement du lixiviat et du renouvellement de la phase liquide n'est apportée. Les résultats ne peuvent donc pas être présentés sous formes de courbes de fractions d'inventaire cumulées relâchées en fonction du temps. Ils sont détaillés au tableau 12. La fraction d'inventaire cumulée relâchée de carbone 14 en solution varie de 0,86 à 0,61%. Aucune incertitude de mesure n'est associée aux résultats, il n'est donc pas possible d'interpréter la différence de valeurs entre l'échantillon sous forme de poudre et de bloc. De plus, on note que les mesures d'activités initiales diffèrent entre les deux formes, alors qu'il s'agit du même échantillon.

Ech.	Forme Ech.	Lixiviat	Masse (g)	Volume lixiviat (mL)	Durée (j)	Activité initiale (Bq/g)	Fraction d'inventaire cumulée relâchée (%)
WAGR (Amec NNC)	Cylindre	$Ca(OH)_2$, KOH, NaOH pH = 13	2,2002	250	213	$2{,}90.10^4$	0,86
	poudre	$Ca(OH)_2$, KOH, NaOH pH = 13	2,2651	250	213	$2{,}64.10^4$	0,61

Tableau 12 : Fractions d'inventaires lixiviées cumulées de carbone 14 en solution pour les échantillons du réacteur WAGR [HANDY, 2006]

Résultats concernant les échantillons du réacteur Harwell (graphite BEPO) [MARSH, 2011]

Dans cette étude, seules les fractions d'inventaires lixiviées relâchées finales de carbone 14 en solution sont disponibles.

Après 431 jours de lixiviation, la fraction de carbone 14 totale lixiviée est de 0,103% (tableau 13). Dans cette étude, des essais ont été réalisés afin de mesurer différentes formes de carbone 14 en solution : les échantillons sont filtrés (de deux façons) puis acidifiés et analysés. Les résultats obtenus ne sont pas cohérents, les analyses ont montré une différence entre la fraction totale de carbone 14 relâchée et la somme des fractions de carbone 14 en solution après acidification et celle correspondant au carbone 14 devenu gazeux.

Ech.	Lixiviat	Masse (g)	Volume lixiviat (mL)	Durée (j)	Activité initiale (Bq/g)	Fraction totale (%)
BEPO (Serco)	$Ca(OH)_2$, KOH, NaOH pH = 13	58,6	300	431	$3{,}60.10^4$	0,103

Tableau 13: Fractions d'inventaires lixiviées cumulées de carbone 14 en solution pour l'échantillon du réacteur Harwell [MARSH, 2011]

- Relâchement en phase gaz

Le relâchement du carbone 14 en phase gaz n'a été étudié que pour les expériences conduites sur des échantillons de graphite issus de réacteurs anglais.

Résultats concernant les échantillons des réacteurs WAGR et du réacteur Harwell [MARSH, 2011]

La première constatation faite, est l'absence de carbone 14 inorganique ($^{14}CO_2$) dans la phase gaz. Ceci est cohérent avec l'utilisation d'un mélange à pH = 13 comme milieu de lixiviation. En effet, à ce pH le dioxyde de carbone est stabilisé en solution sous forme de carbonates. Le carbone 14 en phase gaz est seulement sous forme de carbone 14 oxydable, c'est à dire qu'il peut être sous forme de monoxyde de carbone et/ou de carbone organique.

Les valeurs de la fraction de carbone 14 oxydable en phase gaz varient de 0,0015 % (WAGR, cylindre) à 0,0053% (BEPO). Pour l'échantillon BEPO, cette fraction oxydable est composée de 0,0041% de ^{14}CO, et de 0,0012% d'espèces organiques non identifiés. 65% de la fraction totale correspond donc à du ^{14}CO.

Ech.	Forme éch.	Lixiviat	Masse (g)	Volume lixiviat (mL)	Durée (j)	Activité initiale (Bq/g)	Fraction de $^{14}C_{org}$ (%)
WAGR (Amec NNC)	Cylindre	$Ca(OH)_2$, KOH, NaOH pH = 13	2,2002	250	213	$2,90.10^4$	0,0015
	poudre	$Ca(OH)_2$, KOH, NaOH pH = 13	2,2651	250	213	$2,64.10^4$	0,0022
BEPO (Serco)	Bloc	$Ca(OH)_2$, KOH, NaOH pH = 13	58,6	300	431	$3,60.10^4$	0,0041 (^{14}CO) 0,0012 ($^{14}C_{org}$)

Tableau 14 : Fractions de carbone 14 relâchées en phase gaz pour les échantillons de WAGR et BEPO

Les fractions d'inventaires cumulées relâchées en fonction du temps sont présentées à la figure 18. Le taux de relâchement du carbone 14, aussi bien sous forme ^{14}CO que $^{14}C_{org}$, diminue avec le temps. Les auteurs ont déterminés que le relâchement semble correspondre à une fonction du premier ordre.

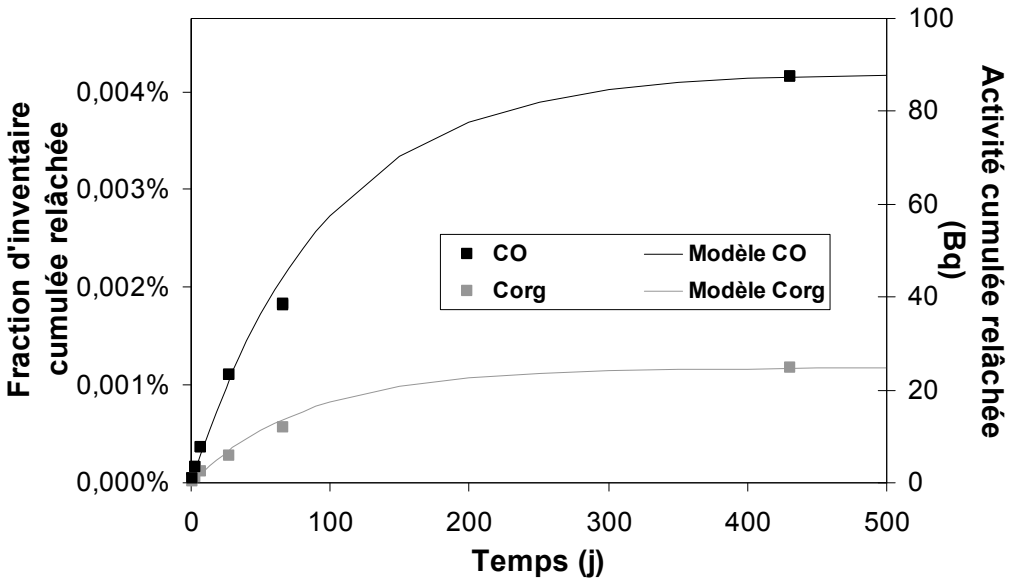


Figure 18 : Fractions d'inventaire relâchées cumulées de carbone 14 organique en phase gaz pour l'échantillon BEPO

Une réaction du 1er ordre est définit selon les règles suivantes :

Soit la réaction $A \rightarrow B$ où B peut représenter une ou plusieurs espèces.
Dans ce cas la vitesse de réaction peut s'exprimer selon :

Équation 17 $$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k[A]$$ Avec k constante de vitesse, s^{-1}

D'où

Équation 18 $$\ln\left(\frac{A_0}{A}\right) = kt$$

Cette expression peut être formulée comme suit :

Équation 19 $$A = A_0 e^{-kt}$$

Ou encore

Équation 20 $$B = A_0\left(1 - e^{-kt}\right)$$

Et si B_0 n'est pas nul alors :

Équation 21 $$B = A_0\left(1 - e^{-kt}\right) + B_0$$

Les auteurs ont donc utilisé l'équation 22 pour ajuster les résultats expérimentaux.

Équation 22 $$a(t) = fA\left(1 - e^{-kt}\right)$$

Avec a : activité totale relâchée cumulée jusqu'au temps t

A : activité initiale dans le graphite

f et k : paramètres ajustés

Les paramètres f et k ont été optimisés afin d'obtenir deux courbes ajustées aux points expérimentaux. Les auteurs considèrent que f pourrait être la fraction de l'activité totale potentiellement relâchée en phase gaz et k est une constante de relâchement représentative de l'espèce de carbone 14. Les paramètres ainsi ajustés sont de :

Modèle ^{14}CO : $f = 1{,}99.10^{-11}$, $k = 1{,}06.10^{-2}$ j^{-1}
Modèle $^{14}C_{org}$: $f = 5{,}58.10^{-12}$, $k = 1{,}21.10^{-2}$ j^{-1}

Les fractions d'inventaires relâchées cumulées en phases gaz pour les deux premiers échantillons WAGR (bloc et poudre) présentent des valeurs proches (tableau 14) et bien inférieures aux valeurs des fractions relâchées en phase liquide.

Les auteurs ne font aucune hypothèse concernant les voies de formation du monoxyde de carbone et des composés organiques présents dans la phase gaz.

- Conclusions et interprétations

Les résultats présentés dans ces études mettent en avant plusieurs observations.

Tout d'abord, les fractions de carbones 14 lixiviées sont faibles, même après plus d'un an de lixiviation. Cette observation est faite aussi bien pour les lixiviations réalisées dans l'eau que dans une solution alcaline, et aussi bien en phase liquide qu'en phase gaz. De plus les fractions relâchées en phase gaz sont plus faibles que celles relâchées en phase liquide.
Le relâchement en solution semble être influencé par la température. En effet, lors des expériences menées par le PNL, la fraction lixiviée cumulée est la plus élevée pour les températures les plus élevées (50 et 90 °C).

La deuxième observation porte sur la spéciation du carbone 14. En solution, des essais non concluant ont été menés afin de déterminer la spéciation du carbone 14.
Dans la phase gaz, seul du carbone 14 oxydable a été mesuré. L'étude la plus aboutie a mis en évidence qu'un des composés de la fraction de carbone 14 oxydable en phase gaz est du monoxyde de carbone.

Les mécanismes de relâchement n'ont pas été clairement identifiés.
Lors de l'étude sur le graphite BEPO, il a été montré que le relâchement en phase gaz, suit généralement une loi de premier ordre. Mais aucune interprétation n'a été faite à partir de ce constat.
De même concernant le relâchement en solution, seules des hypothèses ont été faites (diffusion…) mais aucune n'a été validée.

- Approfondissement des résultats.

Nous avons donc décidé de reprendre les résultats présentés par le PNL [Gray, 1988 ; Gray, 1989] (valeurs bien détaillées dans leur rapport), afin de vérifier l'hypothèse d'un mécanisme de diffusion.

Pour chaque série de données, la courbe en racine du temps de la fraction d'inventaire cumulée relâchée lixiviée a été retracée. Les courbes de régression linéaire associées à chaque série de données que nous avons tracées sont comparables à celles présentées par les auteurs.
Retracer ces courbes nous a permis d'obtenir leur équation, et de réinterpréter les résultats présentés par Gray et Morgan. Ces données sont représentées aux figures 19 et 20.
Les courbes de régression ont une ordonnée à l'origine négative, mais sont linéaire en fonction de la racine du temps. Ces résultats laissent penser qu'il existe un phénomène au

préalable, qui pourrait être liée l'imprégnation en eau du graphite. Pour l'expérience HGW-25, l'ordonnée à l'origine est positive : $(4{,}39 \pm 1{,}37).10^{-4}$ %. Ce phénomène pourrait être du à un relâchement initial.

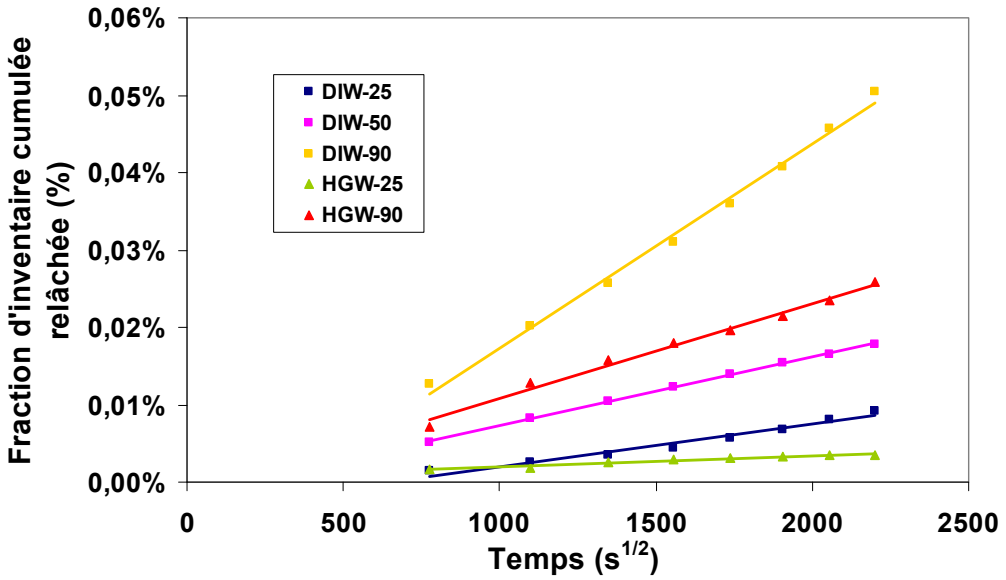


Figure 19 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 en solution en fonction de la racine carrée du temps pour les échantillons de Hanford [GRAY, 1988]

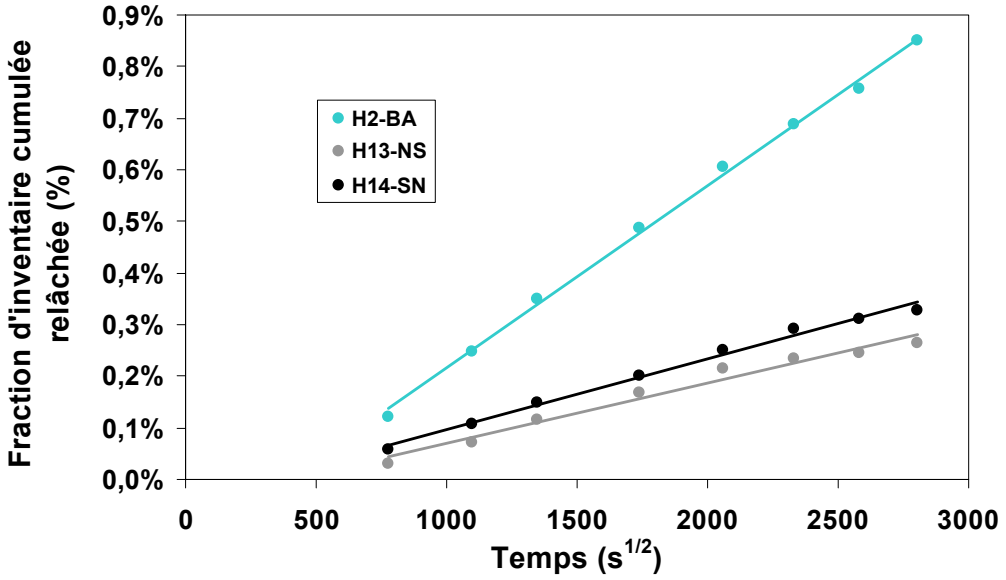


Figure 20 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 en solution en fonction de la racine carrée du temps pour les échantillons de G2 [GRAY, 1989]

A partir de l'équation 9, appelée ci après, et de la pente de la courbe de régression, nous avons déterminé, les coefficients de diffusion apparents du carbone 14. Les résultats obtenus sont présentés au tableau 15.

Équation 9 $$F.C.L. = \frac{M_{i,t}}{M_0} = 2 \times \frac{C_{o,i}}{M_0} \times S \times \sqrt{\frac{D_{a,i} \times t}{\pi}} = 2 \times \frac{S}{V} \times \sqrt{\frac{D_{a,i} \times t}{\pi}}$$

	Graphite de Hanford					Graphite de G2		
Echantillon	HGW-25	HGW-90	DIW-25	DIW-50	DIW-90	H2-BA	H13-NS	H14-SN
Rapport S/V (cm)	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,48	0,48	0,48
Pente (%/s$^{-1/2}$)	$1{,}46.10^{-8}$	$1{,}23.10^{-5}$	$5{,}44.10^{-8}$	$8{,}93.10^{-8}$	$2{,}64.10^{-7}$	$3{,}53.10^{-6}$	$1{,}17.10^{-6}$	$1{,}37.10^{-6}$
D_a (m²/s)	$4{,}4.10^{-21}$	$3{,}1.10^{-19}$	$6{,}0.10^{-20}$	$1{,}6.10^{-19}$	$1{,}4.10^{-18}$	$2{,}3.10^{-16}$	$2{,}5.10^{-17}$	$3{,}4.10^{-17}$

Tableau 15 : Coefficients de diffusion apparents pour le relâchement du carbone 14 total en solution

Les valeurs calculées pour les échantillons de graphite de Hanford sont faibles : elles varient de 10^{-18} à 10^{-21} $m^2.s^{-1}$. L'influence de la température est notable : D_a augmente avec la température (dans des conditions de lixiviation similaire). Le coefficient de diffusion apparent est quatorze fois plus élevé dans l'eau déionisée que dans l'eau souterraine de Hanford à 25°C.

Les valeurs de D_a calculées pour les échantillons de G2 et varient de 10^{-16} à 10^{-17} $m^2.s^{-1}$: elles sont plus élevées que celles obtenues pour les échantillons de Hanford.

Les échantillons de Hanford, proviennent plus exactement du réacteur C. Ce réacteur est refroidi à l'eau légère [IAEA – 1521], mais le graphite n'est pas en contact avec l'eau. Le type de coke et les conditions d'utilisation du graphite (caloporteur, flux neutronique…) peuvent être des paramètres influençant cette différence de réactivité, mais par manque de données nous ne pouvons pas préciser lequel de ce/ces paramètres sont prépondérants.

II.2.2.2 Comportement du tritium

Relâchement en phase liquide

Échantillons de graphite de G2

Lors des études menées au PNL, seul le carbone 14 et le chlore 36 ont été suivis en phase liquide. Aucun résultat concernant le tritium n'est donc disponible.
En revanche, le CEA a analysé le tritium en solution, aussi bien lors des expériences sur les graphites de Hanford que de G2. Ces résultats sont présentés au tableau 16.

Ech.	Réf. éch.	Lixiviat	Masse (g)	Temp. °C	Volume lixiviat (mL)	Durée (j)	Activité initiale (Bq/g)	Fraction d'inventaire cumulée relâchée (%)
Hanford (CEA)	D1	Eau UP	631,39	23	3000	91	$8,85.10^5$	0,0009
	E2	Eau UP	636,24	23	3000	91	$6,36.10^5$	0,0014
	G3	Eau UP	642,62	23	3000	91	$5,00.10^5$	0,0018
G2 (CEA)	H2	Eau UP	641,5	23	3000	90	$3,82.10^5$	2,8
	H13	Eau UP	628	23	3000	90	$3,67.10^5$	0,035
	H14	Eau UP	643,6	23	3000	90	$3,45.10^5$	0,15

Tableau 16 : Fractions de tritium relâchées en phase liquide pour les échantillons de graphite de G2 [PICHO, 2008]

Les valeurs sont très dispersées, aussi bien selon la provenance des échantillons (Hanford ou G2), qu'entre d'échantillons provenant du même réacteur. Ainsi, pour les échantillons de G2, la fraction d'inventaire cumulée relâchée à 90 jours varie de 0,035 à 2,8 %, soit d'un facteur 80.
L'échantillon H2 provient du modérateur, les deux autres échantillons ont été prélevés au sein du modérateur : les échantillons issus du réflecteur montrent donc une plus grande réactivité que ceux issus du modérateur. La localisation de l'échantillon dans le réacteur joue un rôle sur le relâchement, puisque selon la fonction du graphite et son emplacement, celui-ci n'a pas connu les mêmes conditions d'irradiations, de température,...

Échantillons de graphite WAGR et BEPO [HANDY, 2006 ; MARSH, 2011]

Les échantillons de WAGR ne relâchent pas les mêmes quantités de tritium en solution selon leur forme (tableau 17) : l'échantillon WAGR relâche 0,0973 % de carbone 14 lorsqu'il est sous forme de bloc et 0,1543 % sous forme de poudre.
L'échantillon de BEPO relâche une fraction beaucoup plus élevée de tritium en solution : 2,3159 %, soit 15 fois plus que l'échantillon WAGR en poudre, à un temps de contact deux plus élevé.

Ech.	Forme Ech.	Lixiviat	Masse (g)	Volume lixiviat (mL)	Durée (j)	Activité initiale (Bq/g)	Fraction d'inventaire cumulée relâchée (%)
WAGR (Amec NNC)	Cylindre	$CaOH_2$, KOH, NaOH pH = 13	2,2002	250	213	$8,56.10^4$	0,0973%
	poudre	$CaOH_2$, KOH, NaOH pH = 13	2,2651	250	213	$7,79.10^4$	0,1543%
BEPO	Bloc	$CaOH_2$, KOH, NaOH pH = 13	58,6	300	431	$1,40.10^4$	2,3159%

Tableau 17: Fractions d'inventaires de tritium cumulées relâchées en phase liquide pour les échantillons WAGR et BEPO [HANDY, 2006 ; PICHO, 2008]

Relâchement en phase gaz

Le tritium en phase gaz n'a été mesuré que pour les expériences menées sur les graphites anglais. Ces expériences mettent en évidence la présence de trois espèces tritiées en phase gaz : HTO, HT et TOL. Le tableau 18 dresse un bilan des résultats des analyses du tritium en phase gaz. Lors des analyses de la phase des gaz des lixiviations sur les échantillons WAGR, la distinction entre HT et TOL n'a pas été réalisée.
Les proportions de tritium sous forme HTO et HT/TOL sont très variables (tableau 18). Les fractions d'inventaires relâchées en eau tritiée varient de 0,0014% à 250 jours pour l'échantillon WAGR jusqu'à 0,3891% à 431 jours pour l'échantillon BEPO. Les fractions de tritium HT/TOL varient de 0,0003% à 1,66% pour les échantillons WAGR.

Ech.	Forme éch.	Lixiviat	Masse (g)	Volume lixiviat (mL)	Durée (j)	Activité initiale (Bq/g)	Fraction de HTO (%)	Fraction de HT/TOL (%)
WAGR	poudre	$CaOH_2$, KOH, NaOH pH = 13	9	250	14	$4{,}0.10^5$	0,0017	0,0003
WAGR (Amec NNC)	Cylindre	$CaOH_2$, KOH, NaOH pH = 13	2,2002	250	213	$8{,}56.10^4$	0,0014	0,47
	poudre	$CaOH_2$, KOH, NaOH pH = 13	2,2651	250	213	$7{,}79.10^4$	< 0,01	1,66
BEPO (Serco)	Bloc	$CaOH_2$, KOH, NaOH pH = 13	58,6	300	431	$1{,}40.10^4$	0,3891	0,0040 (HT) 0,0026 (TOL)

Tableau 18 : Fractions d'inventaires de tritium cumulées relâchées en phase gaz pour les échantillons de graphite WAGR et BEPO [BASTO, 2006 ; HANDY, 2006 ; MARSH, 2011]

Lors de l'analyse de la phase gaz lors de l'essai de lixiviation de l'échantillon BEPO, le tritium sous forme HT et sous forme TOL a été différencié. Les fractions d'inventaires cumulées relâchées en fonction du temps sont présentées à la figure 21.

La fraction de HT atteint à 431 jours 0,0040% et celle de TOL 0,0026%. Il y a donc 40% de l'activité relâchée en tritium en phase gaz sous forme TOL et 60% sous forme HT.
Le rapport [MARSH, 2011] présente des incohérences au niveau des valeurs concernant les fractions relâchées en tritium en phase gaz (la courbe présentée dans le rapport indique des valeurs différentes de celles détaillées dans leur tableau bilan). Nous avons donc recalculé les fractions d'inventaire cumulées relâchées de la figure 21. Ces valeurs sont cohérentes avec leur tableau bilan.

Comme pour le relâchement du carbone 14 en phase gaz, les auteurs ont utilisé une fonction du premier ordre afin d'ajuster leurs résultats. Les valeurs portées sur la figure présentée dans leur rapport ne sont pas cohérentes avec celles qu'ils présentent dans leur tableau de

bilan. Nous avons donc recalculé toutes les valeurs de fractions relâchées, et ajusté, les paramètres *a* et *k* selon :

Équation 23 $$F(t) = f\left(1 - e^{-kt}\right)$$

Avec F : fraction totale relâchée cumulée jusqu'au temps t
f et k : paramètres ajustés

Les auteurs considèrent que f pourrait être la fraction de l'activité totale potentiellement relâchée en phase gaz. k est une constante de relâchement représentative de l'espèce de carbone 14. Les paramètres ainsi ajustés sont de :

Modèle HT : $f = 4{,}0.10^{-5}$, $k = 1{,}5.10^{-2}$ j^{-1}
Modèle TOL : $f = 2{,}5.10^{-5}$, $k = 1{,}6.10^{-2}$ j^{-1}

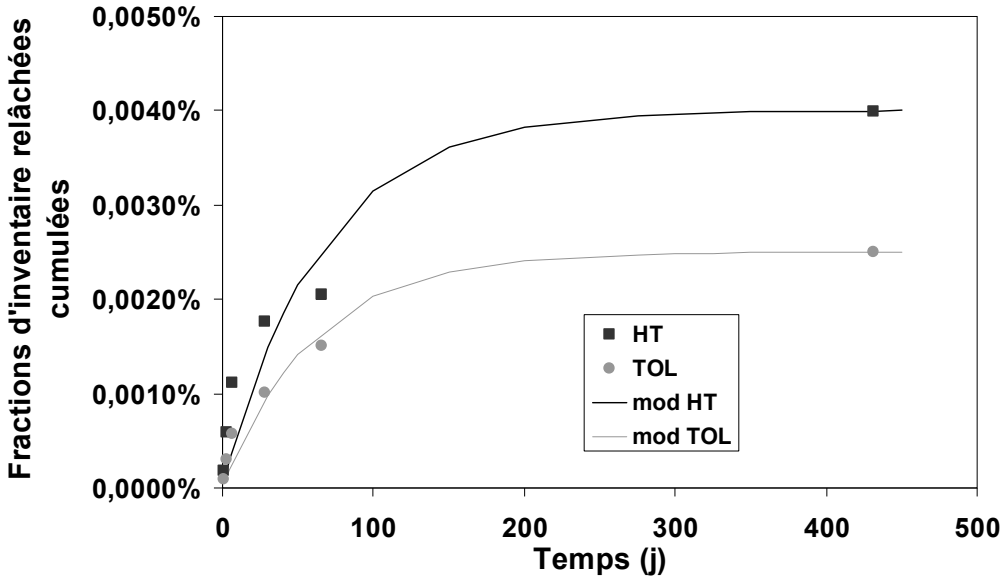


Figure 21 : Fractions d'inventaire cumulées relâchées en tritium dans la phase gaz (HT et TOL) pour l'échantillon BEPO

En conclusion, le tritium est présent aussi bien en phase liquide qu'en phase gaz. Le tritium est relâché majoritairement en phase liquide. En phase gaz , les deux principales formes du tritium sont HT et TOL. L'expérience menée sur BEPO, montre que la forme HT est deux fois plus relâchée que la forme TOL.
Aucun mécanisme de relâchement ou bien de formation n'est proposé pour les différentes formes de tritium.

II.2.3 Conclusion

Les études de lixiviation détaillées ci-dessus mettent en avant que le relâchement du carbone 14 et du tritium est faible, et cela aussi bien en phase liquide qu'en phase gaz. Les valeurs des fractions d'inventaire lixiviées sont variables.

En phase gaz, une seule étude a mis clairement en évidence la présence de carbone 14 en phase gaz [Marshall, 2011]. Lors de cette étude, il a été constaté que le carbone 14 existe sous forme oxydable : majoritairement sous forme de monoxyde de carbone et minoritairement sous forme organique. La ou les espèces organiques n'ont pas été identifiées.
Le tritium existe sous forme HTO et sous forme HT-TOL.

En phase liquide, la présence de carbone organique n'a pas été concluante, et aucune étude de spéciation n'a été réalisée.

Les différents radionucléides dans le graphite n'ont pas le même comportement à la lixiviation et les fractions relâchées sont variables selon les radioisotopes. Néanmoins, le rapport [EPRI, 2006] indique que l'ordre de relâchement s'établit comme suit :
$^{137}Cs > {}^{133}Ba > {}^{60}Co > {}^{3}H > {}^{14}C$.

Ces résultats nous aident donc à orienter nos essais. Tout d'abord, le relâchement est faible même après un an d'expérience. Il faut donc prévoir des expériences de longue durée.
La présence de plusieurs espèces, aussi bien en phase gaz qu'en phase liquide, a été démontrée. Il est donc nécessaire d'analyser ces deux phases au cours du temps, et d'utiliser des techniques analytiques spécifiques à la mesure différentes espèces, aussi bien tritiées que carbonées.

Chapitre 3 : Matériaux étudiés et méthodes expérimentales

Ce chapitre aborde les différents aspects des expériences de lixiviation réalisées dans notre étude. Dans un premier temps, les échantillons étudiés et leur caractéristiques principales sont présentés (origines, masse à disposition,...). Dans une deuxième partie, les conditions expérimentales sont détaillées. Une dernière partie est consacrée aux techniques analytiques.

III.1 Les échantillons de graphite

Les échantillons de graphites irradiés sont issus de deux réacteurs UNGG : Saint-Laurent-A2 (SLA2) et G2. Ces échantillons sont communs aux différentes études menées au sein du GT-R&D Graphite, et cela aussi bien sous leurs formes irradiée et vierge. Ce choix a été fait puisque les deux réacteurs présentent des caractéristiques différentes, aussi bien au niveau de la nature du graphite que des conditions opérationnelles (tableau 19).

Réacteur	G2	SLA2
Date de mise en service	Juin 1958	Juin 1971
Date d'arrêt	Février 1980	Mai 1992
Puissance thermique (MW)	260	1700
Pression de CO_2 (MPa)	1,5	28,5
Masse de graphite (tonnes)	1500	2400
Température du graphite pendant fonctionnement	140-380°C	240-470°C
Type de graphite	Special A	Lima
Densité du graphite	1,71	1,68

Tableau 19 : Principales caractéristiques des réacteurs G2 et SLA2

III.1.1 Les réacteurs G2 et SLA2

Graphite

Le graphite des empilements des modérateurs de ces deux réacteurs n'a pas été élaboré à partir des mêmes cokes : pour G2 il s'agit de coke Special A tandis que pour SLA2 du coke Lima purifié a été utilisé.

Pour G2, le modérateur est constitué d'un bloc de graphite ayant la forme d'un prisme horizontal de 9,05 m de long, de 9,40m de hauteur et de 9,53 m de largeur percé de 1200 canaux horizontaux. Un mur de graphite de 80 cm d'épaisseur sur la face arrière du bloc de graphite jouait le rôle de réflecteur. La masse totale de graphite de cet empilement représente 1300 tonnes.

L'empilement de graphite du réacteur UNGG de SLA2 a la forme d'un cylindre droit à axe vertical de 15,73 mètres de diamètre (13,43 mètres de modérateur entouré d'un réflecteur de 1,15 m d'épaisseur) et de 10,2 mètres de hauteur. La masse totale de graphite est de 2440 tonnes dont environ 1580 tonnes de modérateur et 860 tonnes de réflecteur.

Fonctionnement

Le réacteur G2 a divergé le 21 juillet 1958 et a été arrêté définitivement le 1er février 1980. Il était refroidi au CO_2, circulant horizontalement, à une pression de 15 bars (1,5MPa). La température du gaz d'entrée était de 140°C en sortie de 300 à 390°C suivant les zones (centre ou périphérie). Sa puissance thermique est de 255MW et sa puissance électrique nette en fonctionnement nominal de 38 MWe.

Quant au réacteur SLA2, il a été mis en service en août 1971 et arrêté définitivement le 25 mai 1992. L'enceinte de pression de ce réacteur est en béton précontraint, enceinte qui constitue également une protection biologique. Le caloporteur était du CO_2 qui circulait de haut en bas à une pression de 28,5 bars. La température d'entrée était de 240°C et celle de sortie de 470°C. Sa puissance thermique était de 1700 MW et sa puissance électrique nette en fonctionnement nominal de 515 MWe.

III.1.2 Les échantillons de graphite de G2 et SLA2

III.1.2.1 Réacteur SLA2

Le graphite de l'empilement de SLA2 vierge, c'est à dire avant irradiation, a une porosité totale de l'ordre de 26,2%, dont 21,1% de porosité ouverte et 5% de porosité fermée [GOSMA, 2010]. Sa densité est 1,69.

Échantillons

L'empilement est constitué de cellules hexagonales (puits) FxMy. Chaque cellule est composée d'une vingtaine de canaux (figures 22 et 23). Les échantillons provenant du réacteur SLA2 sont référencés selon l'endroit où ils ont été carottés dans le réacteur.

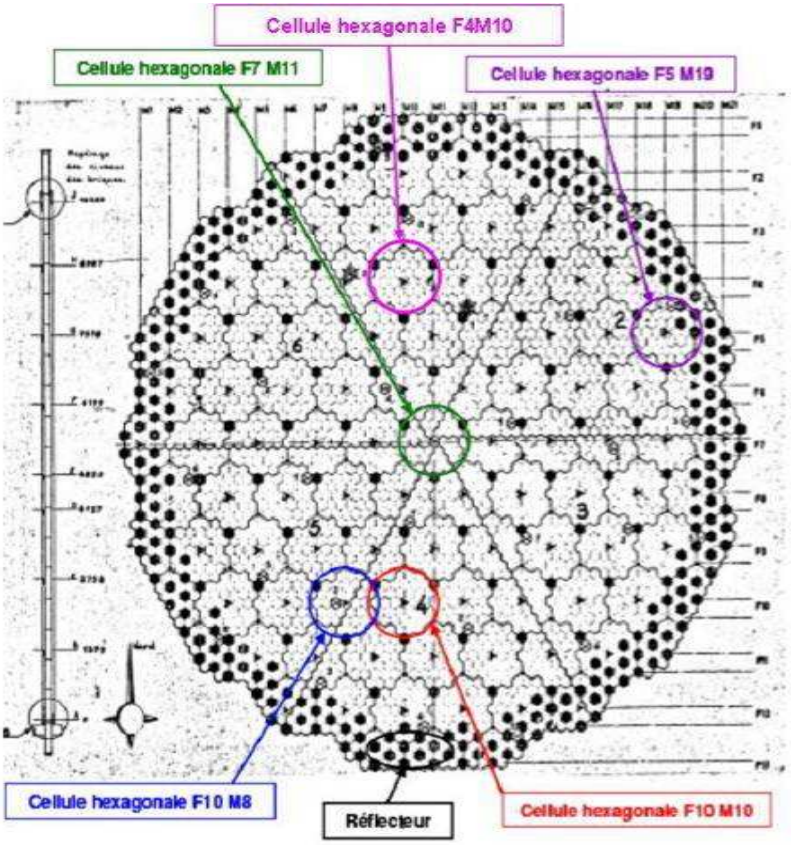


Figure 22 : Plan de l'empilement de SLA2

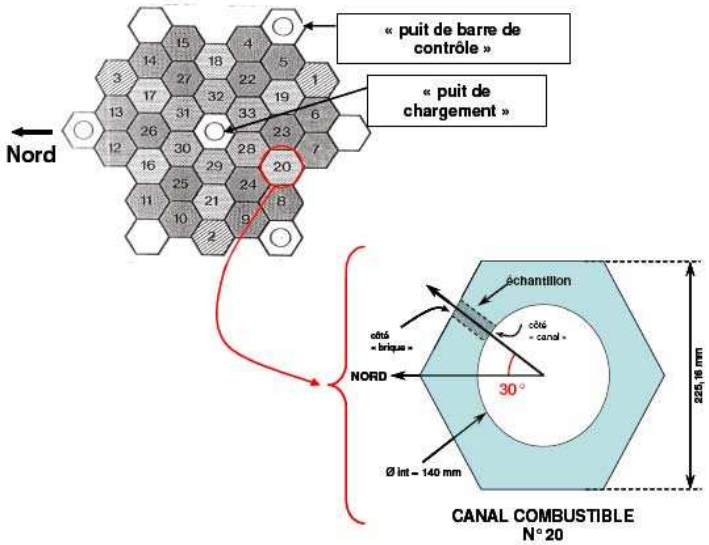


Figure 23 : Vue schématique d'une cellule hexagonale

Les échantillons utilisés sont issus de trois cellules hexagonales : F10M10-C20, F5M19-C19 et F4M10-C19.

- *F10M10*

La référence exacte de cet échantillon est F10M10-C20-3840 (noté F10M10) : il a été prélevé dans la cellule F10M10 plus exactement dans le canal 20 à une altimétrie de 3840 mm. Quatre fractions de poudres de granulométries variables étaient à notre disposition (tableau 20).

Référence	Granulométrie (mm)	Masse (g)
SLA2/F10M10-C20/3840	<180µm	1,18
	180<x<500µm	1,06
	500<x<1000	1,41
	>1000µm	5,16

Tableau 20 : Distribution granulométrique et masse d'échantillon

- *F10M10+F5M19*

Lors de la préparation des échantillons par le CEA, une erreur de flacon a entrainé le mélange de la fraction restante de l'échantillon F10M10-C20-3840 avec l'échantillon F5M19-C20-4480. Ce mélange est composé d'environ 17g de l'échantillon F5M19 et 5g de F10M10 (noté F10M10+F5M19). Il a été séparé selon la même distribution granulométrique que l'échantillon « pur »F10M10 (tableau 21).

Référence	Granulométrie (mm)	Masse (g)
SLA2/F5M19 +F10M10-C20/4480+3840	<180µm	3,76
	180<x<500µm	3,97
	500<x<1000	5,85
	>1000µm	8,39

Tableau 21 : Distribution granulométrique et masse d'échantillon

La difficulté de se procurer des échantillons (transport, radioprotection,...) nous a contraint a utilisé cet échantillon malgré le fait que celui soit un mélange de différentes fractions.

- *F4M10*

L'échantillon référencé F4M10-C19 (noté F4M10) est un mélange préparé à partir de poudre d'un même canal (C19) à différentes altimétries. Le détail du mélange est présenté dans le tableau 22.

Les échantillons ont été broyés sous presse et mélangés par le LECD (CEA). L'échantillon moyen après broyage, mélange/homogénéisation et prélèvement d'une aliquote pour les analyses initiales a été divisé en lots de 25 g environ. Cet échantillon moyen n'a pas été tamisé, la distribution granulométrique est donc large (50-2000µm environ). Un seul lot de 25 g a été attribué pour nos expériences. Les autres lots sont utilisés par le CEA.

Référence	Altimétrie	Angle	Masse (g)
SLA2-101	300	30	25,86
SLA2-107	3450	30	25,00
SLA2-112	5900	330	18,54
SLA2-115	7280	150	21,47
SLA2-118	8660	330	21,69

Tableau 22 : Description de l'échantillon moyen F4M10

III.1.2.2 Réacteur G2

Le graphite vierge de G2 est assez hétérogène : sa densité varie selon les échantillons analysés par le LARC (CEA) de 1,5 à 1,8. Il en est de même pour la porosité : la porosité ouverte a des valeurs comprises entre 22 et 30% et la porosité fermée entre 3 et 4% [COMTE, 2010]. Ces différences sont du à l'imprégnation du graphite.

Échantillons

De même que pour les échantillons de SLA2, l'échantillon de G2 est référencé selon l'emplacement où il a été prélevé dans le réacteur. Plusieurs échantillons ont été extraits par carottage radial vertical (figure 24). L'échantillon qui nous a été attribué est le G2-27. Il a été broyé, mais non tamisé : la granulométrie de l'échantillon moyen est assez grossière (50-2000µm environ) comme la figure 25 le montre.

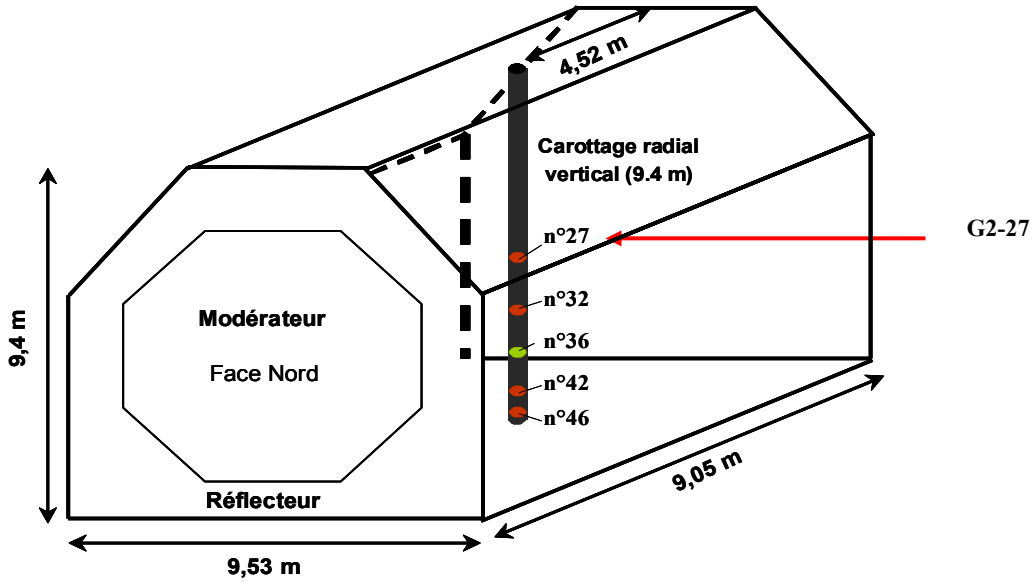


Figure 24 : Schéma de l'empilement de G2

Figure 25 : Échantillon G2-27 sous forme de poudre

III.1.2.3 Contenu radiologique

Le contenu radiologique de tous les échantillons étudiés est détaillé au tableau 23.

	Contenus radiologique (Bq/g)				
Échantillon	^{3}H	^{14}C	^{60}Co	^{133}Ba	^{137}Cs
SLA2-102	*1,82.10^{5}*	*6,21.10^{4}*			
SLA2-105	*1,3.10^{5}*	*6,0.10^{4}*			
SLA2-103-1	*1,82.10^{5}*	*6,21.10^{4}*	*3,3.10^{3}*	*2,6.10^{2}*	*43,4*
SLA2-103-2					
SLA2-107	*1,3.10^{5}*	*6,0.10^{4}*	*6,5.10^{3}*	*1,4.10^{2}*	*26,5*
SLA2-104	*1,82.10^{5}*	*6,21.10^{4}*	*3,2.10^{3}*	*2,6.10^{2}*	*15,9*
SLA2-15	*1,3.10^{5}*	(8,91±1,3).10^{4}	(61,0 ± 9,8).10^{2}	30,9 ± 4,9	27,3 ± 4,6
SLA2-25 (20/04/2011)	(11,6 ± 2,1).10^{4}	(52,6 ± 4,2).10^{3}	(10,8 ± 1,7).10^{3}	26,2 ± 4,2	25,8 ± 4,4
G2-50 (12/08/2011)	(35,2 ± 1,8).10^{3}	(43,6 ± 3,4).10^{3}	573,0 ± 57,3	23,6 ± 4,3	97,2 ± 19,4

Valeurs en italiques affectées d'une incertitude de 10% ; les valeurs des échantillons étudiés au laboratoire Subatech sont données à t = 08/08/2006

Tableau 23 : Contenu radiologique des échantillons utilisés lors de notre étude

III.2 Expériences de lixiviation : protocole et conditions expérimentales

Afin d'étudier le comportement et la spéciation des radionucléides du graphite relâchés en solution et en phase gaz en conditions de stockage, des expériences de lixiviation ont été mises en place. Le graphite irradié, sous forme de poudre, est mis au contact d'une solution alcaline, dans un réacteur fermé, sous agitation permanente. Les expériences ont été menées à deux températures : à température ambiante et à 50°C, et sur différentes masses de graphite. Le suivi du relâchement est alors réalisé à différentes échéances de temps, aussi bien en phase gazeuse qu'en phase liquide.
Dans cette partie, le protocole expérimental de mise au contact de la solution et du graphite ainsi que les différentes conditions de lixiviation sont présentés pour chacun des

échantillons étudiés. Deux expériences de lixiviation (sur les masses les plus élevées) ont été menées en collaboration avec le Laboratoire d'Analyses Radiochimiques et Chimiques (LARC) au CEA Cadarache.

III.2.1 Protocole de lixiviation

Les échantillons de graphite sont utilisés sans traitement préalable.

Une masse m d'échantillon est introduite dans des réacteurs en verre (description au paragraphe II.2.2), ainsi qu'un barreau aimanté, via un entonnoir.

La solution lixiviante est préparée à l'aide d'une ampoule Titrisol de NaOH (Merck) diluée dans de l'eau déionisée ultra-pure.

Un volume V de solution NaOH à 0,1mol.L^{-1} est ajouté toujours via l'entonnoir afin de récupérer la totalité du graphite déposé sur les contours.

Afin d'éviter la carbonatation de la solution lixiviante, avant fermeture du réacteur, le mélange est mis sous atmosphère inerte (N_2)[2]. Le système d'entrée/sortie du réacteur est protégé par l'ajout de septum en caoutchouc. Les réacteurs ainsi préparés sont installés sur une plaque d'agitation magnétique.

Les protocoles de prélèvement de la phase gaz et de la phase liquide sont détaillés au sein des paragraphes « analyse de la phase gaz » et « analyse de la phase liquide ».

III.2.2 Les réacteurs de lixiviation

Les réacteurs (Storage bottle with septum inlet with PTFE stopcock) utilisés pour ces expériences sont de marque Aldrich (figure 26).

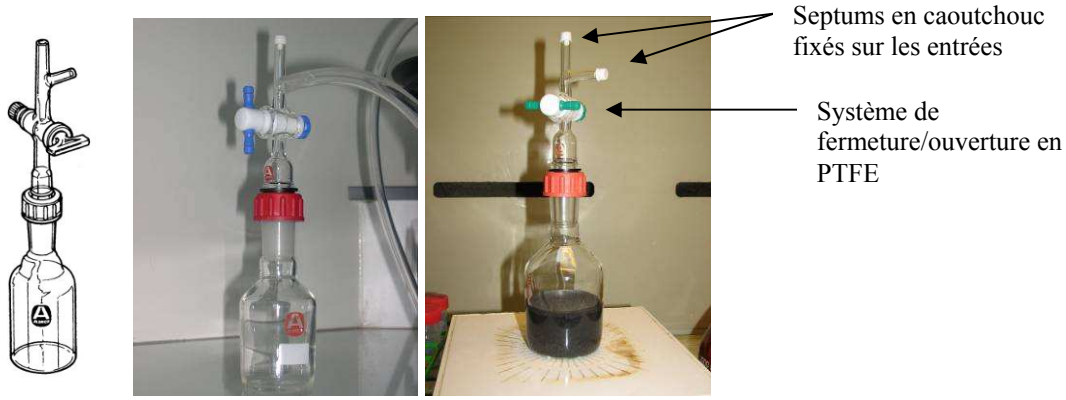


Figure 26 : Schéma et photographies d'un réacteur

Un réacteur est composé de deux parties : la partie basse, le contenant, avec un col rôdé ; la partie haute, dont la base s'insère à l'intérieur du col rôdé de la partie basse. La partie haute est utilisée comme système d'ouverture/fermeture, puisqu'elle est munie d'un robinet

[2] Les réacteurs, au laboratoire Subatech, sont préparés sous tente sous atmosphère inerte. Ceux préparés au LARC, sont mis sous atmosphère inerte après ajout de la solution.

étanche en PTFE, et de deux entrées en verre 8 mm de diamètre. Les deux parties s'assemblent par le col rôdé ; l'ensemble est verrouillé à l'aide d'un « bouchon » rouge, muni d'un joint, fixé sur la partie haute et qui se visse sur la partie basse.
Ce dispositif permet de confiner les gaz susceptibles d'être produits entre chaque analyse de la phase gaz. Les deux entrées du réacteur sont bouchées à l'aide de septum en caoutchouc Sigma Aldrich (precision® seal rubber septa for glass tubing).

III.2.3 Conditions de lixiviation

En considérant que l'eau porale d'un béton varie entre 12,4 et 13,6, nous avons choisi de travailler à un pH intermédiaire de 13. C'est d'ailleurs le pH utilisé dans les expériences menées par Serco. Les échantillons de graphites irradiés sont donc lixiviés dans une solution de soude (NaOH) à 0,1mol.L^{-1} (ampoule de soude Titrisol, Merck).
Tous les réacteurs préparés sont munis d'un barreau magnétique : les réacteurs sont sous agitation continue, afin d'accélérer le relâchement.
Les réacteurs ont été préparés sous atmosphère inerte (N_2) et restent sous cette même atmosphère durant toute la durée l'expérience.
Les expériences ont été conduites sur différentes masses de graphite et à deux températures. Afin de suivre le relâchement en phase gaz et en phase liquide, des séquences d'analyses différentes ont été utilisées selon les expériences (compromis entre suivi de la cinétique de relâchement dans la phase liquide, et concentration des gaz dans la phase gaz). Les différents paramètres sont présentés ci-après.

III.2.3.1 Lixiviation à température ambiante

Pour des raisons de disponibilité d'échantillons, deux séries différentes d'expériences ont été mises en place : la première série sur une faible masse d'échantillon (de 0,35 à 1,5 g), et la deuxième série sur des masses plus élevées (15, 25 et 50g).

Les deux premières expériences sur faibles masses ont été conduites avec deux fractions d'échantillons : F10M10-102 et F10M10+F5M19-105 : la fraction granulométrique de l'échantillon F10M10-102 est comprise entre 180µm et 500µm, et celle de F10M10+F5M19-105 est inférieure à 180µm. Les premières analyses ont débuté à des temps de contacts de 15 et 18 jours, puis environ tous les 40 jours jusqu'à 241 jours. A cette date, le graphite et le lixiviat ont été séparés. Le graphite, une fois lavé à l'eau, est remis au contact d'une solution fraiche de soude pendant 580 jours. La dernière analyse a eu lieu à un temps total de contact de 821 jours (580+241).

Pour trois autres expériences sur faibles masses, deux fractions d'échantillons ont été choisis : la fraction F10M10-103 et la F10M10+F5M19-107. Ce choix a été fait au vu de leur fraction granulométrique intermédiaire de 500 à 1000 µm. La température de lixiviation est de 22±2°C (soit la température ambiante). Pour ces trois expériences, le rapport volume de phase aqueuse/ volume phase gazeuse est 2/3.
Les premières analyses ont été réalisées à des temps de contacts courts, puis les amplitudes de temps entre chaque échéance d'analyses ont été espacées : cela permet de suivre la

cinétique de relâchement aux temps courts. La dernière analyse a été réalisée à 680 jours, soit près de 630 jours après l'analyse précédente, et cela afin de concentrer la phase gaz.

Pour mettre en place l'expérience SLA2-15, plusieurs fractions de l'échantillon F10M10+F5M19 ont été mélangées. Le tableau 24 détaille ce mélange. En effet, les masses disponibles par fraction n'étaient pas suffisantes pour utiliser une seule fraction. Le détail des quantités des fractions granulométriques n'est connu que pour cette expérience.

	Granulométrie	Masse (g)	2σ (g)
SLA2-15	<180µm	0,119	0,001
	180<x<500µm	2,603	0,001
	500<x<1000µm	5,010	0,001
	>1000µm	7,460	0,001
	Somme	15,192	0,002

Tableau 24 : Description des masses d'échantillons utilisées pour chaque fraction granulométrique pour l'expérience SLA2-15

Les expériences SLA2-25 et G2-50 ont été réalisées au LARC (CEA). Ces expériences ont été mises en place dans deux buts : premièrement afin d'augmenter encore la masse de graphite lixiviée, et deuxièmement étudier la différence de comportement de différents échantillons (les échantillons de SLA2 n'ont pas la même localisation dans le réacteur, et l'échantillon G2 provient d'un réacteur différent). A cette fin, le CEA (LARC) a mis à notre disposition 25 g de l'échantillon F4M10 et 50 g de l'échantillon G2-27.

III.2.3.2 Lixiviation à 50°C

Pour déterminer si la température a une influence sur le relâchement des radionucléides, la dernière expérience sur faible masse, SLA2-104, est réalisée à 50 °C. Pour cela, le réacteur est placé dans un bain d'huile de silicone (figure 27), et la température est contrôlée régulièrement à l'aide d'une sonde thermométrique à affichage digital précis au dixième. Le rapport V_{aq}/V_{gaz} a été modifié à 3/2, soit 75 mL de lixiviat dans un réacteur de volume total 125 mL.

Figure 27 : Vue du montage de lixiviation à T = 50 °C de SLA2-104

III.2.3.3 Bilan des conditions de lixiviation

Les différentes conditions de lixiviation pour chacune des expériences sont présentées au tableau 25.

Échantillon	Désignation	Masse (g)	T (°C)	Séquences d'analyses (j)	V lixiviat (mL)	V_{gaz} (mL)	V_{aq}/V_{gaz}
F10M10-102 180<x<500µm	SLA2-102	0,498 ± 0,001	22 ± 2	15, 51, 91, 133, 169, 241, 821	50	75	2/3
F10M10+F5M19-105 <180µm	SLA2-105	1,025 ± 0,001	22 ± 2	18, 51, 91, 133, 165, 241, 821	50	75	2/3
F10M10-103 500<x<1000µm	SLA2-103-1	0,350 ± 0,001	22 ± 2	3, 7, 10, 14, 28, 38, 51, 680	50	75	2/3
F10M10-103 500<x<1000µm	SLA2-103-2	0,356 ± 0,001	22 ± 2	4, 9, 15, 18, 30, 39, 51, 680	50	75	2/3
F10M10+F5M19-107 500<x<1000µm	SLA2-107	0,710 ± 0,001	22 ± 2	3, 7, 10, 14, 28, 38, 51, 680	50	75	2/3
F10M10-104 >1000µm	SLA2-104	1,513 ± 0,001	50 ± 2	56, 106, 438	75	50	3/2
F10M10+F5M19 180<x<2000	SLA2-15	15,192 ± 0,002	22 ± 2	1, 4, 8, 13, 27, 50, 95, 347, 512	50	75	2/3
F4M10* 50<x<2000	SLA2-25	24,97 ± 0,01	22 ± 2	4, 11, 21, 53, 90, 132, 179, 280	100	150	2/3
G2-27* 50<x<2000	G2-50	50,29 ± 0,01	22 ± 2	1, 5, 12, 21, 50, 90, 132, 180	200	300	2/3

* réalisée au LARC (CEA Cadarache)

Tableau 25 : Conditions des expériences de lixiviation

III.3 Techniques analytiques

Les expériences ont été menées dans deux laboratoires différents (Subatech et le LARC) et les analyses ont été faites des techniques analytiques semblables. Chaque technique d'analyse est détaillée.

III.3.1 Analyse de la phase gaz

La lixiviation de graphite en réacteur fermé permet le confinement de la phase gaz. Selon leur nature, les molécules n'ont pas la même solubilité dans le lixiviat. Nous nous sommes donc intéressés à la solubilité de certaines dans notre milieu (NaOH 0,1 $mol.L^{-1}$), ainsi qu'aux équilibres phase liquide-phase gaz. Cela permet d'établir une liste non exhaustive de composés pouvant se trouver au sein de notre phase gaz.

III.3.1.1 Transfert d'eau tritiée

L'eau tritiée peut se trouver sous forme liquide et gazeuse. Il est envisageable de calculer le relâchement de l'eau tritiée en phase gaz à partir de la pression de vapeur saturante de l'eau et de l'activité spécifique en tritium de la solution (simulation pour un milieu eau et non soude).

A partir de la loi des gaz parfaits, il est possible de déterminer la quantité d'eau en phase gaz :

Équation 24 $$PV = nRT$$

Où P : pression de vapeur saturante à 22 °C, Pa
V : volume de phase gaz, m^3
n : nombre de mol d'eau en phase gaz
R = 8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$
T : Température, K

Le coefficient de partage de l'eau entre la phase gaz et la phase aqueuse, C_p est défini par la relation suivante :

Équation 25 $$C_p = \frac{[H_2O]_g}{[H_2O]_l}$$

Où $[H_2O]_g$: concentration en eau dans la phase gaz, $mol.L^{-1}$
$[H_2O]_l$: concentration en eau dans la phase liquide, $mol.L^{-1}$

Dans nos conditions, et si la lixiviation est en milieu eau, le coefficient de partage pour l'eau est :

$$C_p = 1{,}94.10^{-5}$$

Lors du prélèvement de la phase gaz dans nos réacteurs, 15 L de gaz vecteur passe dans le réacteur. L'activité en tritium phase gaz peut être calculée à partir de la formule suivante :

Équation 26 $$A = A_V \times C_p \times V_{gaz}$$

Où A, activité en phase gaz, Bq
A_V, activité volumique dans le lixiviat, $Bq.L^{-1}$
V_{gaz}, volume de gaz vecteur, L

III.3.1.2 Transfert de gaz dissous

Dans les réacteurs fermés, utilisés pour ces expériences de lixiviation, un équilibre se produit entre la phase liquide et la phase gaz. Pour décrire la solubilité des gaz dans l'eau lors de cet équilibre, la loi de Henry est utilisée. Cette loi est définie par l'équation suivante :

Équation 27 $$k_H = {C_a}/{p_g}$$

Où k_H : constante de Henry, $mol.L^{-1}.atm^{-1}$
C_a : concentration en espèce a en phase liquide, $mol.L^{-1}$
P_g : pression partielle de l'espèce a en phase gaz, atm

Loi de Henry

La loi de Henry peut aussi se formuler sous forme d'un ratio, sans dimension, entre la concentration de l'espèce en phase liquide et la concentration de l'espèce en phase gaz en faisant intervenir la loi des gaz parfaits.

Équation 25 $$p_g = {n_g RT}/{V}$$

Si on introduit l'équation 25 dans la 28 on obtient :

Équation 28 $$k_H = {C_a V}/{n_g RT}$$

Donc

Équation 29 $${C_a}/{C_g} = k_H RT$$

Où C_g : concentration de l'espèce en phase gaz
R : constante des gaz parfaits, $L.atm.K^{-1}.mol^{-1}$

Les constantes de Henry sont en général définies pour la solubilité d'un gaz dans l'eau. La solubilité des gaz dans la soude n'étant pas accessible, les valeurs des constantes utilisées pour la suite des calculs sont celles du système gaz/eau à 25°C.

Transfert de dihydrogène (HT)

La constante de Henry à 25°C pour le dihydrogène est de $7{,}8.10^{-4}$mol.L^{-1}.atm^{-1} [R. Sander]. Le rapport des concentrations en dihydrogène entre la phase liquide et la phase gaz est alors de :

$$C_a / C_g = k_H RT = 0{,}019$$

Le dihydrogène se trouve donc majoritairement en phase gaz à l'équilibre.

Transfert de molécules carbonées

Dans le lixiviat, le carbone peut se trouver sous forme inorganique ou bien organique. Ces formes peuvent être produites par action de la lixiviation ou bien être relarguées par le graphite.
Il faut donc s'intéresser au passage en phase gaz de ces molécules. Quelques unes ont été choisies : le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone, le méthane, des petits acides comme l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propionique et l'acide oxalique.

Dioxyde de carbone

La constante de Henry pour le dioxyde de carbone à 25°C est de $3{,}5.10^{-2}$ mol.L^{-1}.atm^{-1} [SANDE, 1999]. Le rapport des concentrations en dioxyde de carbone entre la phase liquide et la phase gaz dans l'eau est alors :

$$C_a / C_g = k_H RT = 0{,}855$$

Le milieu de lixiviation est la soude à 0,1mol.L^{-1}. Les équations de dissociations en solution du dioxyde de carbone sont les suivantes :

$$H_2CO_3 \Leftrightarrow HCO_3^- + H^+ \qquad pK_1 = 6{,}35$$

$$HCO_3^- \Leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+ \qquad pK_2 = 10{,}33$$

Alors, d'après la loi de Hess :

$$H_2CO_3 \Leftrightarrow CO_3^{2-} + 2H^+ \qquad pK = pK_1 + pK_2$$

Le rapport entre les formes carbonates et dihydrogénocarbonates, dans une solution de soude à 0,1mol.L^{-1}, a une valeur de $4{,}8.10^{-10}$, et est calculée d'après :

$$\frac{[H_2CO_3]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} = 4{,}8.10^{-10}$$

Dans ces conditions, la forme majoritaire en solution est la forme carbonate : CO_3^{2-}.

Le rapport des concentrations entre la phase liquide et la phase gaz peut alors être calculée selon :

$$\frac{\left[CO_3^{2-}\right]}{\left[CO_2\right]} = \frac{0{,}855}{4{,}8.10^{-10}} = 1{,}78.10^9$$

Lors du prélèvement de la phase gaz, 15 L de gaz vecteur passe dans le réacteur. L'activité en $^{14}CO_2$ en phase gaz peut être calculée à partir de la formule suivante :

Équation 30 $$A = A_V \times C_p \times V_{gaz}$$

Où A, activité en phase gaz, Bq
A_V, activité volumique dans le lixiviat, $Bq.L^{-1}$
V_{gaz}, volume de gaz vecteur, 15L

Autre molécules carbonées

Selon les mêmes méthodes, les rapports entre la phase liquide et la phase sont calculés pour les petits acides organiques ainsi que le monoxyde de carbone et le méthane. Les résultats sont présentés dans le tableau 26.

Bilan

D'après les résultats précédents, des hypothèses sur la composition des gaz produit lors des expériences de lixiviation peuvent être faites. Le tableau 26 résume les différents résultats calculés ci-dessus. Pour un composé donné, lorsque la valeur du rapport de ces concentrations dans la phase liquide et la phase gaz est supérieure à 1, alors celui-ci est stable en solution. Sinon il sera majoritairement en phase gaz.
Il est donc possible de trouver dans cette phase gazeuse du tritium aussi bien sous forme HTO que HT mais aussi TOL (CH_3T, par exemple). Le ^{14}CO et le $^{14}CH_4$ peuvent eux aussi se trouver en phase gaz, contrairement aux petits acides organiques qui eux sont majoritairement sous formes ioniques (tableau 26). Le $^{14}CO_2$ est majoritairement sous forme $^{14}CO_3^{2-}$. Mais toutes les molécules, aussi bien carbonées ou tritiées, n'ont pas été prises en compte. Cette composition n'est donc pas exhaustive.

Il est donc nécessaire d'avoir un appareillage qui permet l'analyse de ces différents gaz. Le système choisi pour l'analyse de la phase gaz est le barboteur à carbone 14, HAG 7000.

Nom	Molécules	Espèces majoritaires en solution à pH=13	pKa	Constante de Henry à 25°C ($M.atm^{-1}$)	Rapport des concentrations phase liquide/phase gaz
Eau	H_2O				$5,15.10^4$ (25°C)
dihydrogène	H_2				0,019
méthane	CH_4	CH_4		$1,40.10^{-3}$	0,037
monoxyde de carbone	CO	CO		$9,90.10^{-4}$	0,024
dioxyde de carbone	CO_2	CO_3^{2-}	6,35 – 10,33	$3,50.10^{-2}$	$1,79.10^9$
acide formique	HCOOH	$HCOO^-$	3,75	$8,90.10^3$	$3,87.10^{14}$
acide acétique	CH_3COOH	CH_3COO^-	4,756	$5,50.10^3$	$2,36.10^{13}$
acide propionique	CH_3CH_2COOH	$CH_3CH_2COO^-$	4,87	$5,70.10^3$	$1,88.10^{13}$
acide oxalique	$C_2H_2O_4$	$C_2HO_4^-$	1,25 – 3,81	$7,00.10^6$	$1,49.10^{29}$
acide lactique	$C_3H_6O_3$	$C_3H_5O_3^-$	3,86	$7,00.10^7$	$2,36.10^{18}$

Tableau 26 : Rapport des concentrations phase liquide/ phase gaz pour quelques molécules [SANDE, 1999]

III.3.1.3 Le Barboteur HAG 7000 (SDEC) : principe et protocole d'utilisation

Ce système de prélèvement est principalement utilisé pour la surveillance des niveaux de concentration du carbone 14 atmosphérique sous forme gaz provenant des cheminées, des systèmes de ventilation, des hottes, des locaux ou dans l'environnement. Une photo ainsi qu'un schéma descriptif de l'appareil sont présentés à la figure 28.

Principe

Le prélèvement des gaz vers le barboteur, se fait à l'aide d'une pompe à air, située à la sortie du dispositif. Le tritium et carbone 14, présents dans la phase gaz prélevée, sont piégés respectivement sous forme de vapeur d'eau (HTO) et de dioxyde de carbone (CO_2) par barbotage dans une solution de soude dans les deux premiers pots de barbotage. Le ^{14}C et le ^3H sous leurs formes oxydables (par exemple HT/CO) sont oxydés dans un four (fonctionnant à 450°C) muni d'un catalyseur à base de platine sur alumine. Après conversion en CO_2 et H_2O les gaz sont piégés par le même principe dans les deux derniers pots de barbotage.
Afin d'optimiser l'échange gaz/liquide dans le pot de barbotage, le dispositif est muni de frittés qui divisent le gaz en fines bulles augmentant ainsi la surface d'échange. L'appareil est équipé d'un circuit froid qui permet de maintenir la solution de piégeage à une

température moyenne de 5°C (et d'éviter ainsi une perte de la solution échantillon par évaporation).
Ce dispositif permet donc de recueillir spécifiquement les différentes espèces tritiées et carbonées susceptibles d'être présentes dans la phase gaz de nos expériences.

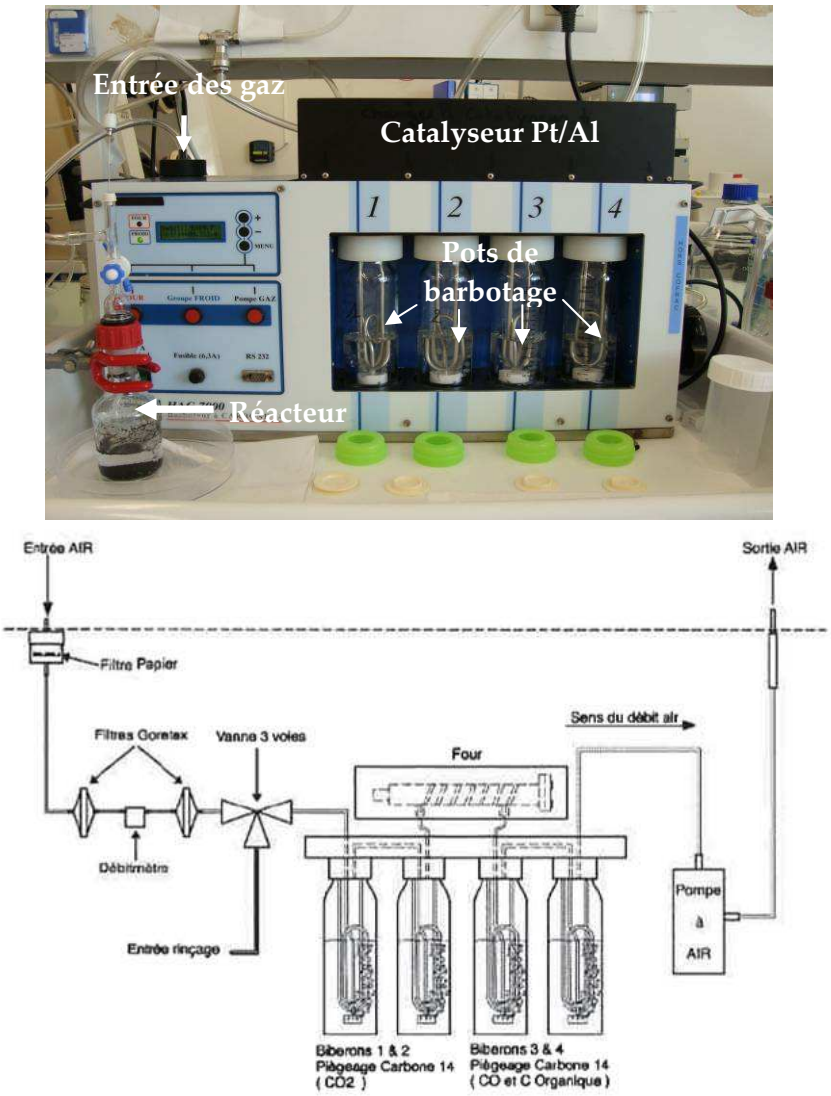


Figure 28 : Le barboteur HAG 7000 [SDEC]

Protocole de prélèvement de la phase gaz

Pour chaque prélèvement de la phase gaz, une analyse à blanc est réalisée. Cela permet de définir le bruit de fond apporté par l'appareillage, mais aussi de vérifier la non-contamination du circuit gaz de l'appareil.
La première étape est de placer les pots de barbotage contenant la solution de piégeage (volume de solution fixé à 130mL dans nos conditions).
La deuxième étape est d'allumer le groupe froid de l'appareil, et si nécessaire le four : lors des expériences SLA2-103-1 et SLA2-107, le four n'a pas été utilisé. Le groupe froid et le four se stabilisent en température au bout de 15 min environ.

Alors le réacteur de lixiviation, toujours sous agitation, est connecté à l'entrée du barboteur à l'aide de tubulure tygon. L'aiguille, connectée à l'arrivée de gaz vecteur, est introduite via le septum de l'entrée du haut du réacteur (figure 29).
Dans un premier temps, le robinet fermé, le gaz vecteur passe par la partie haute du réacteur, afin de régler le débit d'arrivée de gaz. La pompe est alors enclenchée : le débit doit être de 10 $L.h^{-1}$. Si ce n'est pas le cas, le réglage de l'arrivée de gaz vecteur doit être modifié.
Les paramètres (T° four, T° groupe froid et débit) étant réglés, l'affichage numérique de l'appareil, indiquant le volume de gaz passé et le temps d'analyse, est réinitialisé.

L'ouverture du robinet détermine le début du prélèvement de la phase gaz. L'aiguille en inox est alors plongée au fond du réacteur (dans le cas d'un blanc d'expérience, il s'agit d'un réacteur contenant de l'eau ultra-pure). Après une heure et demie de barbotage, l'aiguille est relevée, puis le robinet fermé. L'arrivée de gaz vecteur est coupée, et les pots de barbotage récupérés. Le système d'agitation est ensuite éteint, afin de laisser le graphite au sein du réacteur décanter, avant prélèvement de la phase liquide.

Figure 29 : Photos des connectiques utilisées entre le réacteur et le barboteur

III.3.1.4 Bilan des conditions d'analyses de phase gaz

Au cours de cette étude, différentes conditions expérimentales ont été réalisées. Pour les expériences SLA2-102 et SLA2-105 la phase gaz n'a pas été analysée. Les gaz vecteurs utilisés sont exempts de CO_2 afin d'éviter la carbonatation parasite du lixiviat et des solutions de piégeage.
Pour les expériences SLA2-103-1 et SLA2-107, le four n'a pas été utilisé. Le gaz vecteur alors utilisé est N_2.
Au laboratoire Subatech, les expériences ont été réalisées dans une salle non pourvue de rampe de gaz N_2 et O_2. Dans un premier temps, les expériences ont donc été réalisées à l'aide de bouteille de gaz N_2 (N_2-2, air liquide). Pour des raisons de sécurité (encombrement de la pièce), l'utilisation d'une bouteille séparée d'O_2, n'a pu être possible. Il a alors été décidé d'opter pour un mélange pur N_2/O_2 (80/20). Cette utilisation nous a contraints à une

étape supplémentaire de remise sous atmosphère inerte avant la remise sous agitation des réacteurs.
Au LARC, une rampe pour chacun des deux gaz était disponible. Pour conserver une atmosphère totalement inerte dans nos réacteurs, seul le gaz vecteur N2 a traversé les réacteurs. L'apport d'oxygène étant nécessaire à l'oxydation dans le four du dispositif HAG 7000, l'oxygène est ajouté au mélange N_2/« phase gaz prélevée », avant l'entrée d'air du barboteur. Les différents milieux de barbotage (soude 1M et Carbo-Sorb® E) sont détaillés en annexe (Annexe 1.4).
Les différentes conditions d'analyses de la phase gaz sont détaillées au tableau 27.

	Milieu de barbotage					
Expériences	**pot 1**	**pot 2**	**pot 3**	**pot 4**	**four**	**gaz vecteur**
SLA2-103-1 SLA2-107	soude 1M	soude 1M	soude 1M	soude 1M	non	N_2
SLA2-103-2	soude 1M	soude 1M	soude 1M	soude 1M	oui	O_2/N_2
SLA2-15	Carbo-Sorb E	soude 1M	soude 1M	soude 1M	oui	O_2/N_2
SLA2-25	soude 1M	soude 1M	soude 1M	soude 1M	oui	N_2 (O_2 ajouté avant entrée dans le barboteur)
SLA2-104	soude 1M	soude 1M	soude 1M	soude 1M	oui	O_2/N_2
G2-50	soude 1M	soude 1M	soude 1M	soude 1M	oui	N_2 (O_2 ajouté avant entrée dans le barboteur)

Tableau 27 : Conditions d'analyse de la phase gaz

III.3.2 Étude de la phase liquide

L'analyse de la phase liquide permet de suivre l'inventaire de l'activité de ^{14}C et de ^{3}H, ainsi que celui des émetteurs γ relâchés en solution (^{60}Co).

III.3.2.1 Protocole de prélèvement de la phase liquide

Une fois le prélèvement de la phase gaz réalisé, le réacteur fermé est mis au repos afin que le graphite en suspension dans le lixiviat décante. Les deux entrées sont bouchées à l'aide de septum. Une fois le graphite décanté, un volume V de lixiviat est prélevé : une seringue, de volume adéquat est munie d'une aiguille en inox (même modèle que celle utilisée pour le barbotage de gaz vecteur dans le réacteur). L'aiguille est alors introduite via le septum. Le robinet est alors ouvert, cela permet d'introduire l'aiguille dans la solution. Le bout de l'aiguille est placé au milieu de la solution décantée, pour éviter au maximum de prélever de fines particules de graphite. Une fois le volume prélevé, la solution est filtrée à l'aide d'un filtre seringue à 0,45 µm en acétate de cellulose (Whatman). Le même volume V de soude

NaOH 0,1M est ajouté de la même façon au sein du réacteur, afin de garder le volume total de solution lixiviante constant.
Le volume de lixiviat prélevé varie entre 5 et 20 mL selon les expériences de lixiviation (tableau 28).

Expériences	Faibles masses à Tamb	SLA2-104	SLA2-15	SLA2-25	G2-50
Volume de lixiviat prélevé (mL)	4	5	10	20	20

Tableau 28 : Volume de lixiviat prélevé selon les expériences de lixiviation

III.3.2.2 Mesure des émetteurs gamma

Les différents prélèvements ont été mesurés par spectrométrie gamma. Les comptages ont été réalisés sur des chaines de spectrométrie gamma (Germanium hyper pur, type P), en conservant la géométrie de mesure SG50 (flacon de 50mL). Le principe de cette méthode et les conditions d'analyses sont détaillées en annexe (Annexe 1.5)

III.3.2.3 Mesure du carbone 14 et du tritium

La présence de radionucléides émetteurs β/γ dans la solution, ne permet pas la mesure directe des émetteurs β purs des prélèvements par scintillation liquide (Annexe 1.7). Une étape est alors nécessaire pour séparer le tritium et le carbone 14. Cette séparation est réalisée par combustion de l'échantillon. Le tritium est alors oxydé sous forme d'eau tritiée et le carbone 14 sous forme de dioxyde de carbone [HOU, 2005]. L'appareil utilisé à ces fins est un Sample Oxidizer. Deux appareils différents ont été utilisés. Le premier est un modèle Packard, le sample oxidizer modèle 307 (Subatech), le deuxième un OX-500 (LARC) de chez Zinsser. Les modes de fonctionnement, basés sur le même principe, sont présentés en annexe (Annexe 1.6).

Grâce à cette technique, il est possible d'accéder à la quantité de carbone 14 organique et inorganique en solution. En effet l'analyse directe de la solution nous donne accès à la valeur du carbone 14 total. En analysant les mêmes solutions, après acidification et élimination du CO_2, nous avons accès à la quantité de carbone 14 organique. Par différence entre la quantité de carbone 14 total et du carbone 14 organique, la quantité de carbone 14 inorganique est calculée.
La quantité de tritium en solution, est mesurée avant et après acidification afin de vérifier que le tritium en solution se trouve sous forme HTO et/ou sous une autre forme.

III.3.2.4 Analyse du carbone organique total

COT-mètre

Pour comparer les tendances de relâchement du carbone stable et du carbone 14, des analyses par COT-mètre ont été réalisées. Les échantillons de lixiviats n'ayant pas été protégés de l'atmosphère, ils se sont carbonatés. Seul le carbone stable organique a pu être analysé.
Pour certaines solutions, les prélèvements faits sur les réacteurs à 25g (SLA2) et à 50g (G2) ont été analysées pour déterminer la quantité de carbone organique (LARC). Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'un COT-mètre Aurora 1030, OI Analytical.
Un volume de 4mL d'échantillon est acidifié avec 2 mL d'acide orthophosphorique à 5% puis oxydé par 1,5 mL une solution de persulfate de sodium ($Na_2S_2O_8$) à 100 $g.L^{-1}$.

Les quantités mesurées sont exprimées en fraction cumulée relâchée selon :

$$F_{\varphi liquide}(t) = \frac{m_{cumulée}(t)}{m_{graphite}} \times 100$$

Avec : $F_{\varphi liquide}$- Fraction cumulée relâchée

$m_{cumulée}$ la masse relâchée cumulée (g)
$m_{graphite}$ la masse de graphite lixiviée (g)

Chapitre 4 : Résultats

L'analyse de la phase gaz et de la phase liquide, à l'aide de nos dispositifs expérimentaux, nous permet de déterminer les taux de lixiviation, de définir les cinétiques de relâchement et enfin de caractériser les répartitions entre espèces organiques et inorganiques.
Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux pour chacun des radionucléides étudiés et aux discussions autour de leur interprétation.
La première partie concerne les différentes observations faites au cours des expériences. Dans une deuxième partie, les résultats obtenus pour le carbone 14 sont détaillés. La troisième partie est consacrée au tritium, et enfin la quatrième partie aux radionucléides émetteurs gamma.

IV.1 Observations générales lors des expériences de lixiviation

Les expériences de lixiviation sont conduites sous agitation permanente à l'aide d'un barreau aimanté. Au cours du temps, le lixiviat se trouble. Cette turbidité est causée par une diminution apparente, non mesurée, de la granulométrie du graphite lixivié. Les photos prises au cours du temps (figure 30) permettent d'avoir une meilleure visibilité de cette turbidité.

t = 1 j t = 5 j t = 150 j

Figure 30 : Évolution de la turbidité du lixiviat en fonction du temps

Pour prélever les aliquotes de lixiviat, l'agitation est arrêtée. Une pellicule de graphite se forme à la surface du lixiviat, alors que la majeure partie du graphite décante (figure 31). La fraction qui décante, occupe au cours du temps un volume plus élevé.

Figure 31 : Photos des deux "phases" de graphite après décantation

Au cours de la lixiviation, la hauteur de solution entre ces deux « phases » de graphite diminue. Le prélèvement de la phase liquide devient de plus en plus difficile.

A la fin de l'expérience SLA2-15, le graphite et le lixiviat ont été séparés. Lors de cette séparation, la partie surnageante de graphite a été séparée de la partie décantée. Ces différentes fractions de graphite, ainsi que le même graphite irradié non lixivié, ont été analysées par DRX, afin de déterminer l'influence de la lixiviation sur la structure du graphite (figure 32).

L'analyse est réalisée sur un diffractomètre Siemens (Brüker) D5000. La configuration adoptée, dans les deux cas, est une configuration θ - 2θ (Bragg-Brentano). L'élimination des raies autres que la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre est effectuée soit par un filtre en nickel. Le logiciel utilisé pour le traitement des données est EVA.

L'exploitation des diffractogrammes est réalisée par comparaison avec la fiche 00-056-0159 (graphite 2H) de la base de données de l'ICDD (International Center for Diffraction Data). Les paramètres de maille donnés dans la fiche sont : a = 2,46170 Å et c = 6,71060 Å. Il faut remarquer que les pics des diffractogrammes sont décalés par rapport à ceux indiqués par la fiche. En effet, le graphite nucléaire est différent du graphite pur.

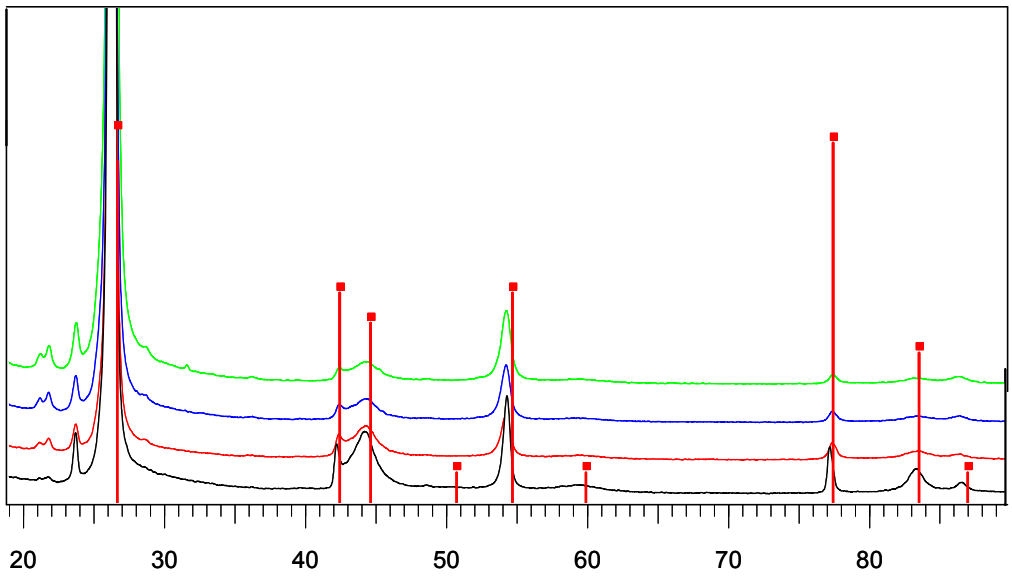


Figure 32 : Diffractogrammes : SLA2-inactif (noir), SLA2-15 avant lixiviation (rouge), SLA2-15 décanté (bleu) et SLA2-15 surnageant (vert) – Fiche 00-056-0159

En pratique, pour décrire les propriétés structurales du graphite, la taille des cristallites L_c (dimension dans la direction c) et L_a (dimension dans la direction a) sont utilisées comme paramètres. Ces paramètres peuvent être calculés à partir de la formule de Scherrer :

Équation 31 $$L_{hkl} = K\lambda/(\beta\cos\theta)$$

Avec K le facteur de forme (K=0,89 pour les raies *00l* et K=1,84 pour les raies *hk0* [BISCO, 1942]), λ la longueur d'onde de la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre (λ = 0,15406nm), β la largeur à mi-hauteur du pic et θ le demi-angle au sommet du pic de diffraction. L'élargissement des raies lié à l'optique de l'appareillage n'ayant pas été déterminé, cette formule donne accès à la taille des cristallites par valeur inférieure. L_a est calculée à partir de la raie 110 et L_c à partir de la raie 002.

	2θ degré	θ rad	FWMH degré	FWMH rad	(hkl)	d_{hkl} (nm)	L nm	2σ
SLA2-irradié	26,192	0,2286	0,442	0,0039	002	3,3998	36,5	4,5
	77,452	0,6759	0,562	0,0049	110	1,2313	74,1	8,1
SLA2-décanté	26,189	0,2285	0,437	0,0038	002	3,4005	36,9	4,6
	77,458	0,6760	0,496	0,0043	110	1,2312	83,9	10,3
SLA2 surnageant	26,221	0,2288	0,461	0,0040	002	3,3960	35,0	4,2
	77,8	0,6789	0,542	0,0047	110	1,2309	77,0	8,7

Tableau 29 : Caractéristiques des échantillons de graphite de SLA2

Les valeurs calculées des tailles de cristallites, présentées au tableau 29, sont identiques pour le graphite irradié avant et après lixiviation : la lixiviation semble ne pas avoir pas d'influence sur la structure interne du graphite.

IV.2 Carbone 14

Dans cette partie, les résultats concernant le comportement à la lixiviation du carbone 14 sont présentés : tout d'abord ceux concernant le carbone 14 dans la phase liquide, puis dans la phase gaz.

IV.2.1 Le carbone 14 en phase liquide

Le relâchement du carbone 14 a été suivi dans la phase liquide pour chaque expérience. Premièrement, les résultats concernant le carbone 14 total sont exposés. Deuxièmement, les résultats concernant les relâchements du carbone 14 organique et inorganique sont détaillés. Ces différentes valeurs de fractions d'inventaire cumulées relâchées sont comparées avec celles disponibles dans la bibliographie Enfin, les tendances de relâchement du carbone 14 total, organique et inorganique sont étudiées dans le but de déterminer les mécanismes intervenant dans le relâchement.

IV.2.1.1 Carbone 14 total

Le carbone 14 peut être présent en solution sous forme inorganique (carbonate) ou bien sous forme organique. Les premières analyses effectuées sur les lixiviats ont permis de quantifier le carbone 14 total, qui correspond au mélange des différentes formes sans distinction.

A -Lixiviation sur faibles masses de graphites (SLA2)

- Expériences à température ambiante

La figure 33 présente l'évolution des fractions cumulées lixiviées de carbone 14 total en solution en fonction du temps, pour les expériences SLA2-102, SLA2-105, SLA2-103-1, SLA2-103-2 et SLA2-107. Lors de l'analyse des prélèvements de ces expériences des problèmes matériels nous ont conduits à diluer les échantillons, afin de répéter les mesures. Ces conditions ne sont pas optimales et ont conduit à l'obtention de fortes incertitudes de mesures qui sont observées à la figure 33.

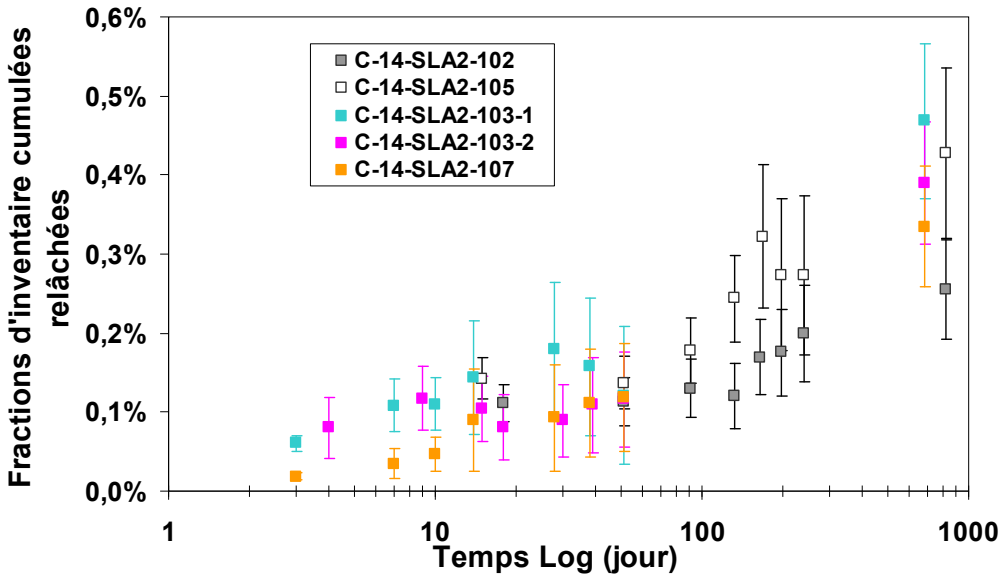


Figure 33 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 total en solution fonction du temps pour les échantillons SLA2-102, SLA2-105 SLA2-103-1, SLA2-103-2 et SLA2-107

Les expériences SLA2-102 et SLA2-105 ont été réalisées en deux étapes : premièrement les échantillons ont été lixiviés jusqu'à un temps de contact de 241 jours. A ce moment, le graphite a été séparé du lixiviat. Le graphite a ensuite été remis au contact d'une solution fraiche de soude, et a été lixivié pendant 580 jours. Lors de la première étape, la fraction d'inventaire cumulée relâchée augmente au cours du temps jusqu'à être stabilisée. A 241 jours, les fractions d'inventaire lixiviées sont de 0,20 ± 0,06 % pour SLA2-102 et 0,27 ± 0,10 % pour SLA2-105. La dernière analyse, après remise en solution, montre que le carbone 14 a de nouveau été relâché en solution. Le relâchement total à 821 jours est de 0,26 ± 0,06 % pour SLA2-102 et 0,43 ± 0,11 % pour SLA2-105.

Les fractions d'inventaire de carbone 14 cumulées relâchées pour les expériences SLA2-103 et SLA2-107 semblent stables sur les soixante premiers jours, puis une augmentation est observée à 680 jours. Le relâchement de carbone 14 en solution est donc faible à des temps de contact courts.

La forte amplitude entre les deux derniers points ne permet pas de statuer sur le relâchement à des temps de contact entre 60 et 680 jours. Cette amplitude de temps est du à notre volonté de concentrer les gaz au sein de nos réacteurs.
Les fractions d'inventaire cumulées relâchées après 680 jours pour les deux échantillons SLA2-103 sont de 101 ± 19 Bq (103-1) et 86 ± 15 Bq (103-2), soit de 0,47 ± 0,10 % et 0,39 ± 0,08 %.
Les valeurs obtenues pour l'échantillon 107 sont de 142 ± 15 Bq soit 0,34 ± 0,08 % à 680 jours. On peut remarquer que ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour l'échantillon 103. Ces deux échantillons se comportent donc de la même façon au niveau du relâchement du carbone 14 totale en solution.

- Expérience à 50°C

Le suivi des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 est présenté à la figure 34. Seulement trois mesures du carbone 14 total en solution ont été effectuées, cela ne permet pas de caractériser l'évolution du relâchement. A 438 jours le relâchement du carbone 14 atteint 359 ± 29 Bq soit 0,50 ± 0,07 % de l'inventaire.

Si l'on compare les fractions d'inventaire des expériences sur faibles masses, à température ambiante et à 50 °C, on remarque que les valeurs sont du même ordre de grandeur, avec une moyenne de 0,4 %. L'effet de la température n'est donc pas marqué.

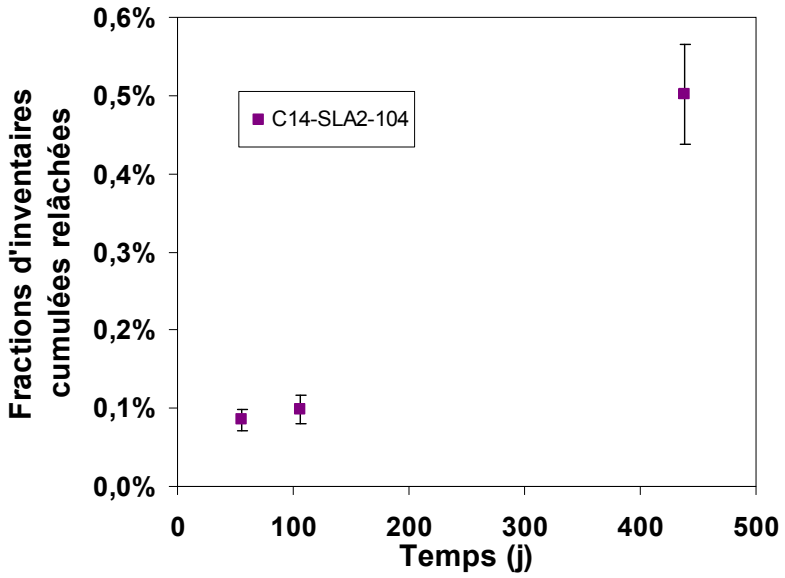


Figure 34 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 total en solution en fonction du temps à T = 50 °C (SLA2-104)

B-Lixiviation sur masses élevées de graphites (SLA2 et G2)

- Échantillons de SLA2

La figures 35 présente le suivi de la fraction d'inventaire en carbone 14 en solution au cours du temps pour les échantillons SLA2-15 et SLA2-25.

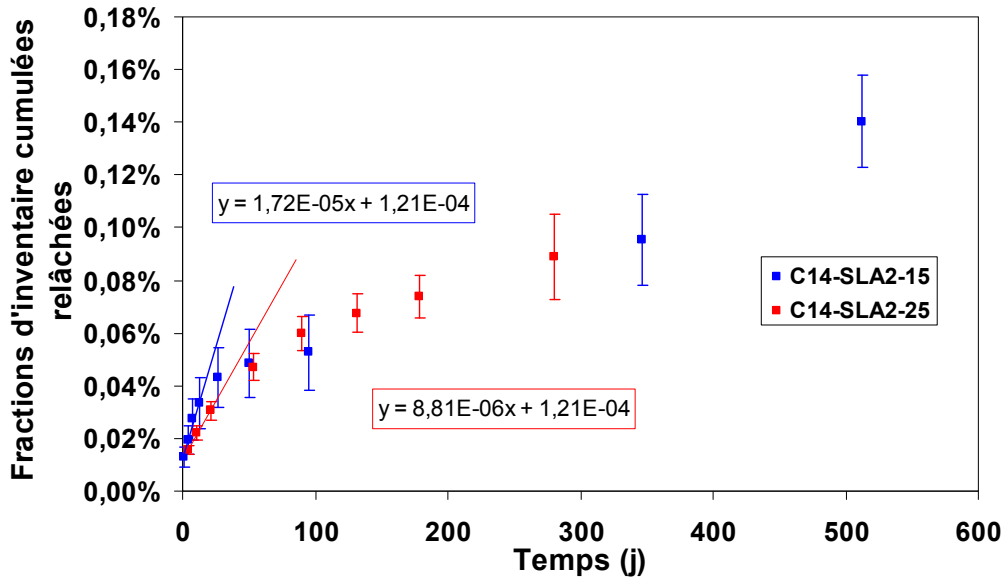


Figure 35 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 en phase liquide en fonction du temps, pour SLA2-15 et SLA2-25

Les deux échantillons ont le même comportement avec un relâchement total faible, inférieur à 0,2%, et en deux étapes.
La première étape s'établit jusqu'à t < 21 jours. A ce temps, les quantités cumulées relâchées en solution sont de 582 ± 142 Bq et 400 ± 21 Bq, respectivement pour SLA2-15 et SLA2-25, et correspondent à une fraction d'inventaire de 0,033 ± 0,010 % et 0,030 ± 0,003%.
Les vitesses de relâchement calculées sont de $1{,}72.10^{-3}$ %/j pour SLA2-15 et de $8{,}8.10^{-4}$ %/j pour SLA2-25.

Après 21 jours, lors de la deuxième étape, le relâchement diminue. Les quantités cumulées relâchées finales sont de 1898 ± 139 Bq, soit 0,140 ± 0,018 % pour SLA2-15 à 512 jours et de 1169 ± 189 Bq soit 0,089 ± 0,016% pour SLA2-25 à 280 jours.
Les vitesses de relâchement résiduelles associées, calculées à partir des cinq derniers points expérimentaux, sont de $1{,}93.10^{-4}$%/j (SLA2-15) et de $1{,}74.10^{-4}$%/j (SLA2-25).
Les prochaines mesures de carbone 14 en solution pour l'expérience SLA2-25 permettront de mieux estimer la vitesse de relâchement à long terme. Les vitesses initiales sont plus de 5 fois supérieures aux vitesses résiduelles et ce pour les deux expériences.

- Échantillon de G2

La figure 36 présente le suivi de la fraction d'inventaire cumulée relâchée de carbone 14 total en solution au cours du temps pour l'expérience G2-50.

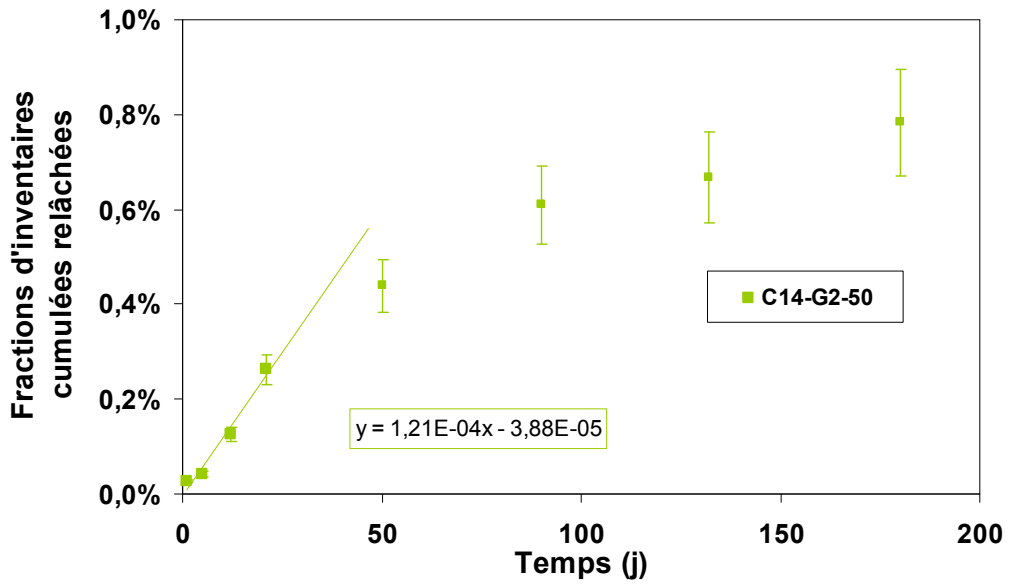


Figure 36 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 en phase liquide en fonction du temps, pour G2-50

La cinétique de relâchement du carbone 14 en solution lors de l'expérience G2-50 est comparable à celle des expériences SLA2-15 et SLA2-25. Elle est rapide sur les 21 premiers jours, puis diminue.

La première phase de relâchement est linéaire. A t = 21 jours la quantité de carbone 14 total cumulée en solution est de 5752 ± 487 Bq, soit une fraction d'inventaire de 0,26 ± 0,03 %. La vitesse de relâchement correspondant à cette première phase s'élève à $1{,}2.10^{-2}$ %/j.
A 180 jours de contact, l'activité cumulée en solution atteint 17185 ± 2037 Bq, soit 0,78 ± 0,11 % de la fraction d'inventaire. La vitesse de relâchement (calculée à partir des quatre derniers points) sur cette période est de $2{,}5.10^{-3}$ %/j.

- Comparaison des résultats des expériences sur masses élevées de graphite

Les quantités cumulées relâchées de carbone 14 en solution, lors des expériences SLA2-15, SLA2-25 et G2-50 sont inférieures à 0,1%. Il faut noter que le carbone 14 issus de l'échantillon de G2 semble plus sensible à la lixiviation. En effet, lors de l'expérience G2-50, au moins quatre fois plus de carbone 14 a été relâché en solution, par rapport aux expériences menées sur les échantillons de SLA2.

Le relâchement, au cours des trois expériences, peut être séparé en deux étapes : une étape rapide aux temps courts, et une étape avec une cinétique plus faible à plus long terme. La vitesse de relâchement calculée lors de la première étape est près de cinq fois plus élevée que celle de la deuxième étape, et cela lors de chaque expérience.
Les vitesses de relâchement du carbone 14 en solution calculées pour l'expérience G2-50 sont au moins 5 fois supérieures à celles calculées lors des expériences pour SLA2. Cela appuie le fait que le carbone 14 de l'échantillon de G2 est plus sensible à la lixiviation que ceux de SLA2.

C-Bilan du relâchement du carbone 14 total en solution

Le tableau 30 dresse un bilan des différentes valeurs concernant le relâchement du carbone 14 totale en solution

Expériences	Temps (j)	Activité cumulée relâchée (Bq)	Fraction d'inventaire cumulée relâchée (%)	Vitesse de relâchement (%/j)
SLA2-102	821	90 ± 14	0,26 ± 0,06	*2,5.10^{-4}*
SLA2-105	821	250 ± 49	0,43 ± 0,11	*1,2.10^{-4}*
SLA2-103-1	680	102 ± 19	0,47 ± 0,10	*4,9.10^{-4}*
SLA2-103-2	680	86 ± 15	0,39 ± 0,08	*4,5.10^{-4}*
SLA2-107	680	143 ± 29	0,34 ± 0,08	*3,6.10^{-4}*
SLA2-104	438	359 ± 29	0,50 ± 0,07	

Expériences	Phase 1				Phase 2			
	Temps (j)	A (Bq)	F (%)	V (%/j)	Temps (j)	A (Bq)	F (%)	V (%/j)
SLA2-15	13	582 ± 142	0,033 ± 0,010	1,7.10^{-3}	512	1898 ± 139	0,14 ± 0,02	1,9.10^{-4}
SLA2-25	21	400 ± 21	0,030 ± 0,003	8,8.10^{-4}	280	1169 ± 189	0,09 ± 0,02	1,7.10^{-4}
G2-50	21	5752 ± 487	0,26 ± 0,03	1,2.10^{-2}	180	17185 ± 2037	0,78± 0,11	2,5.10^{-3}

Valeur en italique : estimation sur les quatre derniers points

Tableau 30 : Valeurs finales du relâchement et de la vitesse de relâchement du carbone 14 en phase liquide pour toutes les expériences

- Quantités relâchées

Il faut noter que le relâchement en solution du carbone 14 est faible, même après des temps de lixiviation supérieurs à un an.
Lors des expériences sur faibles masses, les fractions d'inventaire relâchées sont du même ordre de grandeur, avec une moyenne de 0,4% après 680 jours de lixiviation. Les fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14, pour les expériences conduites sur les échantillons de SLA2, semblent légèrement plus élevées lorsque la masse d'échantillon lixiviée est la plus faible, mais les temps de lixiviation sont plus longs.

Les valeurs à 680 jours peuvent être estimées à l'aide des vitesses de relâchement, en considérant que celle-ci ne varie pas jusqu'à 680 jours, selon l'équation 33.

Équation 32 $$F_{\%}(t_2) = F_{\%}(t_1) + (t_2 - t_1) \times V$$

Avec : $F_{\%}(t)$: Fraction d'inventaire cumulée relâchée au temps t
V : vitesse de relâchement calculée (%/j)

Les valeurs estimées sont alors de 0,17 % pour SLA2-15, de 0,16 % pour SLA2-25 et de 2 % pour G2-50 : le carbone 14 de l'échantillon de G2 semble donc plus sensible à la lixiviation.

Dans la littérature, les valeurs de fractions relâchées maximales correspondent à des temps de contact variables : 56, 90, 213 et 431 jours. Ces valeurs sont elles aussi faibles (<1 %) et sont dans l'ensemble cohérentes avec nos valeurs.
Attention, ces comparaisons ne prennent pas en compte les différences de graphite. En effet tous ces échantillons n'ont pas été fabriqués selon les mêmes procédés et n'ont pas connu les mêmes conditions en réacteur (par exemple le graphite BEPO a été utilisé dans un réacteur refroidi à l'air).

- Tendances et mécanismes de relâchement

Dans un premier temps, les résultats obtenus sont confrontés à une approche de relâchement en plusieurs étapes, puis dans un deuxième temps, ils le seront à une approche de relâchement par un mécanisme de diffusion du carbone 14.

Relâchement par étapes linéaires

Aucune tendance de relâchement ne peut être clairement définie à partir des résultats obtenus lors des expériences menées sur les faibles masses de graphite.
Cependant, lors des expériences sur masses élevées, une tendance en deux étapes est mise en évidence. Une première étape avec un relâchement du carbone 14 rapide, puis une deuxième où la cinétique de relâchement est plus faible.
Ces résultats semblent donc indiquer la présence de deux fractions de carbone 14 : une fraction labile, qui est relâchée plus rapidement, et une fraction moins labile. L'origine du carbone 14 dans le graphite irradié pourrait être le paramètre définissant le caractère plus ou moins mobile du carbone 14.
Il est possible que la partie labile de carbone 14 correspondent au carbone 14 le moins lié à la matrice, et donc peut-être issus de l'azote ; quant à la fraction moins labile, il se peut qu'il s'agisse du carbone 14 produit à partir du carbone 13, intrinsèque à la matrice graphite.

Relâchement par mécanisme de diffusion

Nos expériences sont menées sur des poudres, et non sur des blocs. Nos conditions ne sont donc pas optimales pour étudier des phénomènes de diffusion. Néanmoins, nous nous y sommes intéressés.

Les courbes des fractions d'inventaires, des différents essais de lixiviation, ont été tracées en fonction de la racine du temps. Pour chaque série de données, les courbes de régression linéaires ont été calculées et tracées.

Les figures 37 et 38 présentent l'évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 en solution pour les expériences menées sur faibles masses de graphite, respectivement à température ambiante et à 50 °C.

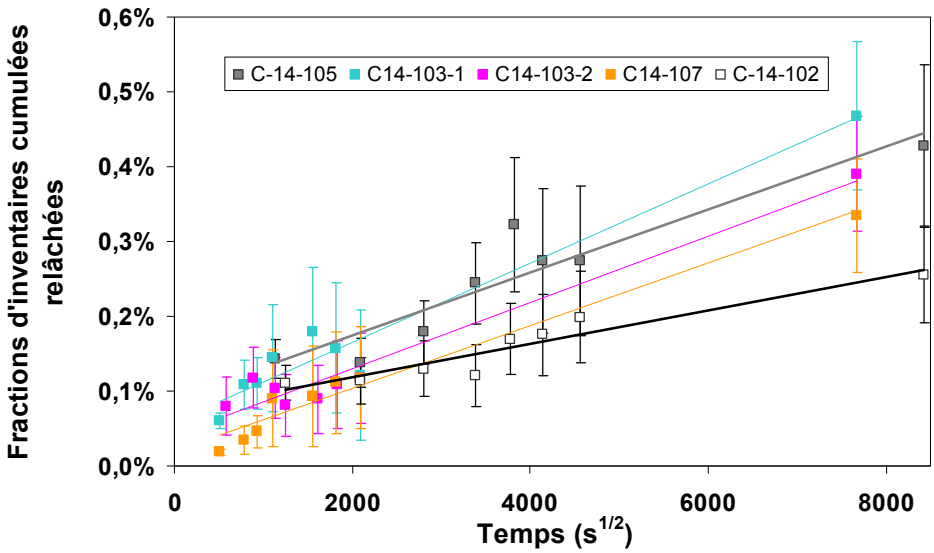


Figure 37 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 total en fonction de la racine carrée du temps pour les expériences SLA2-102, SLA2-105, SLA2-103-1, SLA2-103-2, SLA2-107

Les séries de données obtenues lors des expériences sur les échantillons de SLA2, sur des faibles masses à température ambiante (figure 37) ont une tendance linéaire en fonction de la racine carrée du temps. Néanmoins, aucune conclusion ne peut être établie : les incertitudes de mesures sont trop élevées et il manque des points entre les deux dernières échéances.

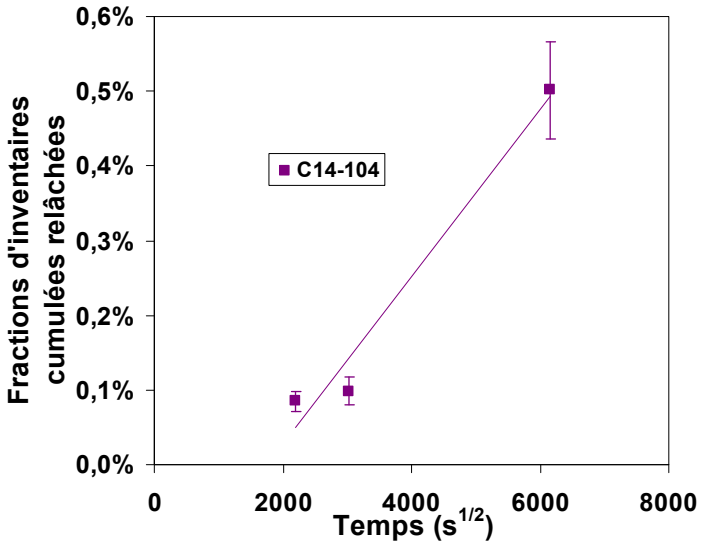


Figure 38 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 total fonction de la racine carrée du temps pour l'expérience SLA2-104

Les résultats obtenus à 50°C, ne suivent pas une loi linéaire en fonction de la racine du temps (figure 38).

Les fractions d'inventaire cumulées relâchées, des expériences sur masses élevées, sont tracées en fonction de la racine carrée du temps aux figures 39 (SLA2-15 et SLA2-25) et 40 (G2-50).

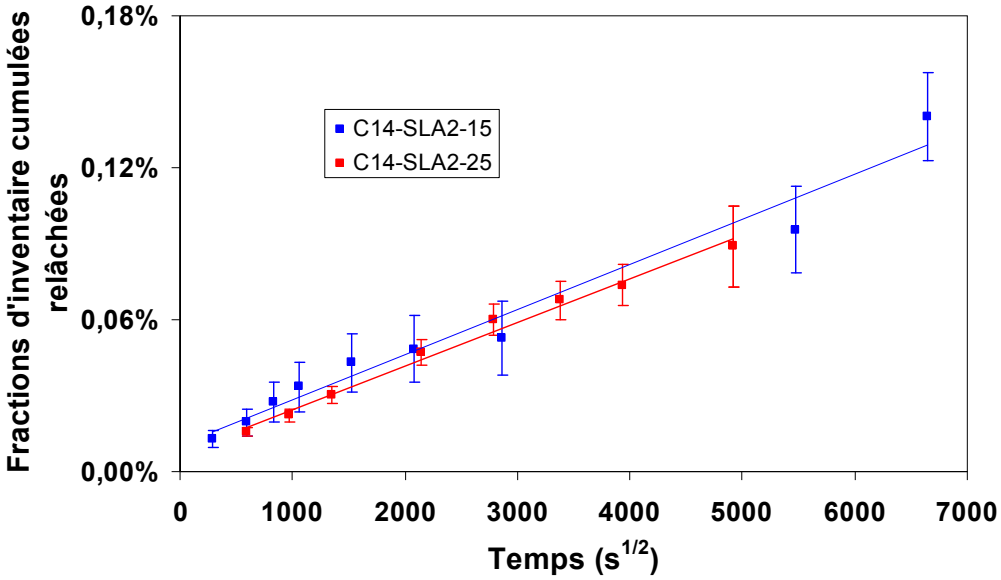


Figure 39: Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 en solution en fonction de la racine carrée du temps pour les expériences SLA-15 et SLA2-25

Les résultats des tests de lixiviation SLA2-15 et SLA2-25 sont linéaires en fonction de la racine du temps et tout au long des expériences.

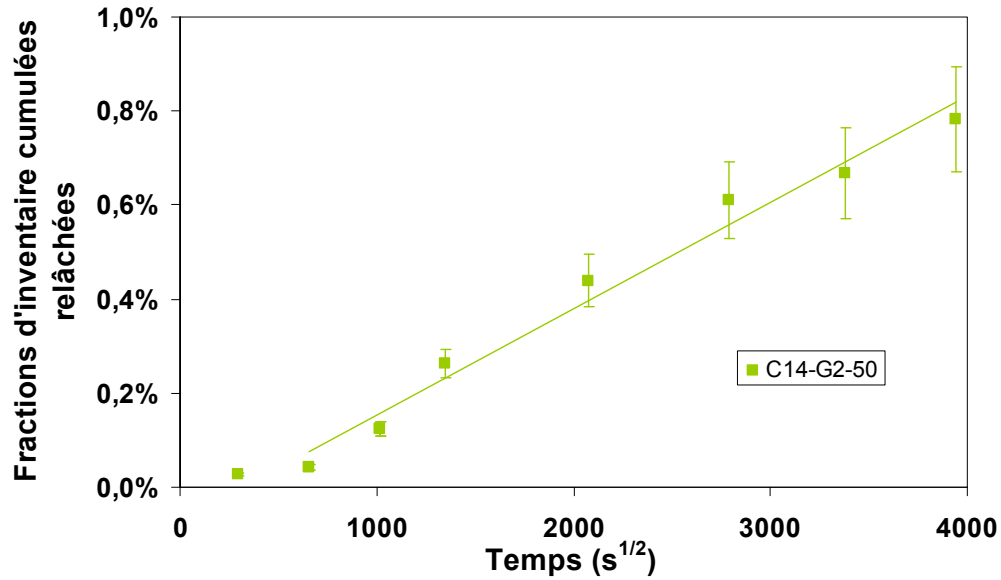


Figure 40 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 en solution en fonction de la racine carrée du temps pour l'expérience G-50

Les résultats, obtenus lors de l'expérience G2-50, sont linéaire en fonction de la racine carrée du temps à partir de t = 5 jours.

Les résultats indiquent donc qu'un mécanisme de diffusion semble intervenir lors relâchement du carbone 14 en solution pour toutes les expériences. Il est donc possible de calculer un coefficient de diffusion apparent.
Nos échantillons sont sous forme de poudre, avec un intervalle granulométrique connu. De par leur radioactivité, aucune mesure de surface spécifique n'a pu être réalisée. Or il est nécessaire de connaitre le rapport S/V pour calculer les coefficients de diffusion apparents. A ces fins il a été choisi de faire l'hypothèse que les grains de graphite au sein de nos poudres sont sphériques et constitués de *n* sphères : dans ce cas une surface et un volume peuvent être estimés, et cela pour différentes granulométries.
La granulométrie de nos échantillons est variable. Nous avons donc considéré que notre échantillon est un ensemble de n sphères identiques : un coefficient est calculé pour un mélange avec la granulométrie la plus faible et un coefficient pour la plus élevée. Deux coefficients de diffusion apparents sont donc calculés, à partir de l'équation 9 (rappelée ci-dessous), pour chaque échantillon (tableau 31) : on obtient alors un intervalle dans lequel est contenu le coefficient moyen de diffusion apparent.

Équation 9 $$F = 2 \times \frac{S}{V} \times \sqrt{\frac{D_a \times t}{\pi}}$$

	SLA2-15		SLA2-25		G2-50	
Granulométrie (µm)	180	2000	50	2000	50	2000
Pente (Fraction.$s^{-1/2}$)	$1{,}8.10^{-7} \pm 0{,}1.10^{-7}$		$1{,}7.10^{-7} \pm 0{,}1.10^{-7}$		$2{,}3.10^{-6} \pm 0{,}1.10^{-6}$	
Ordonnée à l'origine	$1{,}0.10^{-4} \pm 0{,}4.10^{-4}$		$7{,}5.10^{-5} \pm 2{,}1.10^{-5}$		$-7{,}3.10^{-4} \pm 3{,}5.10^{-4}$	
V_e/S_e (m)	$3{,}1.10^{-12}$	$4{,}2.10^{-9}$	$6{,}5.10^{-14}$	$4{,}2.10^{-9}$	$6{,}5.10^{-14}$	$4{,}2.10^{-9}$
Da ($m^2.s^{-1}$)	**$2{,}2.10^{-23}$**	**$2{,}8.10^{-21}$**	**$1{,}6.10^{-24}$**	**$2{,}6.10^{-21}$**	**$2{,}8.10^{-22}$**	**$4{,}5.10^{-19}$**

Tableau 31 : Intervalle des coefficients de diffusion apparents pour les expériences SLA2-103-1, SLA2-103-2, SLA2-107, SLA2-15, SLA2-25 et G2-50

Les valeurs de coefficients moyens de diffusion apparents sont donc comprises dans les intervalles calculés. Les valeurs calculées sont faibles et sont cohérentes avec les valeurs que nous avons calculées pour les échantillons de Hanford : les D_a varient de l'ordre de 10^{-23} à 10^{-19} $m^2.s^{-1}$.
Cela traduit une diffusion très lente, cohérente avec les faibles fractions de carbone 14 relâchées en solutions. La borne supérieure de D_a, pour l'échantillon G2, est plus élevée que pour les échantillons de SLA2.
Les droites pour ces trois expériences ont des ordonnées à l'origine non nulle, mais les incertitudes associées à ces valeurs sont supérieures ou égales à 20 %.
L'ordonnée positive pour ces deux expériences, pourrait indiquer un relâchement initial du graphite irradié. Nos échantillons sont sous forme de poudre, et n'ont pas été traités avant la lixiviation, ce qui est différent des essais sur les échantillons de Hanford [Gray, 1988]. La

possibilité d'un relâchement initiale de carbone 14 issu de la surface de nos grains de graphite n'est pas à exclure.
Lors de l'expérience G2-50, l'ordonnée à l'origine de la droite est négative. Cela peut traduire un processus précédent le phénomène de diffusion. Ce phénomène pourrait être lié à l'imprégnation de l'eau au sein des grains de graphite.
Les résultats obtenus pour l'expérience de SLA2-15 mettent en évidence un phénomène de diffusion.
Les échantillons de SLA2 et de G2 présentent des comportements à la lixiviation et au relâchement du carbone 14 différents. Cependant, les coefficients de diffusion apparents calculés dans la bibliographie sont en bon accord avec les valeurs calculées lors de nos expériences sur masses élevées. Les coefficients de diffusion apparents des échantillons de G2, aussi bien lors des expériences menées par le PNL que lors de notre expérience, sont supérieurs à ceux de SLA2 et ceux de Hanford. Le relâchement de carbone 14 total associé est aussi plus élevé : le graphite de G2 semble donc plus sensible à la lixiviation.

- Conclusion

Le relâchement du carbone 14 total en solution est faible, puisqu'il est inférieur à 1 %.
Le carbone 14 de l'échantillon de G2 semble plus sensible à la lixiviation.
Deux mécanismes de relâchement peuvent être utilisés pour interpréter nos résultats : un premier mécanisme faisant intervenir des fractions plus ou moins labile, ou bien un mécanisme de relâchement diffusionnel. Cependant, aucun des deux mécanismes ne peut être privilégié, les incertitudes de mesures étant trop élevées.

IV.2.1.2 Carbone 14 organique et inorganique

Le carbone 14 organique est mesuré dans le lixiviat, alors que la valeur du carbone inorganique est calculée par différence entre la mesure carbone 14 total et du carbone 14 organique. Cette partie présente les différents résultats obtenus concernant le relâchement du carbone 14 organique et inorganique en solution.

<u>A-Expériences sur masses faibles de graphite (SLA2)</u>

- Expériences à température ambiante

Lors de ces expériences, le relâchement du carbone 14 organique n'a pas pu être suivi en fonction du temps. En effet, les volumes de solutions prélevés à chaque échéance de temps n'ont permis que l'analyse du carbone 14 total. Seule une mesure du carbone 14 organique a été réalisée après séparation du graphite et du lixiviat pour les expériences SLA2-103 et SLA2-107. Ces résultats sont tout de même présentés, au tableau 32, afin d'avoir un ordre de grandeur sur les quantités relâchées en carbone 14 organique et inorganique.

Expériences	SLA2-103-1		SLA2-103-2		SLA2-107	
t = 680 jours	$^{14}C_{org}$	$^{14}C_{inorg}$	$^{14}C_{org}$	$^{14}C_{inorg}$	$^{14}C_{org}$	$^{14}C_{inorg}$
A mesurée/ calculée (Bq)	24,9 ± 0,5	63,5 ± 1,1	17,9 ± 0,9	58 ± 12	34,9 ± 1,9	92,3 ± 4,7
Fraction d'inventaire (%)	0,12 ± 0,01	0,29 ± 0,03	0,08 ± 0,01	0,26 ± 0,06	0,16 ± 0,02	0,44 ± 0,05
Proportion par rapport au carbone 14 total (%)	28,2 ± 0,7	71,8 ± 1,5	23,5 ± 2,4	76,5 ± 9,3	27,4 ± 6,4	72,6 ± 6,6

Tableau 32 : Quantités de carbone 14 organique et inorganique en solution à t = 680 jours pour les expériences SLA2-103-1, SLA2-103-2 et SLA2-107

Les valeurs sont cohérentes entre elles : en effet la tendance est qu'une proportion moyenne de 74% du carbone 14 total est sous forme inorganique à 680 jours. Rappelons que cette valeur correspond à la mesure instantanée et non à la quantité cumulée. La majorité du carbone 14 en solution se trouve sous forme inorganique, c'est-à-dire sous forme de carbonates.
Les solutions analysées sont prélevées après barbotage du gaz vecteur et piégeage de la phase gaz. La solution est donc exempte de formes gazeuses carbonées telles que CO et CH_4... Le carbone 14 sous forme organique en solution correspond à environ 26% du carbone 14 total. A pH = 13, les formes carbonées en solution sont des espèces solubles, par exemple des petits acides sous leur forme ionique, des alcools,...

- Expérience à 50 °C

Lors de cette expérience, les mesures du carbone 14 organique en solution au cours du temps ont pu être réalisées. L'évolution du relâchement en carbone 14 organique et inorganique est présentée à la figure 41.

Le carbone 14 organique semble relâché de façon linéaire au cours du temps, avec une quantité cumulée en solution à 438 jours de 65 ± 12 Bq, soit 0,09 ± 0,02 %, la vitesse associée de $1{,}4.10^{-4}$ %/j.
La tendance du relâchement du carbone inorganique n'est pas linéaire. La quantité cumulée à 438 jours atteint 294 ± 31 Bq, soit une fraction d'inventaire de 0,41 ± 0,06 %.
Jusqu'à 106 jours les proportions en carbone 14 organique et inorganique sont proches et en moyenne de 45 et 55 % respectivement. Au contraire à 438 jours la proportion en carbone 14 inorganique est majoritaire avec proportion 82 ± 16 % du carbone 14 total en solution.

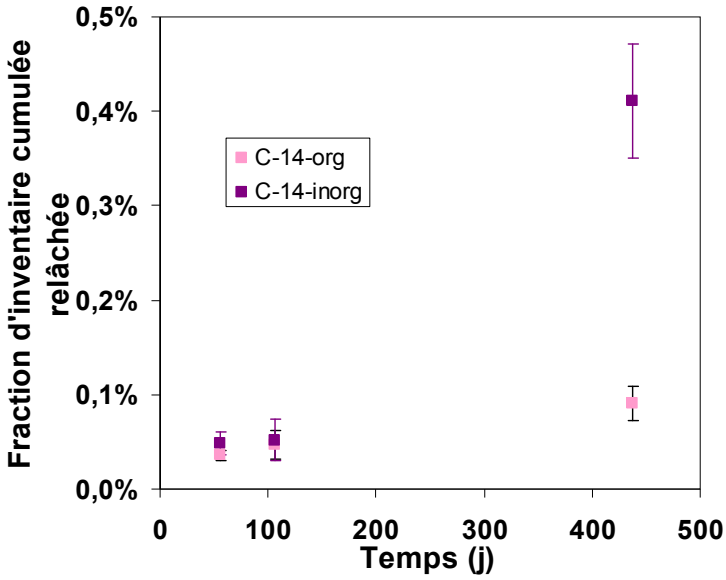


Figure 41 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 organique et inorganique en fonction du temps pour SLA2-104

B-Expériences sur masses élevées de graphite (SLA2 et G2)

Dans ce paragraphe, les vitesses de relâchement initiales sont calculées sur les quatre premiers points, et à long terme sont calculées à partir des quatre derniers points expérimentaux.

- SLA2-15

Les fractions d'inventaires cumulées relâchées de carbone 14 organique et inorganique, pour l'expérience SLA2-15, sont tracées en fonction du temps à la figure 42.

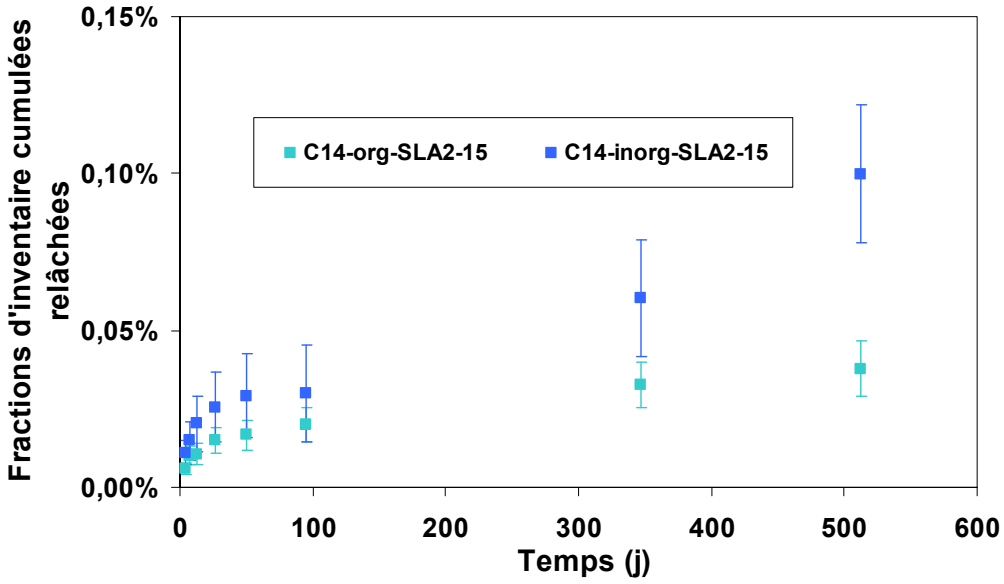


Figure 42 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 organique et inorganique en solution en fonction du temps pour SLA2-15

La quantité de carbone 14 inorganique relâchée en solution est plus élevée que celle de carbone 14 organique. A 512 jours, la fraction cumulée relâchée de carbone 14 organique en solution est de 511 ± 34 Bq, soit 0,038 ± 0,009 %, et celle d'inorganique atteint 1353 ± 262 Bq, soit 0,100 ± 0,0022 %.
En solution, 26,9 ± 7,1 % du carbone 14 total est sous forme organique.
Aux temps longs, la fraction de carbone 14 organique se stabilise et la vitesse de relâchement résiduelle est de $4{,}7.10^{-5}$ %/j ; la quantité de carbone 14 inorganique, quant à elle, augmente au cours du temps sans atteindre de plateau. Sa vitesse de relâchement aux temps long est de $1{,}5.10^{-4}$ %/j.

- SLA2-25

La figure 43 présente l'évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 organique et inorganique en solution en fonction du temps.
A 280 jours, la quantité de carbone 14 organique en solution est de 407 ± 39 Bq, soit 0,031 ± 0,004 %. La vitesse de relâchement résiduelle est de $5{,}2.10^{-5}$ %/j.
La quantité de carbone 14 inorganique à 280 jours est de 762 ± 193 Bq soit 0,058 ± 0,015 %. La vitesse de relâchement aux temps long est de 1.10^{-4} %/j.
En solution, 34,8 ± 7,6 % du carbone 14 total est sous forme organique.

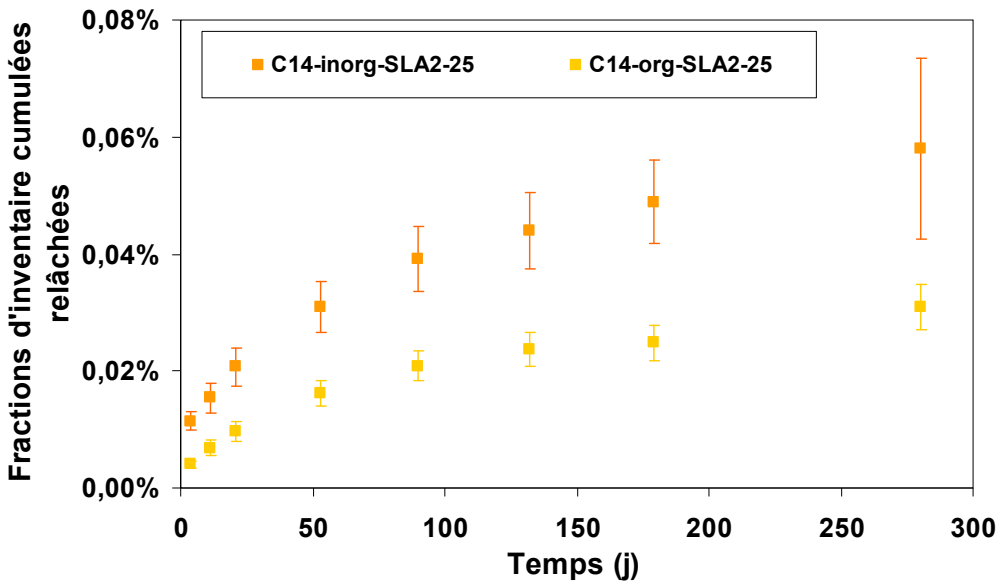


Figure 43 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 organique et inorganique en solution en fonction du temps pour SLA2-25

- G2-50

Les fractions d'inventaires cumulées relâchées de carbone 14 organique et inorganique sont présentées à la figure 44.

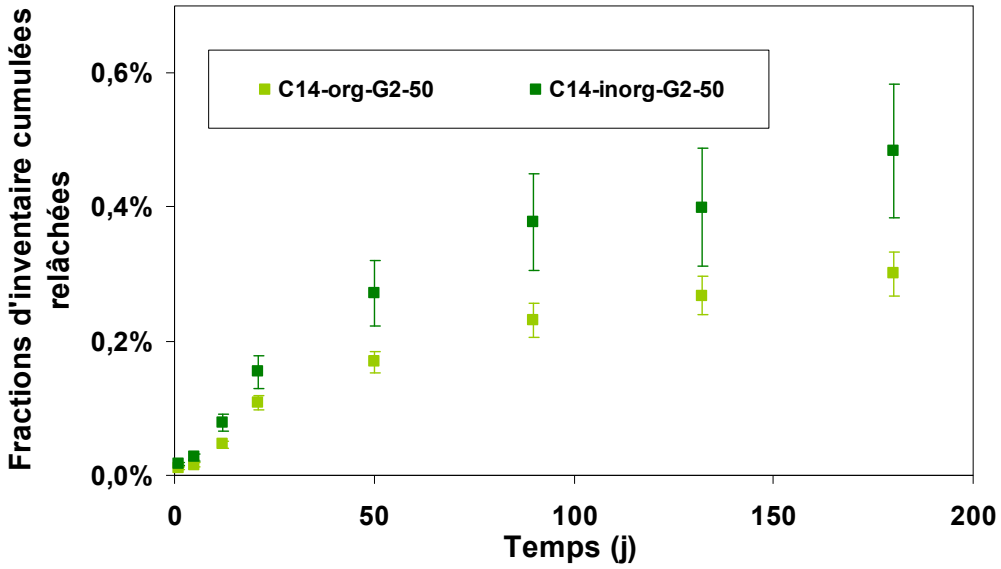


Figure 44 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 organique et inorganique en fonction du temps pour G-50

Pour l'expérience G2-50, le même comportement que pour les expériences menées sur les échantillons de SLA2 (à température ambiante) est observé.
A 180 jours, la quantité de carbone 14 organique en solution est de 6560 ± 525 Bq, soit 0,300 ± 0,034 %. La vitesse résiduelle de relâchement associée est de $9{,}9.10^{-4}$ %/j.
La quantité de carbone 14 inorganique à 180 jours est de 10615 ± 2037 Bq soit 0,484 ± 0,100 %. La vitesse de relâchement associée est de $1{,}5.10^{-3}$ %/j.
En solution, 38,4 ± 6,9 % du carbone 14 total est sous forme organique.

C-Bilan

Le tableau 32 dresse un bilan des différentes valeurs concernant le relâchement du carbone 14 organique et inorganique en solution.

Expériences	Temps (j)	Carbone 14	Activité cumulée relâchée (Bq)	Fraction d'inventaire cumulée relâchée (%)	Proportion finale (%)
SLA2-103-1	680	Organique	*24,9 ± 0,5*	*0,12 ± 0,01*	*28,2 ± 0,7*
		Inorganique	*64 ± 1*	*0,29 ± 0,03*	*71,8 ± 1,5*
SLA2-103-2	680	Organique	*17,9 ± 0,9*	*0,08 ± 0,01*	*23,5 ± 2,4*
		Inorganique	*58 ± 12*	*0,26 ± 0,06*	*76,5 ± 9,3*
SLA2-107	680	Inorganique	*34,9 ± 1,9*	*0,16 ± 0,02*	*27,4 ± 6,4*
		Inorganique	*92 ± 5*	*0,44 ± 0,05*	*72,6 ± 6,6*
SLA2-104	438	Organique	65 ± 12	0,09 ± 0,02	18 ± 4
		Inorganique	294 ± 31	0,41 ± 0,06	82 ± 16

Expériences	Phase 1			Phase 2			
	Temps (j)	F (%)	V (%/j)	Temps (j)	F (%)	V (%/j)	Proportion finale (%)
SLA2-15	27	0,022 ± 0,006	$3,5.10^{-4}$	512	0,038± 0,009	$4,7.10^{-5}$	26,9 ± 7,1
		0,038 ± 0,017	$6,0.10^{-4}$		0,100 ± 0,022	$1,5.10^{-4}$	71,2 ± 17,9
SLA2-25	21	0,010 ± 0,002	$3,3.10^{-4}$	280	0,031 ± 0,04	$5,2.10^{-5}$	34,8 ± 7,6
		0,021 ± 0,003	$5,5.10^{-4}$		0,058 ± 0,015	$1,0.10^{-4}$	65,2 ± 20,9
G2-50	21	0,108 ± 0,011	$5,0.10^{-3}$	180	0,300± 0,034	$9,0.10^{-4}$	38,4 ± 6,9
		0,154 ± 0,025	$7,1.10^{-3}$		0,484 ± 0,100	$1,5.10^{-3}$	61,8 ± 15,5

Tableau 33 : Valeurs finales du relâchement et de la vitesse de relâchement du carbone 14 organique et inorganique en phase liquide pour toutes les expériences

- Quantités relâchées

La présence de carbone 14 organique en solution a été mise en évidence. La proportion de cette forme atteint, en moyenne sur toute la durée des expériences, 33% du carbone 14 total lixivié pour les expériences SLA2-15 et SLA2-25, et 38% pour l'expérience G2-50. Dans nos conditions, le carbone 14 inorganique est donc majoritaire en solution.

- Tendances de relâchement

Les fractions de carbone 14 total relâchées en solution sont composées de carbone 14 organique et inorganique. La tendance du relâchement du carbone 14 total peut être expliquée par deux types de mécanismes différents ; les résultats obtenus pour le carbone 14

organique et inorganique sont confrontés aux mêmes approches que pour le carbone 14 total.

Relâchement par étapes linéaires

Le relâchement du carbone 14 organique est rapide aux temps courts, puis diminue. Alors, la fraction cumulée relâchée en solution se stabilise. Elle n'atteint pas de plateau pour les expériences SLA2-25 et G2-50, mais les temps de lixiviation sont plus faibles. Ces résultats semblent indiquer la présence d'une fraction de carbone 14 organique labile, qui est relâché avant 27 jours de contacts, puis une fraction moins labile, dont la vitesse de relâchement est dix fois moins élevée.
Le relâchement du carbone 14 inorganique suit le même schéma, mais la vitesse de relâchement résiduelle est seulement quatre fois moins élevée que la vitesse initiale.

Relâchement par mécanisme de diffusion

Les courbes des fractions d'inventaires, des différents essais de lixiviation, ont été tracées en fonction de la racine du temps. La figure 45 présente les résultats de l'expérience SLA2-104, sur faible masse à 50 °C.

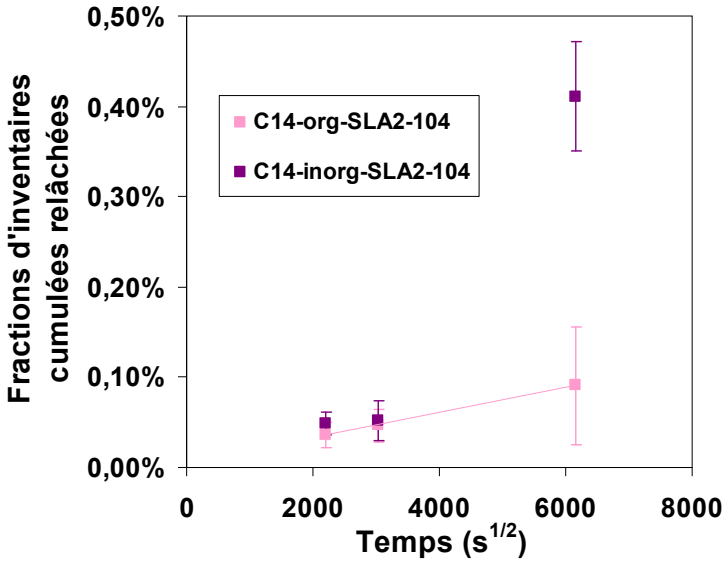


Figure 45 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 organique et inorganique en fonction de la racine carrée du temps pour SLA2-104

Le relâchement du carbone 14 organique, lors de l'expérience SLA2-104 à 50°C (figure 47), semble linéaire en fonction de la racine carrée du temps. Malgré le manque de points, il semble qu'un phénomène de diffusion ait lieu.
Les figures 46, 47 et 48 présentent les résultats des expériences sur masses élevées de graphite, tracés en fonction de la racine carrée du temps.

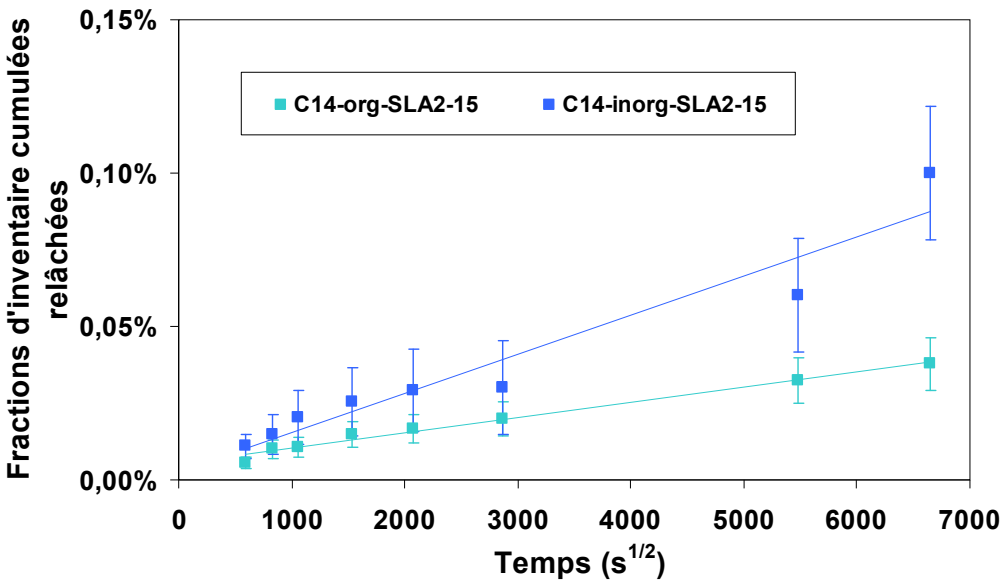


Figure 46 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 organique et inorganique en solution en fonction de la racine carrée du temps pour SLA2-15

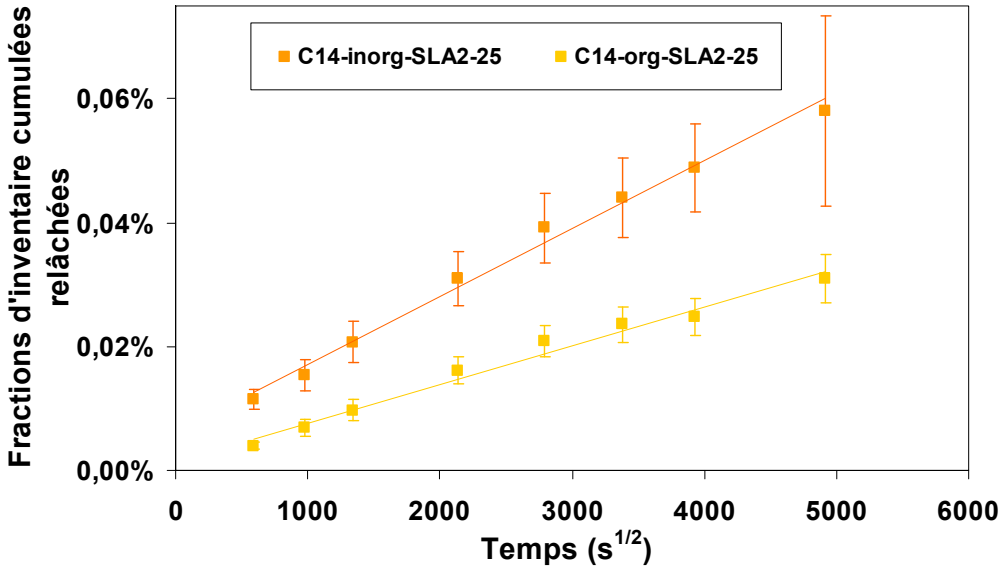


Figure 47 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 organique et inorganique en solution en fonction de la racine carrée du temps pour SLA2-25

Le relâchement des deux formes de carbone 14, lors des expériences SLA2-15 et SLA2-25 (figures 46 et 47), est linéaire en fonction de la racine carrée du temps. Cela indique que le relâchement peut être contrôlé par un mécanisme de diffusion.

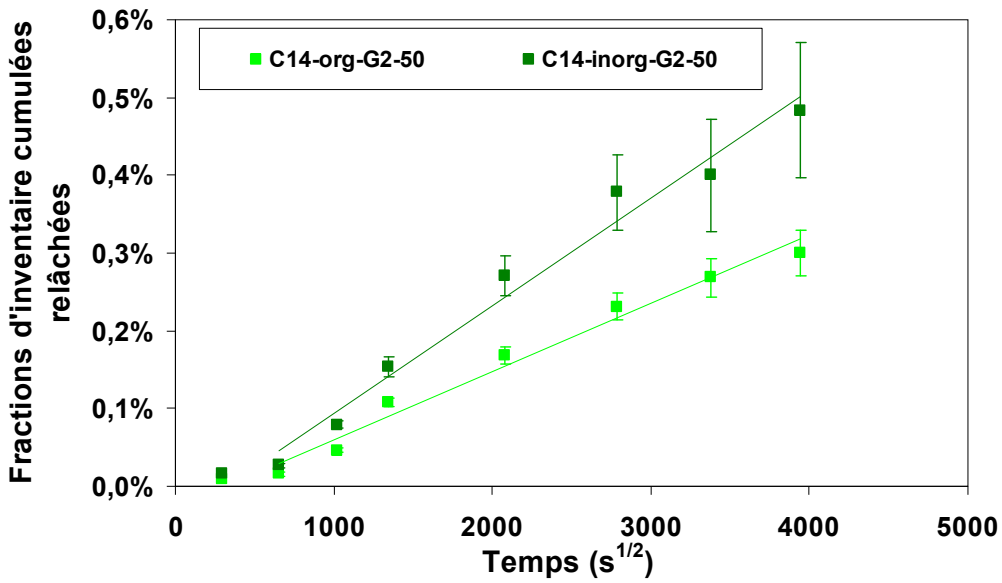


Figure 48 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 organique et inorganique en solution en fonction de la racine carrée du temps pour G2-50

Les résultats, obtenus lors de l'expérience G2-50 (figure 48), sont linéaires en fonction de la racine carrée du temps à partir de t = 5 jours, aussi bien pour la forme organique qu'inorganique.

Les coefficients de diffusion apparents ont été calculés et sont reportés au tableau 34.

	Carbone 14 organique							
Échantillon	**SLA2-104**		**SLA2-15**		**SLA2-25**		**G2-50**	
Granulométrie (µm)	500	1000	180	2000	50	2000	50	2000
Pente (Fraction.$s^{-1/2}$)	$1,4.10^{-7} \pm 0,2.10^{-7}$		$4,9.10^{-8} \pm 0,2.10^{-8}$		$6,2.10^{-8} \pm 0,3.10^{-8}$		$8,8.10^{-7} \pm 0,6.10^{-7}$	
Ordonnée à l'origine	$5,2.10^{-5} \pm 0,9.10^{-5}$		$5,5.10^{-5} \pm 0,8.10^{-5}$		$1,5.10^{-5} \pm 0,9.10^{-5}$		$-2,8.10^{-4} \pm 1,4.10^{-4}$	
V_e/S_e (m)	$1,67.10^{-4}$	$3,33.10^{-4}$	$3,1.10^{-12}$	$4,2.10^{-9}$	$6,5.10^{-14}$	$4,2.10^{-9}$	$6,5.10^{-14}$	$4,2.10^{-9}$
Da ($m^2.s^{-1}$)	**$4,2.10^{-22}$**	**$1,7.10^{-21}$**	**$1,7.10^{-24}$**	**$2,1.10^{-22}$**	**$2,1.10^{-25}$**	**$3,4.10^{-22}$**	**$4,2.10^{-23}$**	**$6,7.10^{-20}$**

	Carbone 14 inorganique					
Échantillon	**SLA2-15**		**SLA2-25**		**G2-50**	
Granulométrie (µm)	180	2000	50	2000	50	2000
Pente (Fraction.$s^{-1/2}$)	$1,3.10^{-7} \pm 0,1.10^{-7}$		$1,1.10^{-7} \pm 0,1.10^{-7}$		$1,4.10^{-6} \pm 0,1.10^{-6}$	
Ordonnée à l'origine	$2,9.10^{-5} \pm 4,7.10^{-5}$		$6,1.10^{-5} \pm 1,2.10^{-5}$		$-4,5.10^{-4} \pm 2,2.10^{-4}$	
V_e/S_e (m)	$3,1.10^{-12}$	$4,2.10^{-9}$	$6,5.10^{-14}$	$4,2.10^{-9}$	$6,5.10^{-14}$	$4,2.10^{-9}$
Da ($m^2.s^{-1}$)	**$1,1.10^{-23}$**	**$1,4.10^{-21}$**	**$6,6.10^{-25}$**	**$1,1.10^{-21}$**	**$1,1.10^{-22}$**	**$1,7.10^{-19}$**

Tableau 34 : Coefficients de diffusion apparents pour le carbone 14 organique et inorganique –pour les expériences SLA2-15, SLA2-25 et G2-50

Les coefficients de diffusion apparents du carbone 14 organique sont compris dans un intervalle dont les bornes sont un ordre de grandeur plus faible que ceux du carbone 14 inorganique. Le relâchement du carbone 14 organique est donc plus lent. On peut penser

que la diffusion des molécules organique est plus faible puisque ces molécules sont de plus grande taille que les carbonates, et ont donc un encombrement stérique plus élevé.

Les résultats obtenus lors de ces expériences indiquent donc que le relâchement du carbone 14, inorganique et organique, peut être lié à un mécanisme de diffusion, avec soit un relâchement initial, soit un effet de retard. D'autres processus semblent donc intervenir.

- Conclusion

Le carbone 14 inorganique est majoritaire en solution, mais environ 30% du carbone 14 total se trouve sous forme organique.
Deux mécanismes de relâchement qui peuvent être associés à nos données expérimentales : un premier mécanisme faisant intervenir des fractions plus ou moins labile, ou bien un mécanisme de relâchement diffusionnel. Mais aucuns des deux ne peut être privilégiés.

IV.2.1.3 Carbone total organique

Le relâchement du carbone organique total en solution a été suivi pour les premières échéances des expériences SLA2-25 et G2-50.
Le relâchement du carbone total relâché cumulé en solution (TOC) et du carbone 14 organique en fonction du temps pour ces deux expériences sont présentés aux figures 49 et 50. Lors de l'expérience SLA2-25, après 179 jours de lixiviation, il y a une fraction de 0,023 ± 0,002 % de carbone organique en solution. Lors de l'expérience G2-50 cette fraction correspond à 0,016 ± 0,002% après 132 jours.

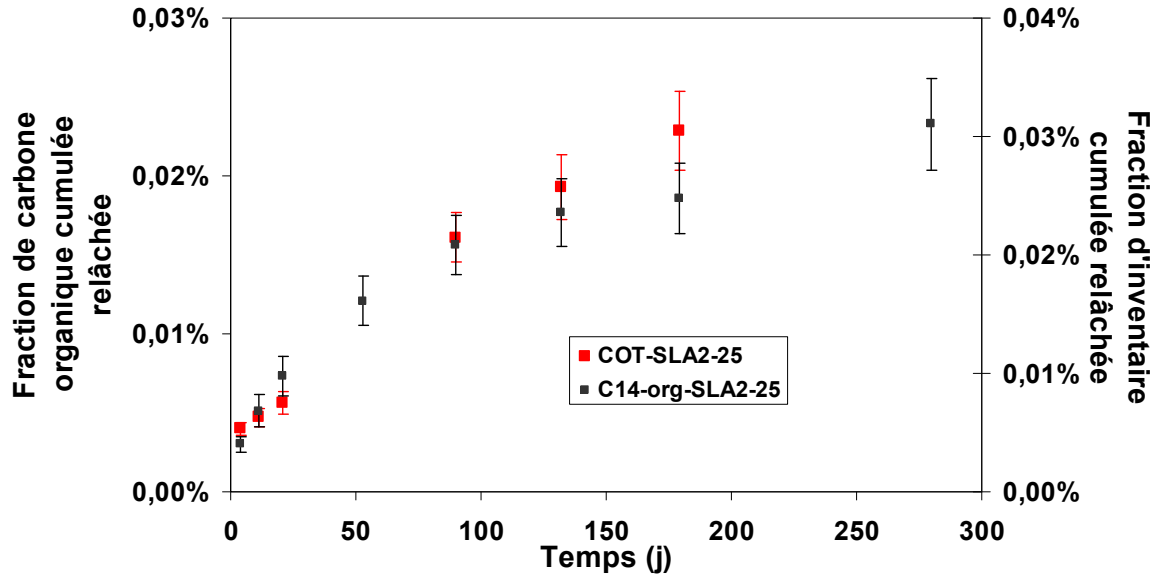


Figure 49 : Évolution du relâchement du carbone total organique et du carbone 14 organique en fonction du temps pour l'expérience SLA2-25

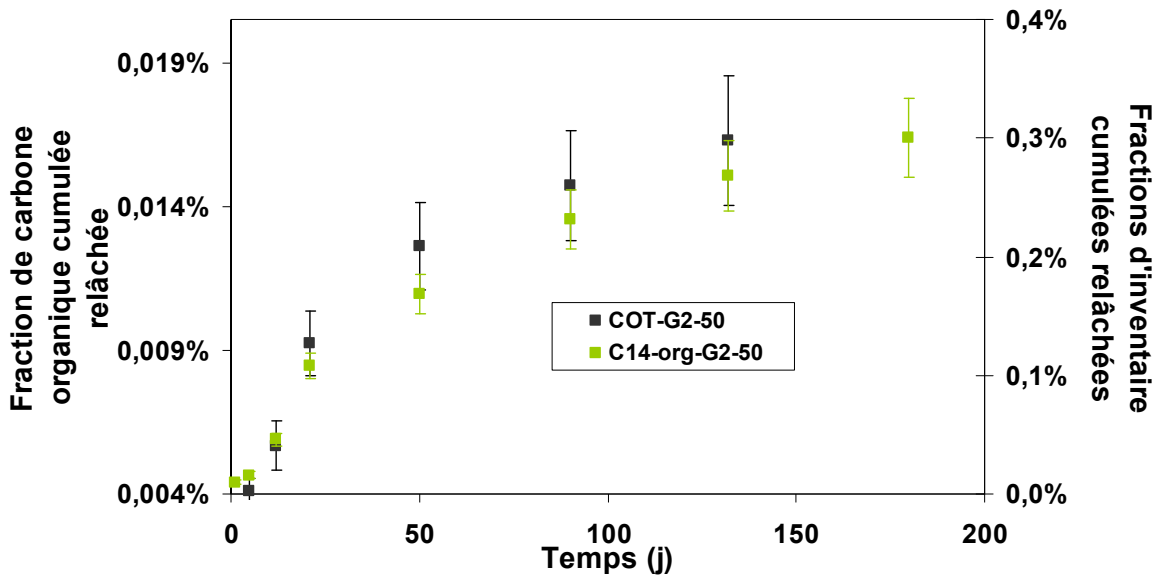


Figure 50 : Évolution du relâchement du carbone total organique et du carbone 14 organique en fonction du temps pour l'expérience G2-50

On note une bonne cohérence entre les deux tendances de relâchement. Le carbone 14 semble donc se comporter comme le carbone stable.
Nos solutions prélevées, n'ont pas été protégée de la carbonatation. Les mesures de carbone inorganique total en solution n'ont donc pas été concluantes.

IV.2.1.4 Conclusion

Le relâchement du carbone 14 a été suivi en solution. Les quantités relâchées sont faibles (inférieures à 1%) et cohérentes avec les résultats présentés dans la bibliographie.
La présence d'une fraction de carbone 14 organique en solution a été mise en évidence : celle-ci correspond à environ 30% du carbone 14 total relâché en solution. Mais le carbone 14 est majoritairement sous forme inorganique.
Le mécanisme de relâchement des différentes formes de carbone 14 n'a pas été identifié, mais deux mécanismes distincts semblent s'ajuster à nos résultats. De plus le carbone 14 organique semble se comporter comme le carbone organique stable.

IV.2.2 Le carbone 14 en phase gaz

IV.2.2.1 $^{14}CO_2$

Lors de l'analyse de la phase gaz de toutes les expériences, le dioxyde de carbone marqué au carbone 14 n'a pas été détecté. Le tableau 35 présente les limites de détections pour toutes les expériences.
Le dioxyde de carbone étant exclusivement sous forme de carbonates à pH = 13, il est donc normal de ne pas détecter d'activité relative au $^{14}CO_2$.
Ces résultats sont d'ailleurs cohérents avec les calculs de rapport de concentration entre la phase liquide et la phase gaz au paragraphe III.3.1.2.

Expérience	Temps (j)	Activité cumulée relâchée (Bq)	Fraction d'inventaire cumulée relâchée (fraction d'inventaire %)
SLA2-103-1	680	<11,2	<0,05
SLA2-103-2	680	<11,2	<0,05
SLA2-107	680	<11,2	<0,03
SLA2-104	438	<3,3	<0,004
SLA2-15	512	<6,2	$<7.10^{-4}$
SLA2-25	280	<2,6	$<2.10^{-4}$
G2-50	180	<2,5	$<2.10^{-4}$

Tableau 35 : Limites de détection lors de l'analyse du carbone 14 en phase gaz

IV.2.2.2 Carbone 14 organique

Le carbone 14, piégé dans les pots de barbotage 3 et 4 du barboteur à HAG 7000, est sous forme dite oxydable. Il peut s'agir aussi bien de monoxyde de carbone, que de carbone organique.

<u>Expériences sur faibles masses de graphite (SLA2)</u>

- Expériences à température ambiante

Lors des analyses de la phase gaz, aucune activité en carbone 14 organique n'est détectée. Les mesures sont faites dans les mêmes conditions d'analyse que pour le carbone 14 inorganique. Les quantités relâchées sont inférieures aux limites de détection, et correspondent aux valeurs présentées au tableau 35.

- Expérience à 50°C

Les deux premières analyses de la phase gaz donnent des valeurs inférieures aux limites de détection. A 438 jours cependant, de l'activité est détectée. L'activité relâchée est de 3,9 ± 0,5 Bq, soit une fraction d'inventaire de 0,0041 ± 0,0007 %.

Expériences sur masses élevées de graphite

- SLA2-15 et SLA2-25

L'évolution des fractions d'inventaire au cours du temps pour les deux expériences SLA2-15 et SLA2-25 est présentée à la figure 51.

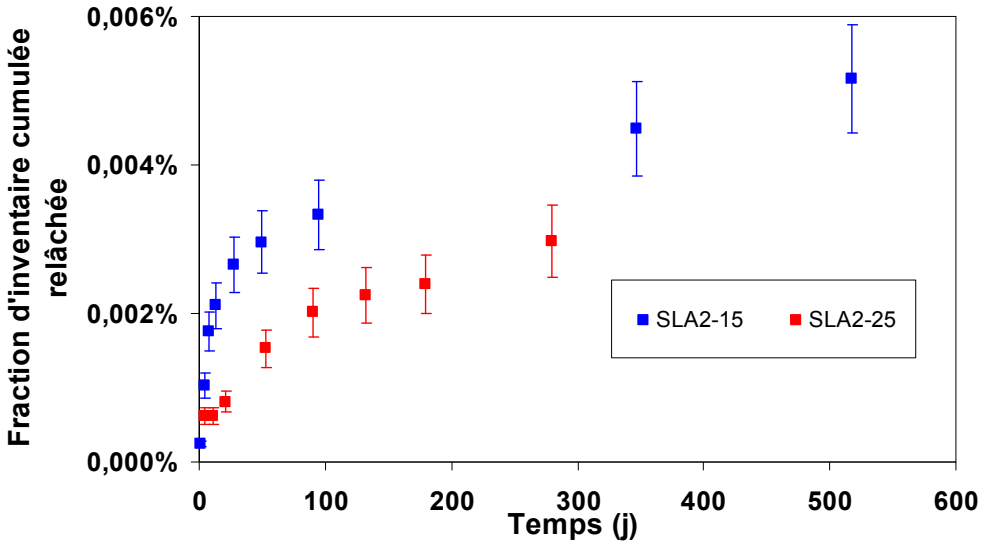


Figure 51 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de carbone 14 organique en phase gaz en fonction du temps pour SLA2-15 et SLA2-25

Les valeurs finales de relâchement sont de $5{,}2.10^{-3} \pm 0{,}7.10^{-3}$ % pour SLA2-15 à 517 jours et de $3{,}0.10^{-3} \pm 0{,}5.10^{-3}$ % à 280 jours pour SLA2-25.

Les deux expériences montrent une cinétique de relâchement différente. Le relâchement pour SLA2-15 est rapide sur une première période, avec une vitesse de $1{,}5.10^{-4}$ %/j jusqu'à 13 jours, puis diminue. Pour SLA2-25, le relâchement à court terme (jusqu'à 21 jours) est moins rapide ($1{,}2.10^{-5}$ %/j) et moins élevé. Par contre les vitesses de relâchement à long terme sont du même ordre de grandeur avec $4{,}9.10^{-6}$ et $5{,}8.10^{-6}$ %/j respectivement.

- G2-50

La figure 52 présente l'évolution du carbone 14 organique relâché en phase gaz pour l'expérience G2-50.

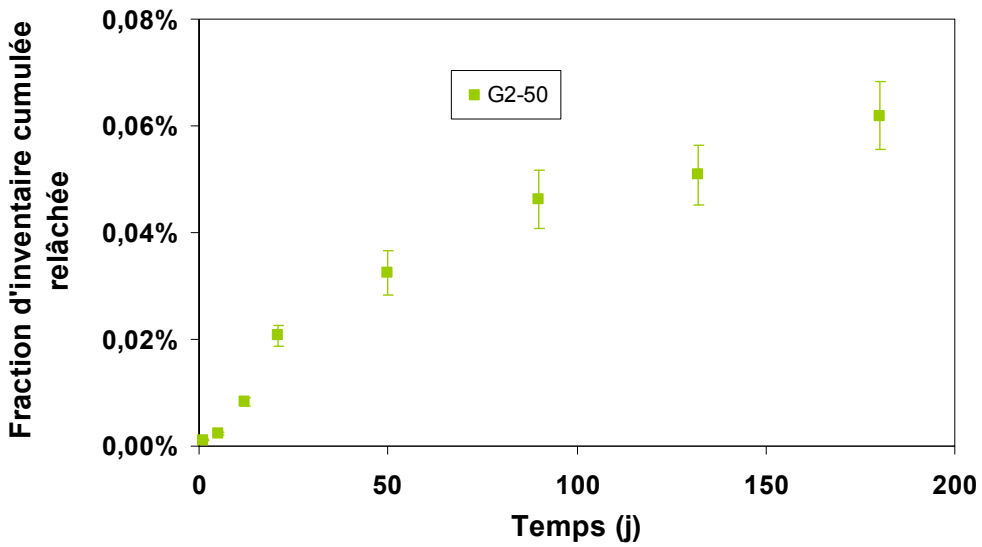


Figure 52 : Évolution de la fraction d'inventaire cumulée relâchée de carbone 14 organique en phase gaz en fonction du temps pour G2-50

La fraction d'inventaire relâchée cumulée à 180 jours est de $6{,}2.10^{-2} \pm 0{,}6.10^{-2}$ %.
Jusqu'à 13 jours la vitesse de relâchement est de $6{,}8.10^{-4}$ %/j. A long terme elle diminue légèrement et est de $2{,}5.10^{-4}$ %/j. Cet échantillon relâche plus de carbone 14 organique en phase gazeuse que les échantillons de SLA2.

IV.2.2.3 Discussion des résultats-conclusion

Le tableau 36 présente les résultats concernant le relâchement du carbone 14 organique en phase gaz pour les expériences SLA2-15, SLA2-25 et G2-50.

Expériences	Phase 1				Phase 2			
	Temps (j)	A (Bq)	F (%)	V (%/j)	Temps (j)	A (Bq)	F (%)	V (%/j)
SLA2-15	13	28 ± 2	0,0021 ± 0,0003	$1{,}5.10^{-4}$	512	70 ± 3	0,0052 ± 0,0007	$7{,}3.10^{-6}$
SLA2-25	21	11 ± 1	0,0008 ± 0,0001	$1{,}2.10^{-5}$	280	39 ± 1	0,0030 ± 0,0005	$5{,}8.10^{-6}$
G2-50	13	184 ± 10	0,021 ± 0,002	$6{,}8.10^{-4}$	180	1359 ± 91	0,062 ± 0,006	$2{,}5.10^{-4}$

Tableau 36: Résultats des analyses du carbone 14 organique en phase gaz

Seul le carbone 14 organique est mesuré en phase gaz, le $^{14}CO_2$ étant à pH = 13 stabilisé dans la phase liquide. Si l'on considère les fractions relâchées, on observe que l'échantillon de G2 relâche plus de carbone 14 organique en phase gaz : la même observation a été faite concernant le carbone 14 total en solution.

Nos expériences ne permettent pas de statuer sur la spéciation du carbone 14 en phase gaz. La seule conclusion que l'on peut faire est que les échantillons relâchent des formes oxydable de carbone 14. Les expériences de [MARSH, 2011] ont mis en évidence la présence de CO et de CH_4 marqués au carbone 14. Ces formes font partie des molécules qui

dans notre cas peuvent exister dans la phase gaz, d'après nos calculs de transfert. Il est donc possible que ces deux espèces soient présentes lors de nos expériences.

IV.2.3 Conclusion

Nos expériences établissent que le carbone 14 est relâché des échantillons de graphite irradié, aussi bien en phase liquide qu'en phase gaz, mais en faible quantité.

-Dans la phase liquide, les deux formes organiques et inorganiques du carbone 14 ont été identifiées. Environ 1/3 du carbone 14 est sous forme organique, et 2/3 sous forme inorganique. Mais le relâchement total en solution est faible : il atteint 0,21 ± 0,03% après 512 jours pour SLA2 et 0,78 ± 0,11% pour G2 après 180 jours. Ces valeurs sont cohérentes avec celles présentées dans la bibliographie. L'échantillon de G2 relâche plus de carbone 14 que les échantillons de SLA2. Cela peut être au fait qu'il est plus déstructuré que les échantillons de SLA2, et donc que le carbone 14 est plus accessible.
Le suivi du carbone 12 organique en solution indique que la tendance de relâchement de celui-ci est similaire à celle du carbone 14 organique. Cela n'a pas pu être vérifié pour le carbone inorganique total.

Deux hypothèses, concernant le mécanisme contrôlant le relâchement, peuvent être avancées.

Une première hypothèse proposant un relâchement en deux étapes, avec dans un premier temps un relâchement rapide d'une fraction de carbone 14 labile, inorganique et/ou bien organique, suivi d'une période de relâchement plus modéré du carbone 14 moins mobile lié au graphite. La fraction labile de carbone 14 pourrait correspondre au carbone 14 produit par l'azote et le carbone 13 présent au sein du gaz caloporteur à la surface du graphite. A partir d'une centaine de jours, cette forme labile s'épuiserait, ce qui conduirait à un taux de relâchement plus faible.

A long terme, la vitesse de relâchement du carbone 14 inorganique en solution est plus élevée que celle du carbone 14 organique. Cela laisse supposer qu'au fur et à mesure le relâchement du carbone 14 organique deviendra négligeable par rapport au relâchement total.

Une deuxième hypothèse liant le relâchement à un mécanisme de diffusion. En effet, les séries de données en fonction de la racine carrée du temps semblent suivre une loi linéaire assimilable à un processus de diffusion.

Les prochaines analyses pour les expériences SLA2-25 et G2-50 pourront peut-être permettre de confirmer l'une ou l'autre des hypothèses.

Les espèces organiques en solution n'ont pas été identifiées, mais quelques hypothèses peuvent être faites. En effet, le graphite irradié a subit de l'oxydation radiolytique, certains groupes caractéristiques d'oxydation de surface sont donc susceptibles d'avoir été crées, parmi lesquels les groupes carbonyle et acide carboxylique. Il est probable qu'une partie du

carbone organique en solution puisse donc être sous forme de petits acides carboxyliques ou des composés carbonylés. Des tests préliminaires par chromatographie ionique sont à prévoir pour statuer sur la présence ou non de petits acides tels que l'acide acétique, formique, propionique ou encore oxalique.

-En phase gaz, seul du carbone 14 oxydable a été mesuré. A pH = 13, même sous bullage, le carbone inorganique est stable en phase liquide. Les espèces oxydables n'ont pas été identifiées. Les quantités relâchées sont en moyenne cinq fois moins importante que le carbone 14 organique en solution.
Dans la littérature il est mis en avant que l'espèce majoritaire en phase gaz serait le monoxyde de carbone, et la présence de méthane au sein de la phase gaz n'a pas été clairement mise en évidence [MARSH, 2011]. Cependant le mécanisme de relâchement du ^{14}CO est inconnu [TOWLE, 2011].

Les échantillons étudiés lors de nos expériences présentent certaines différences. En effet ils proviennent de deux réacteurs différents, et n'ont donc pas connu les mêmes conditions thermiques et neutroniques. Même leurs constituants de bases, les cokes, sont de natures différentes. Les échantillons irradiés présentent donc des caractéristiques structurales différentes. Le graphite de G2, mieux graphité que SLA2 [COMTE, 2010], a connu une température de fonctionnement plus basse que SLA2. Les défauts induits par l'irradiation sont donc moins bien corrigés lors du recuit en réacteur. Il semble donc plus déstructuré que les échantillons de SLA2.
L'échantillon de G2 a tendance a relâché plus de carbone 14, aussi bien en phase gaz qu'en solution. Les mesures du carbone organique total en solution montrent un relâchement plus important pour l'échantillon G2. Le carbone 14 issus de cet échantillon est plus sensible à la lixiviation, ce qui appuie le fait que le relâchement peut être lié à l'aspect plus déstructuré de la matrice.

IV.3 Le tritium

Le relâchement du tritium contenu dans le graphite irradié a été suivi en phase liquide et en phase gaz. Le tritium est un radionucléide d'intérêt dans le cadre du démantèlement et à cours terme dans le cadre du stockage.
Ce paragraphe présente les différents résultats obtenus pour chaque expérience de lixiviation, aussi bien sur les échantillons de SLA2 que de G2. Le tritium étant un radionucléide à vie courte, la décroissance intervient lors de nos expériences. Tous les résultats exprimés en Bq (activité cumulée relâchée) sont ramenés à une date correspondant au 8 Août 2006 (date des analyses d'activités initiales les plus anciennes).

IV.3.1 Le tritium en phase liquide

Le tritium en phase liquide a été analysé avant et après acidification des solutions prélevées. Les résultats obtenus sont les mêmes : il semble donc que le tritium dans la phase liquide soit sous forme d'eau tritiée.

Lixiviation sur masses faibles de graphite

- Expériences à température ambiante

La figure 53 présente l'évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de tritium en solution en fonction du temps pour les expériences sur faibles masses de graphite (SLA2-102, SLA2-105, SLA2-103-1, SLA2-103-2 et SLA2-107).

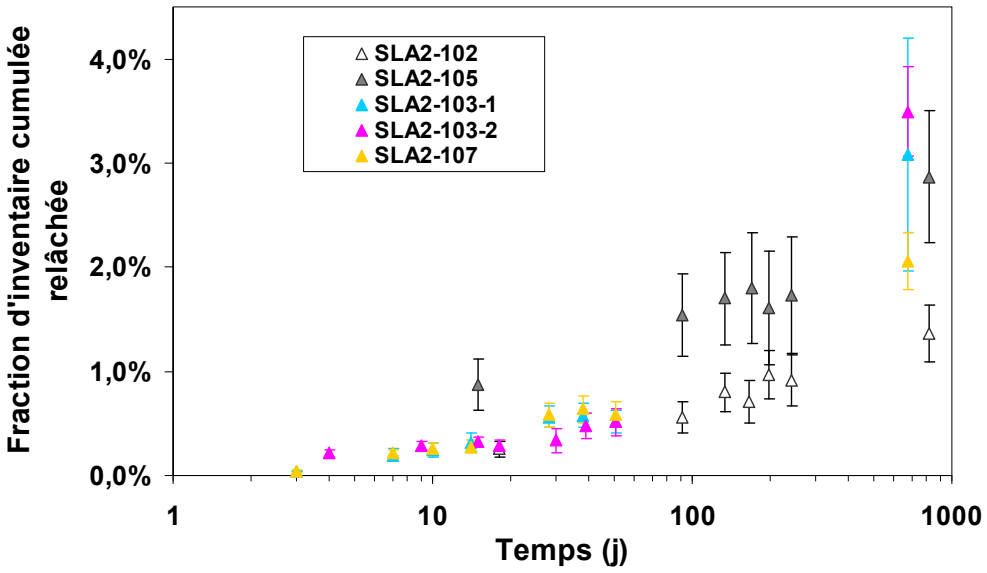


Figure 53 : Évolution des fractions d'inventaires cumulées relâchées de tritium en solution pour les expériences SLA2-102, SLA2-105, SLA2-103-1, SLA2-103-2 et SLA2-107

En tenant compte des incertitudes de mesures, la même tendance de relâchement est observée pour les expériences SLA2-103-1, SLA2-103-2 et SLA2-107 : les fractions cumulées relâchées en tritium augmentent au cours du temps.

Les expériences SLA2-102 et SLA2-105 ont été menées en deux étapes : une première étape de 0 à 241 jours, et de 241 à 821 jours. Lors de la première phase de lixiviation le relâchement a diminué avec le temps jusqu'à obtenir une fraction d'inventaire cumulée relâchée stable en solution à partir de 130 jours. La deuxième phase, correspond à la fraction relâchée après remise en eau du graphite, préalablement séparé du lixiviat et séché. Lors de cette deuxième phase, il y a relâchement de tritium en solution.

Les activités cumulées relâchées et les fractions d'inventaire finales sont présentées dans le tableau 37.

Expérience	**102**	**105**	**103-1**	**103-2**	**107**
Activité cumulée relâchée (Bq)	1820 ± 321	3824 ± 750	1974 ± 690	2272 ± 163	1901 ± 158
Fraction d'inventaire cumulée relâchée (%)	1,37 ± 0,28	2,87 ± 0,63	3,08 ± 1,12	3,49 ± 0,43	2,08 ± 0,26
Vitesse de relâchement %/j (calculée sur les quatre derniers points)	$8{,}3.10^{-4}$	$1{,}8.10^{-3}$	$3{,}9.10^{-3}$	$4{,}8.10^{-3}$	$2{,}3.10^{-3}$

Tableau 37 : Valeurs finales du relâchement et de la vitesse de relâchement du tritium en phase liquide pour les expériences SLA2-103-1, SLA2-103-2 et SLA2-107 à 680 jours

Les valeurs des fractions d'inventaires cumulées relâchées varient de 1,37 à 3,49 % pour les expériences avec SLA2.

Le relâchement du tritium lors de l'expérience SLA2-105 est plus élevé jusqu'à 241 jours. La fraction granulométrique initiale de l'échantillon est <180 µm, il se peut qu'un relâchement initial plus important que lors des autres expériences ait eu lieu.
Les vitesses de relâchement pour ces deux expériences ont été estimées sur les quatre derniers points, et sont du même ordre de grandeur, avec une moyenne de $3{,}6.10^{-3}$ %/j.
Le relâchement du tritium en solution est environ six fois plus élevé que celui du carbone 14 total en solution.
Le manque de points entre les deux dernières échéances nous oblige à rester prudents sur l'interprétation des résultats.

- Expérience à 50 ± 2°C

Lors de cette expérience SLA2-104, seulement trois analyses de la phase liquide ont été réalisées. La figure 54 présente les résultats obtenus au trois échéances.
L'activité relâchée cumulée de tritium semble augmenter au cours du temps, et le maximum est mesuré à t = 438 jours avec une valeur de 7144 ± 647 Bq, soit 3,39 ± 0,46 %. La fraction d'inventaire cumulée relâchée à 438 jours est comparable à celle obtenue à température ambiante à 680 jours. Aucun effet notable de la température n'est observé. D'autres points supplémentaires auraient été nécessaires pour vérifier cette tendance.

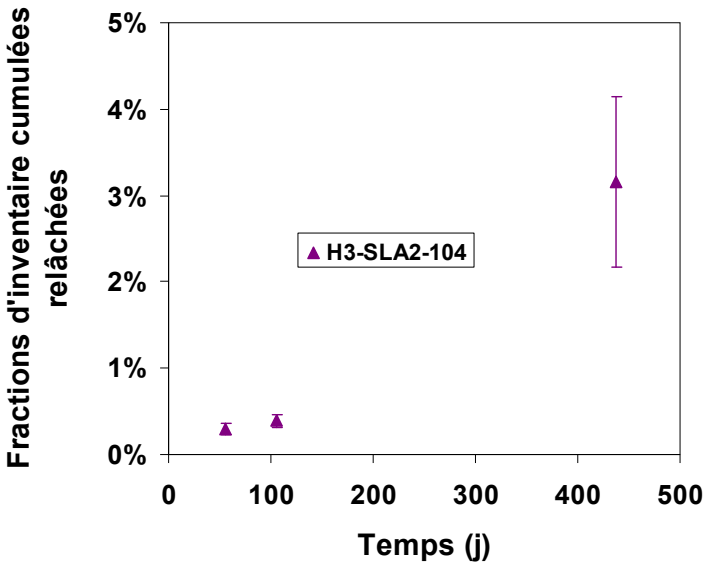


Figure 54 : Évolution de la fraction d'inventaire cumulée relâchée de tritium en fonction du temps, pour l'expérience SLA2-104 à 50 °C

Lixiviation sur masses élevées de graphite

Les fractions d'inventaires cumulées relâchées de tritium en fonction du temps pour les expériences de lixiviation sur des masses élevées de graphite (SLA2-15, SLA2-25 et G2-50) sont présentées à la figure 55.

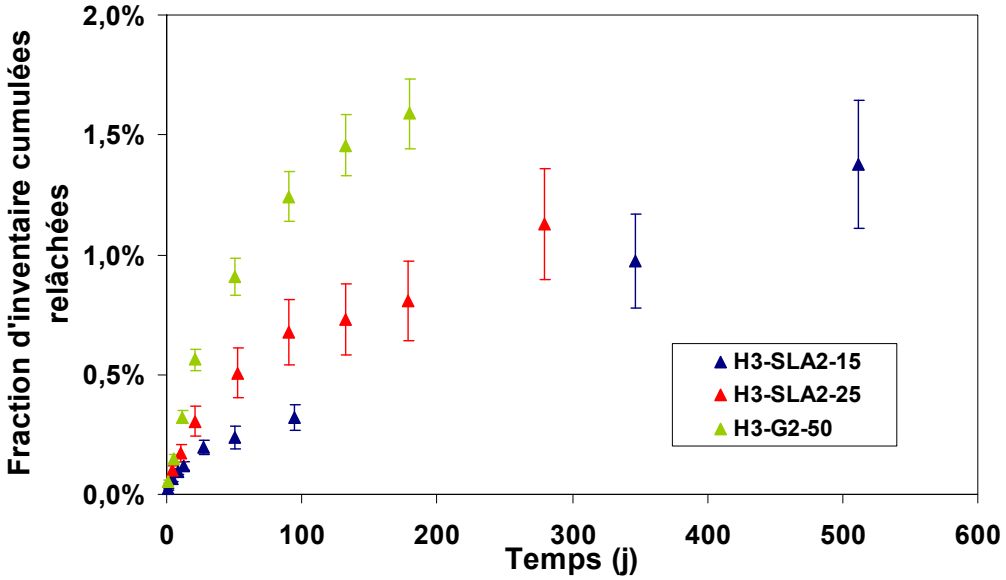


Figure 55 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de tritium en solution en fonction du temps pour les expériences SLA2-15, SLA2-25 et G2-50

Les fractions cumulées relâchées de tritium augmentent au cours du temps : la vitesse de relâchement est plus élevée aux temps courts (<21 jours). Le relâchement tend à se stabiliser aux temps longs.

Dans les deux expériences avec l'échantillon SLA2, le relâchement du tritium suit deux phases distinctes. La première phase, correspondant aux 30 premiers jours de lixiviation, consiste en un relâchement rapide, la deuxième phase quant à elle montre une vitesse de relâchement moins élevée.

La première phase pour l'expérience SLA2-15 s'arrête à 27 jours de contact. A cette échéance le relâchement atteint 3847 ± 308 Bq soit 0,19 ± 0,03 % avec une vitesse de relâchement de 6.10^{-3} %/j. En ce qui concerne SLA2-25, la première phase s'arrête à 21 jours, avec une activité cumulée relâchée de 11522 ± 944 Bq soit une fraction de 0,31 ± 0,06 %. La vitesse de relâchement associée est de $1,2.10^{-2}$%/j, ce qui est deux fois supérieur à celle de SLA2-15.
La deuxième phase, qui débute après les 30 premiers jours, est moins rapide que la première phase avec une valeur de $2,5.10^{-3}$ %/j pour SLA2-15 et de $2,6.10^{-3}$ %/j pour SLA2-25. Les valeurs sont identiques.
Les résultats obtenus pour l'échantillon de G2 indiquent une tendance similaire à celle de SLA2-15 jusqu'à 200 jours, avec un relâchement plus élevé.
Les valeurs de relâchement au dernier temps d'analyses sont de 27211 ± 4139 Bq, soit 1,38 ± 0,27 %, pour SLA2-15 à 512 jours, et de 42590 ± 4063 Bq soit 1,13 ± 0,23 %, pour SLA2-25 à 280 jours. Pour l'expérience G2-50, à 180 jours le relâchement du tritium en solution s'élève à 37298 ± 2840 Bq soit 1,59 ± 0,14 %. L'échantillon de G2 relâche plus de tritium en phase liquide que les échantillons de SLA2 dans les expériences à 15 et 25 g. Cet échantillon semble donc être plus sensible à la lixiviation.

Toutes ces valeurs (activité relâchée, vitesse,..) sont récapitulées au tableau 38.

Expériences	Phase 1				Phase 2			
	Temps (j)	A (Bq)	F (%)	V (%/j)	Temps (j)	A (Bq)	F (%)	V (%/j)
SLA2-15	27	3847 ± 308	0,19 ± 0,03	6.10^{-3}	512	27211 ± 4139	1,38 ± 0,27	$2,5.10^{-3}$
SLA2-25	21	11522 ± 944	0,31 ± 0,06	$1,2.10^{-2}$	280	42590 ± 4063	1,13 ± 0,23	$2,6.10^{-3}$
G2-50	21	13294 ± 790	0,56 ± 0,04	$2,5.10^{-2}$	180	37298 ± 2840	1,59 ± 0,14	$5,2.10^{-3}$

Tableau 38 : Valeurs finales du relâchement et de la vitesse de relâchement du tritium en phase liquide pour les expériences SLA2-15, SLA2-25 et G2-50 à 680 jours.

Bilan

Les fractions d'inventaire relâchées en solution sont plus élevées pour les expériences menées avec des faibles masses de graphite, avec un maximum de 3,49 % à 680 jours pour SLA2-103, que pour les expériences sur masses élevées de graphite. Afin de comparer les fractions d'inventaires cumulées maximales des expériences sur masses élevées de graphite, il faudrait avoir ces valeurs aux même temps de contact, ce qui n'est pas le cas. Mais, les valeurs des vitesses de relâchement à long terme ont été déterminées. Il est donc possible d'estimer, à l'aide de la vitesse, les valeurs des fractions à des temps de contact choisis.

Cela donne donc à 680 jours de contact des valeurs de : 1,8 % pour SLA2-15, 2,2 % pour SLA2-25 et 4,2 % pour G2-50. Les échantillons de SLA2 relâchent entre 1,8 et 3,5 %, alors que pour G2 le relâchement atteindrait 4,2 %. Le mélange de graphite de SLA2-15 contient environ 5g de la fraction 107, qui est lixiviée seule dans SLA2-107. Ces deux expériences montrent une fraction d'inventaire relâchée proche (1,8 % estimés pour SLA2-15 et 2,06 % mesurés pour SLA2-107 à 680 jours). Ces résultats sont cohérents.

Les échantillons de graphite WAGR, lixiviés pendant 14 jours, montrent un relâchement qui varie de 0,007 à 0,097 % lors de lixiviation sur bloc, et de 0,011 à 0,154 % lors de lixiviation sur poudre [HANDY, 2006]. Les fractions lixiviées lors de nos expériences vers 14 jours varient de 0,12 à 0,32 %, ce qui est du même ordre de grandeur.
Lors des expériences sur les échantillons de WAGR et BEPO, les fractions de tritium en solution varient de 0,1 % (250 jours) à 2,3 % (431 jours). Le tritium de nos échantillons est plus relâché que celui du graphite WAGR. En revanche, nos valeurs pour SLA2 sont comparables avec celle de BEPO.
Le tritium contenu dans l'échantillon de G2 est plus sensible à la lixiviation.
Les valeurs des fractions d'inventaire en tritium en solution sont plus élevées que celle du carbone 14 : le tritium est plus relâché, il est donc plus sensible à la lixiviation.

Discussion des résultats

Nous procédons ici à la même démarche qu'avec les donnés expérimentales obtenues pour le carbone 14. Les valeurs des activités cumulées et des fractions d'inventaires relâchées en solutions pour ces expériences sont représentées en fonction de la racine du temps aux figures 56, 57 et 58.

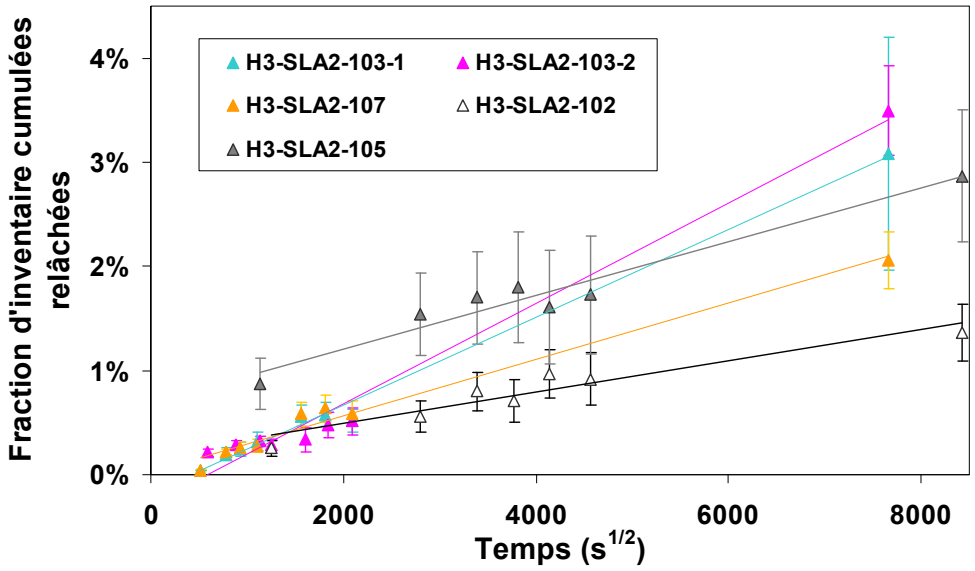


Figure 56 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de tritium en solution en fonction de la racine carrée du temps

Les résultats sont linéaires en fonction de la racine carrée du temps. Le relâchement du tritium sous forme HTO en solution pourrait alors être expliqué par un phénomène de

diffusion. Le manque de points entre les deux dernières échéances ne permet pas de conclure sur le comportement du relâchement.

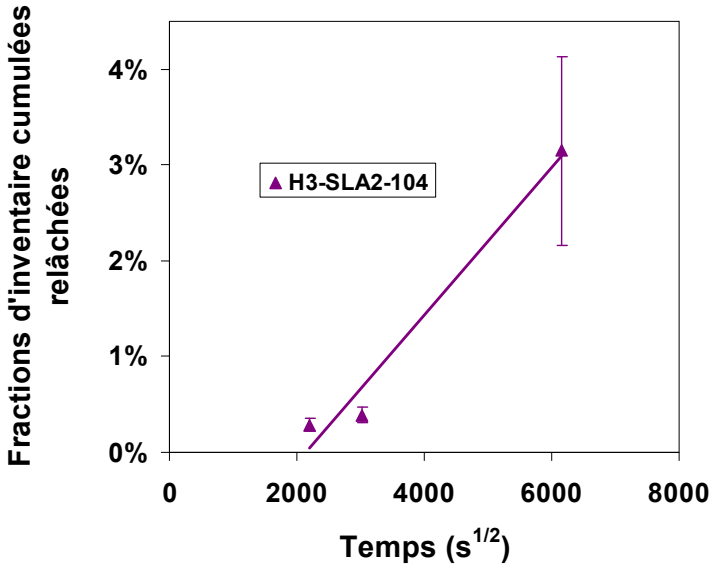


Figure 57 : Évolution de la fraction d'inventaire cumulée relâchée de tritium en fonction de la racine carrée du temps, pour l'expérience 104 à 50 °C

L'expérience à 50°C, au contraire, ne présente pas de tendance linéaire.

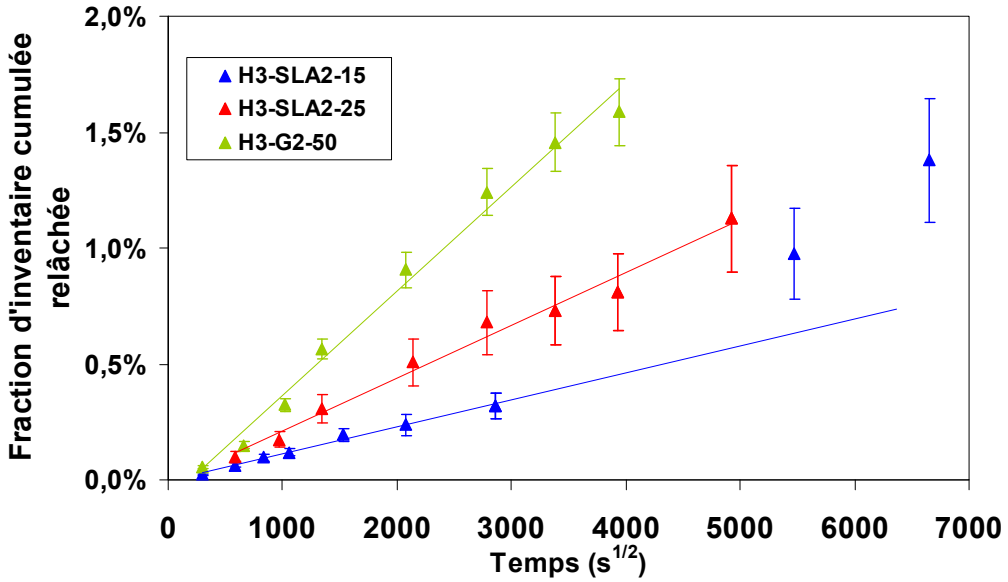


Figure 58 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de tritium en fonction de la racine carrée du temps

Les courbes des fractions cumulées de tritium en solution en fonction de la racine carrée du temps pour les trois expériences sur des masses élevées de graphite sont linéaires. Les résultats s'accordent donc avec un relâchement du tritium selon un mécanisme de diffusion. Seuls deux points pour l'expérience SLA2-15 sont au dessus de la droite.
Lors de nos expériences, une diminution de la granulométrie est observée. Le rapport S_e/V_e est inversement proportionnel au rayon des grains selon :

Équation 33 $$\frac{S_e}{V_e} = \frac{4 \times \pi \times r^2}{4/3 \times \pi \times r^3} = \frac{3}{r}$$

Si la granulométrie diminue, le rayon r des grains diminue, alors le rapport S_e/V_e augmente. Cela conduit donc à une augmentation de la fraction d'inventaire, si le coefficient D_a est constant.

De plus, les diffractogrammes du graphite ont montré que la lixiviation n'a pas d'influences sur la structure des cristallites du graphite. Une diminution de la taille des grains peut donc expliquer l'augmentation du relâchement de carbone 14 total à long terme et donc expliquer pourquoi le dernier point est en dehors de la courbe de régression (SLA2-15). Cela pourra être confirmé ou non lors des prochaines analyses des lixiviats pour les expériences SLA2-25 et G2-50.

Lors de nos expériences, une diminution de la granulométrie est observée. Le rapport S_e/V_e est inversement proportionnel au rayon des grains. Si la granulométrie diminue, le rayon r des grains diminue, alors le rapport S_e/V_e augmente. Cela conduit donc à une augmentation de la fraction d'inventaire, si le coefficient D_a est constant.

Les droites de régression linéaire, calculées pour chaque série de résultats, ont une ordonnée à l'origine négative (tableau 39). Un autre processus précède le mécanisme de diffusion.

De la même façon que pour le carbone 14, les coefficients de diffusion apparents, ont été calculés (tableau 39). Les bornes de coefficients de diffusion apparents, D_a, sont faibles, mais tout de même plus élevées que ceux du carbone 14.

Échantillon	**SLA2-15**		**SLA2-25**		**G2-50**	
Granulométrie (µm)	180	2000	50	2000	50	2000
Pente (Fraction.$s^{-1/2}$)	$1,2.10^{-6} \pm 0,1.10^{-6}$		$2,3.10^{-6} \pm 0,1.10^{-6}$		$4,5.10^{-6} \pm 0,2.10^{-6}$	
Ordonnée à l'origine	$-2,6.10^{-5} \pm 7,6.10^{-5}$		$-1,7.10^{-4} \pm 3,3.10^{-4}$		$-8,5.10^{-4} \pm 4,4.10^{-4}$	
V_e/S_e (m)	$3,0.10^{-5}$	$3,3.10^{-4}$	$8,3.10^{-6}$	$3,3.10^{-4}$	$8,3.10^{-6}$	$3,3.10^{-4}$
Da ($m^2.s^{-1}$)	$9,5.10^{-22}$	$1,2.10^{-19}$	$2,8.10^{-22}$	$4,5.10^{-19}$	$1,1.10^{-21}$	$1,8.10^{-18}$

Tableau 39 : Coefficients de diffusion apparents du tritium en solution

IV.3.2 Le tritium en phase gaz

IV.3.2.1 HTO

Ce paragraphe présente les résultats obtenus lors de l'analyse de la phase gaz concernant le tritium sous forme d'eau HTO. Pour rappel, HTO est piégé dans le premier pot du barboteur.

Lixiviation sur masses faibles de graphite (SLA2)

- Expériences à température ambiante

Lors des analyses de la phase gaz, pour les expériences SLA2-103-1, SLA2-103-2 et SLA2-107, le tritium sous forme HTO n'a pas été détecté. Toutes les mesures donnent des valeurs inférieures aux limites de détection, soit à chaque analyse des valeurs inférieures à 3,2 Bq. A partir de cette limite de détection, il est possible d'estimer que le relâchement est inférieur à 25,6 Bq cumulé à 680 jours. Le tableau 40 présente ces limites de détection.

Expérience	LD (Bq/analyse)	LD (Bq cumulé) 680 jours	LD (fraction d'inventaire %) 680 jours
SLA2-103-1	3,2	25,6	4.10^{-2}
SLA2-103-2	3,2	25,6	$3.9.10^{-2}$
SLA2-107	3,2	25,6	$2.8.10^{-2}$

Tableau 40 : Valeurs des limites de détection de HTO en phase gaz pour les expériences SLA2-103-1, 103-2 et 107

La quantité de tritium en phase gaz est liée à celle en solution par la relation suivante (détaillée au paragraphe III.3.1) :

Equation 26 $$A = A_V \times C_p \times V_{gaz}$$

Où A, activité en phase gaz, Bq
A_V, activité volumique dans le lixiviat, $Bq.L^{-1}$
V_{gaz}, volume de gaz vecteur, L

L'activité en tritium sous forme HTO en phase gaz est donc proportionnelle à l'activité en HTO en phase liquide, et peut être calculée à partir de l'activité volumique. Les résultats de ces calculs pour les trois expériences, présentés en annexe (Annexe 3), montrent une activité calculée en phase gaz calculée inférieure à la limite de détection. Seul le calcul pour la dernière échéance donne un résultat supérieur à la limite de détection. Ces calculs sont donc, dans l'ensemble, cohérents avec nos observations.

- Expériences à 50 °C

Le tritium sous forme HTO n'est pas détecté en phase gaz, lors des analyses concernant l'expérience SLA2-104, à 50 °C. Toutes les mesures donnent des valeurs inférieures aux limites de détection, soit à chaque analyse des valeurs inférieures à 3,2 Bq.
A 50 °C, le coefficient de partage C_p est de $8{,}27.10^{-5}$. Comme précédemment, les résultats de l'activité calculée en phase gaz, obtenus par le calcul, sont présentés en annexes (Annexe 3). Les valeurs calculées sont bien supérieures à la limite de détection et ne concordent donc pas avec les résultats expérimentaux.

Lixiviation sur masses élevées de graphites (SLA2 et G2)

- SLA2

Le relâchement du tritium sous forme HTO en phase gaz, pour les expériences SLA2-15 et SLA2-25, est présenté à la figure 59
.

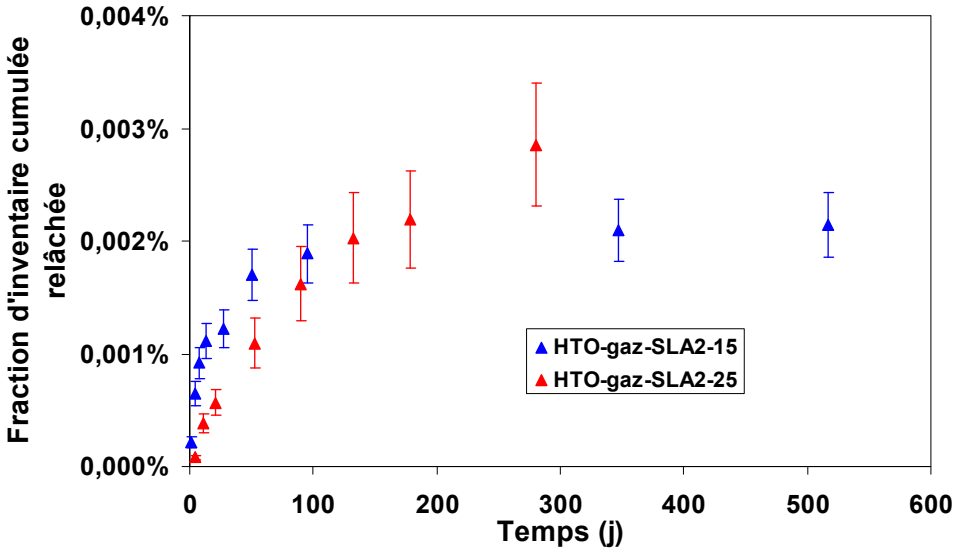


Figure 59 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées d'eau tritiée HTO en phase gaz en fonction du temps, pour les expériences SLA2-15 et SLA2-25

Le relâchement du tritium, lors de l'expérience SLA2-15, est rapide aux temps courts puis diminue. Les fractions d'inventaires à long terme sont en cours de stabilisation. A 512 jours le relâchement en tritium sous forme HTO en phase gaz est de 44,3 ± 2,4 Bq cumulé, soit $2{,}2.10^{-3} \pm 0{,}3.10^{-3}$ % de la fraction d'inventaire.
Pour SLA2-25, le relâchement en phase gazeuse augmente au cours du temps et à 280 jours le relâchement est de 108,1 ± 6,7 Bq cumulés, soit $2{,}9.10^{-3} \pm 0{,}5.10^{-3}$ %. Le relâchement dans les deux expériences est faible.

Les résultats des analyses sont différents des activités en phase gaz calculées à partir du coefficient de partage et de l'activité volumique en tritium dans la phase liquide (Annexe 3).

- G2-50

L'évolution du relâchement de HTO en phase gaz est présentée à la figure 60. La même tendance de relâchement que pour SLA2-15 est observée. A 180 jours le relâchement atteint une valeur de 37 ± 1,5 Bq cumulé soit $1{,}6.10^{-3} \pm 0{,}2.10^{-3}$ % de l'inventaire.

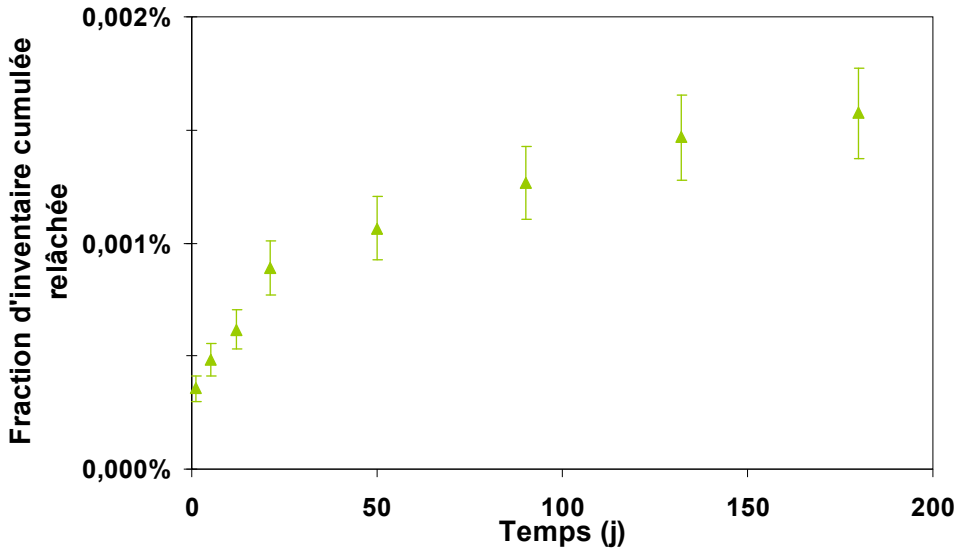


Figure 60 : Évolution de la fraction d'inventaire cumulée relâchée d'eau tritiée HTO en phase gaz en fonction du temps pour G2-50

IV.3.2.2 HT-TOL

Ce paragraphe présente les résultats obtenus lors de l'analyse de la phase gaz concernant le tritium sous forme HT-TOL. Pour rappel, ces espèces sont piégées sous forme HTO après oxydation dans le troisième et le quatrième pot du barboteur.

<u>Lixiviation sur masses faibles de graphite (SLA2)</u>

- Expériences à température ambiante : SLA2-103-2

Lors des expériences SLA2-103-1 et SLA2-107, l'analyse de la phase gaz a été réalisée en utilisant un gaz vecteur inerte. Aucun résultat concernant les molécules oxydables, dont HT-TOL, n'est donc acquis.

Lors de l'expérience SLA2-103-2, aucune activité sous forme de tritium oxydable, HT-TOL, n'est détectée en phase gaz. Le tritium, piégé dans le pot 1 ou bien dans le pot 3, étant mesuré de la même façon, les limites de détection sont les mêmes que pour le tritium sous forme HTO en phase gaz.

- Expériences à 50°C

L'évolution du relâchement de HT-TOL en phase gaz est présentée à la figure 61. La fraction d'inventaire cumulée relâchée en HT-TOL est stabilisé, avec une valeur à 438 jours

de 127 ± 13 Bq cumulé, soit $4{,}6.10^{-2}$ ± $0{,}7.10^{-2}$ % de l'inventaire : il n'y a plus de relâchement en phase gaz.

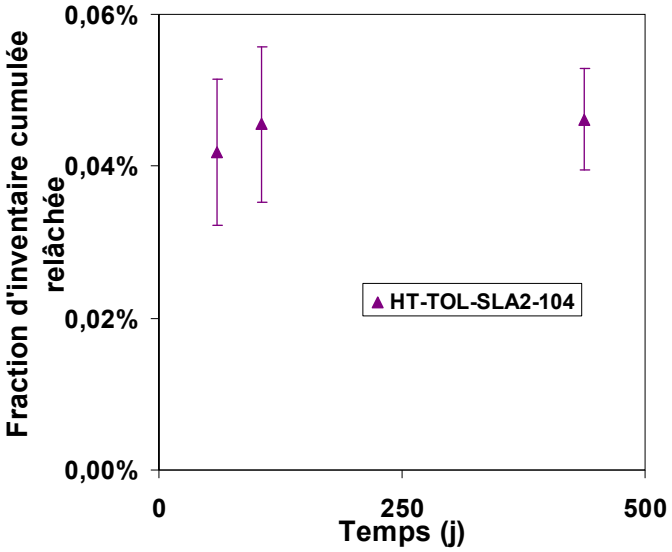


Figure 61 : Évolution de la fraction d'inventaire cumulée relâchée de tritium HT-TOL en fonction du temps, pour SLA2-104

Lixiviation sur masses élevées de graphite

- SLA2-15 et SLA2-25

La figure 62 présente le suivi des espèces HT-TOL en phase gaz pour les expériences SLA2-15 et SLA2-25.

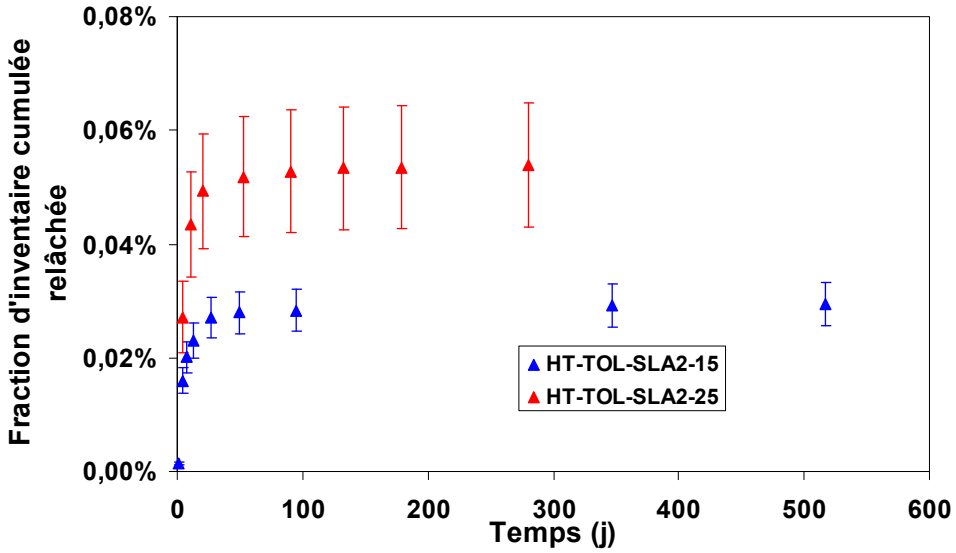


Figure 62 : Évolution des fractions d'inventaire cumulées relâchées de tritium HT-TOL en phase gaz en fonction du temps, pour SLA2-15 et SLA2-25

Le même comportement est observé pour les deux expériences : un relâchement rapide sur les trente premiers jours, puis un arrêt du relâchement en phase gaz. Les valeurs sont de

581 ± 28 Bq soit 0,029 ± 0,004% pour SLA2-15 à 512 jours, et 1562 ± 141 Bq soit 0,054 ± 0,011% pour SLA2-25 à 180 jours. La fraction d'inventaire relâchée pour SLA2-25 est deux fois supérieure à celle de SLA2-15. Il faut remarquer que le relâchement en phase gaz de tritium est majoritairement sous forme HT-TOL pour ces deux expériences.

- G2-50

Lors de cette expérience, aucune activité sous forme de tritium oxydable (HT-TOL) n'a été détectée en phase gaz. Le relâchement total à 180 jours est inférieur à 6.10^{-4}%.

IV.3.2.3 Discussions des résultats

Le tableau 41 présente les résultats des mesures du tritium en phase gaz, sous forme HTO et HT-TOL pour chaque expérience.

Expériences	Temps (j)	Tritium	Activités cumulées relâchées (Bq)	Fractions d'inventaire cumulées relâchées (%)
SLA2-103-2	680	HTO HT-TOL	<25,6 <25,6	$<4.10^{-2}$ $<4.10^{-2}$
SLA2-107 SLA2-103-1	680	HTO	<25,6	$<2.8.10^{-2}$
SLA2-104	438	HTO HT-TOL	<25,6 127 ± 13	$<9.10^{-3}$ $4,6.10^{-2} \pm 0,7.10^{-2}$
SLA2-15	512	HTO HT-TOL	44,3 ± 2,4 581 ± 28	$2,2.10^{-3} \pm 0,3.10^{-3}$ $2,9.10^{-2} \pm 0,4.10^{-2}$
SLA2-25	280	HTO HT-TOL	108,1 ± 6,7 1562 ± 141	$2,9.10^{-3} \pm 0,5.10^{-3}$ $5,4.10^{-2} \pm 1,1.10^{-2}$
G2-50	180	HTO HT-TOL	37 ± 1,5 <14	$1,6.10^{-3} \pm 0,2.10^{-3}$ $<6.10^{-4}$

Tableau 41 : Valeurs finales du relâchement du tritium en phase gaz pour toutes les expériences

Nous avons montré au paragraphe III.4.1.1, qu'il est possible de calculer la quantité de HTO en phase gaz, à partir de l'activité volumique en HTO en phase liquide. Ainsi l'activité présente dans la phase gaz est théoriquement proportionnelle à l'activité en solution, qui reste majoritaire.
Les résultats de ces calculs, présentés en annexe (Annexe 3), ne sont pas cohérents avec nos mesures expérimentales, et aucune proportionnalité entre l'activité mesurée en phase gaz et en phase liquide n'est démontrée.
Cette contradiction entre les résultats théoriques et expérimentaux peut s'expliquer par la présence d'une couche de graphite à la surface du lixiviat. En effet, cette couche crée lors de la lixiviation, forme une barrière entre la phase liquide et la phase gaz. Les deux phases, liquide et gaz, ne peuvent alors pas être en équilibre.
Lors du barbotage dans le lixiviat, cette couche de graphite entraine la formation de bulles en surface qui éclatent. Ces bulles ne sont pas uniformes. La fraction d'eau tritiée transférée peut donc variable.

Le tritium sous forme HT-TOL en phase gaz est détecté dans seulement trois expériences : SLA2-104, SLA2-15 et SLA2-25. Le relâchement est presque instantané, et est arrêté après 50 jours de contact.
Ces résultats en phases gaz mettent donc en évidence l'existence de deux formes de tritium : HT-TOL, relâchée à court terme, et HTO, qui est relâchée plus à long terme, et dont la majorité reste en phase liquide.

Deux études de lixiviation en milieu soude à pH = 13 sur des graphites irradiés anglais (WAGR et BEPO) mettent en évidence la présence de ces deux espèces en phases gaz [HANDY, 2006 ; MARSH, 2011]. Le relâchement maximum observé lors de l'expérience sur le graphite de BEPO atteint à 431 jours 0,39% en HTO et 0,0065% de HT-TOL. Leur expérience a même permis de séparer HT du mélange HT-TOL : à 431 jours 0,0040% de HT et 0,0025% de TOL. Ce graphite a connu une température d'irradiation plus faible que les français, et a été utilisé dans une pile refroidie à l'air. Ce graphite relâche plus de tritium sous forme HTO que HT, contrairement à nos échantillons de SLA2.

IV.3.3 Conclusion

Nos expériences établissent que le tritium est relâché des échantillons de graphite irradié, aussi bien en phase liquide qu'en phase gaz, mais en faible quantité.

En phase liquide, le relâchement du tritium atteint 1,41 % après 512 jours pour SLA2 et 1,59% après 180 jours pour G2.
Deux hypothèses concernant le relâchement en phase liquide peuvent être avancées.

- Une première hypothèse proposant un relâchement en deux étapes, avec dans un premier temps un relâchement rapide d'une fraction labile de tritium suivi d'une période de relâchement plus modéré de tritium moins mobile lié au graphite.

- Une deuxième hypothèse liant le relâchement à un mécanisme de diffusion avec une période de stabilisation commençant vers 100 jours de contact. En effet, les séries de données en fonction de la racine carrée du temps semblent suivre une loi linéaire assimilable à un processus de diffusion. Une augmentation de la fraction d'inventaire au temps longs serait la conséquence d'une diminution de la granulométrie.

En phase gaz deux espèces types de tritium sont relâchés : HTO et HT-TOL. Le tritium HTO provient de la phase liquide : en moyenne la fraction en phase gaz est 400 fois inférieure à celle en phase liquide. La forme HT-TOL est relâchée instantanément et n'est détectée que pour les échantillons de SLA2. Ces formes peuvent être formées à partir des réactions suivantes [MARSD, 2002 ; PODRU, 2006]:

$$C_s + H_2O \rightarrow CO_g + H_{2g}$$
$$C_s + 2H_{2(g)} \rightarrow CH_{4(g)}$$

IV.4 Les émetteurs gamma

Le graphite irradié contient différents radionucléides émetteurs gamma parmi lesquels le cobalt 60, le baryum 133 et le césium 137. Le relâchement de ces radionucléides a été suivi en fonction du temps.

IV.4.1 SLA2

IV.4.1.1 Lixiviation sur masses faibles de graphite

SLA2-103-1, SLA2-103-2 et SLA2-107

Les mesures ne donnent des valeurs significatives que pour le cobalt 60 relâché lors de la lixiviation SLA2-107.
La figure 63 présente le suivi du cobalt 60 en solution au cours du temps.

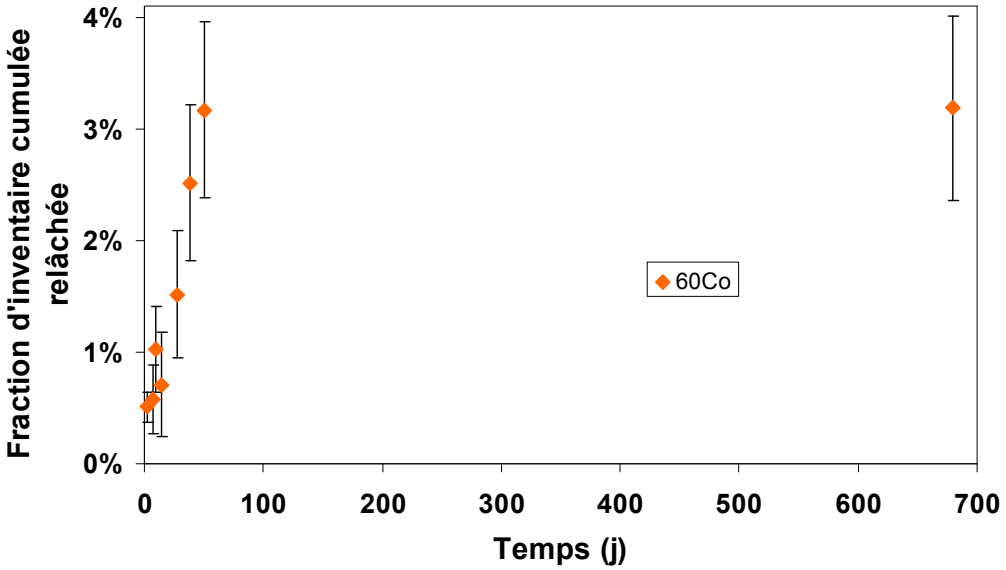


Figure 63 : Évolution de la fraction d'inventaire cumulée relâchée de cobalt 60 en fonction du temps pour l'expérience avec l'échantillon SLA2-107

Le relâchement a un caractère linéaire de 0 à 51 jours de contact, avec une vitesse de relâchement élevée de $5{,}7.10^{-2}$ %/j. A partir de 51 jours la fraction d'inventaire lixiviée est stabilisée à hauteur de 146 ± 35 Bq soit 3,18 ± 0,83 % : le relâchement est arrêté.

L'analyse finale de la poudre après lixiviation nous donne une valeur de 6029 ± 677 Bq/g (ramenée au 08/08/06). Cette valeur est cohérente par rapport à l'activité initiale de 6479 ± 603 Bq/g.

SLA2-104

Lors des analyses des prélèvements de lixiviat de cet échantillon, seul le cobalt 60 est détecté (figure 64) Les quantités relâchées en césium 137 et en baryum 133 sont inférieures aux limites de détection.
A 106 jours le relâchement atteint son maximum avec 42 ± 13 Bq relâchés cumulés, soit 0,88 ± 0,54 % de la fraction d'inventaire.

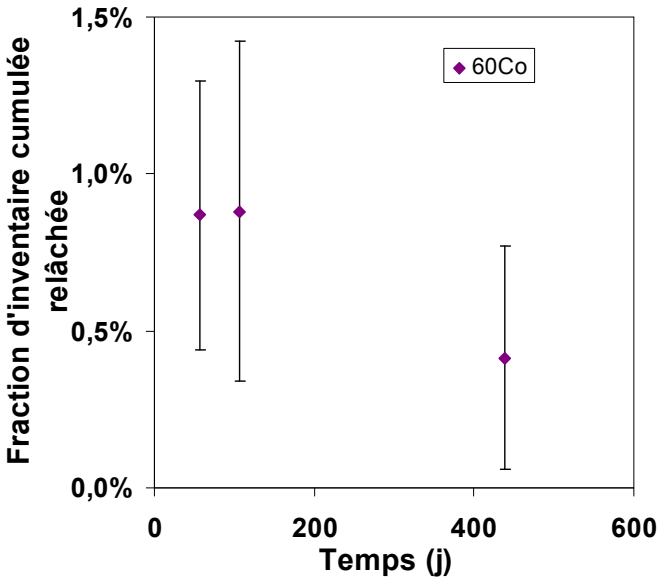


Figure 64 : Évolution de la fraction d'inventaire cumulée relâchée de cobalt 60 en fonction du temps pour l'expérience 104

En considérant les incertitudes de mesures, il est possible de conclure que pour les expériences de lixiviation sur faible masse, le relâchement du cobalt s'est effectué à des temps de contact graphite/soude inférieurs à 100 jours, et qu'aucun relâchement n'est observé après 100 jours.

IV.4.1.2 Lixiviation sur masses élevées de graphite

SLA2-15

Le suivi du relâchement du cobalt 60 et du césium 137 en fonction du temps est présenté à la figure 65. Le baryum 133 n'a pas été détecté.

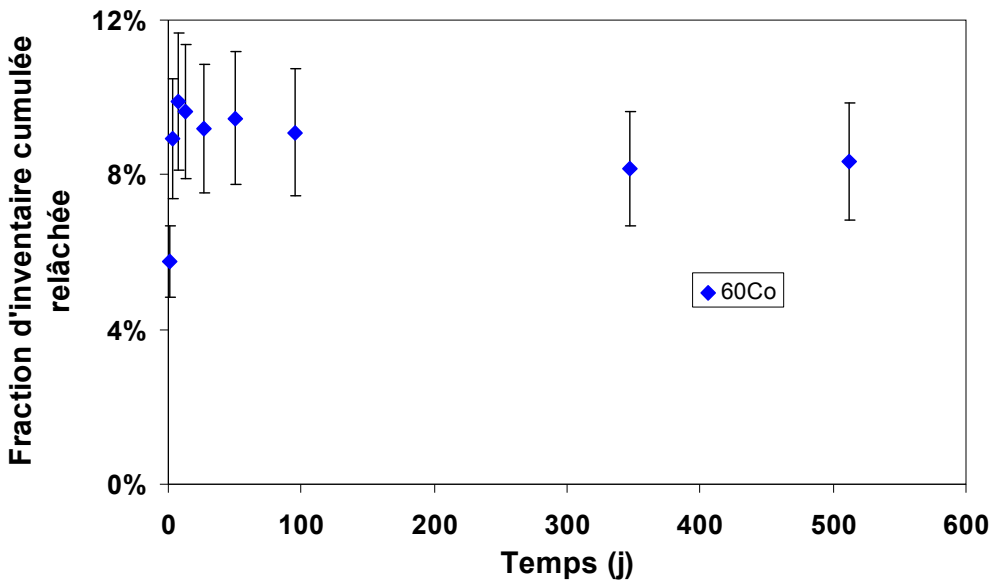


Figure 65 : Évolution de la fraction d'inventaire cumulée relâchée de cobalt 60 en fonction du temps pour l'expérience SLA2-15

Le relâchement du cobalt 60 se fait de 0 à 8 jours de contact où la quantité cumulée de cobalt augmente au cours du temps. A partir de 13 jours de contact la fraction cumulée relâchée a tendance à se stabiliser. A 512 jours, la fraction d'inventaire cumulée relâchée de cobalt 60 en solution est de 7731 ± 654 Bq cumulés, soit 8,34 ± 1,61%.

Le relâchement du césium 137 au cours du temps est présenté à la figure 66.

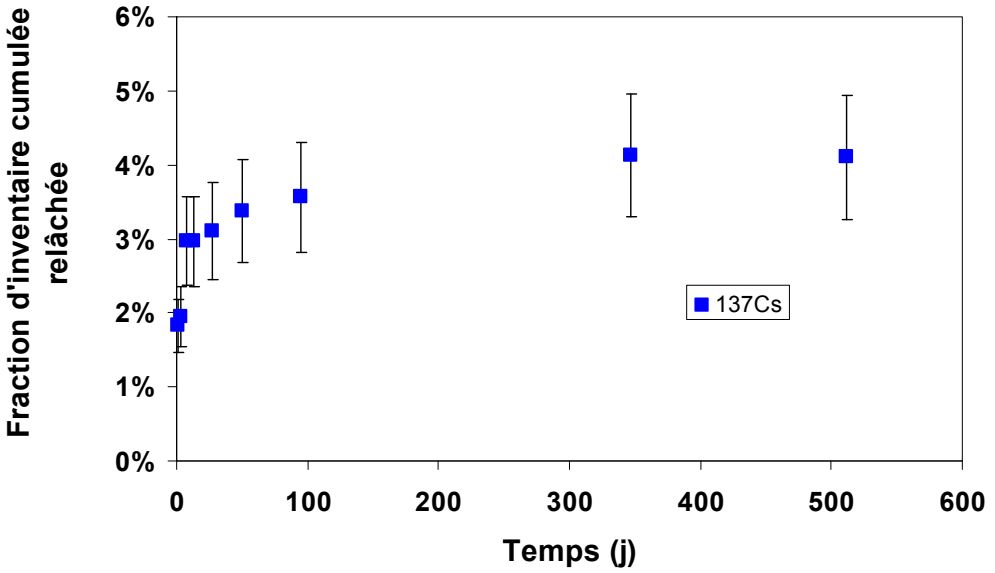


Figure 66 : Évolution de la fraction d'inventaire cumulée relâchée de césium 137 en fonction du temps pour l'expérience SLA2-15

Le relâchement du césium 137 en solution s'effectue sur les 8 premiers jours avec une vitesse de 0,7 Bq/j soit $1{,}7.10^{-1}$ %/j. La fraction d'inventaire lixiviée est ensuite stable, et atteint 17,0 ± 1,9 Bq, soit 4,1 ± 0,9 % de l'inventaire.

SLA2-25

La figure 67 présente le relâchement du cobalt 60 au cours du temps. L'activité cumulée relâchée en solution augmente de 0 à 53 jours et atteint 16623 ± 841 Bq soit une fraction d'inventaire de 3,33± 0,56 %. A partir de 53 jours, la fraction lixiviée est stabilisée, le relâchement est terminé.

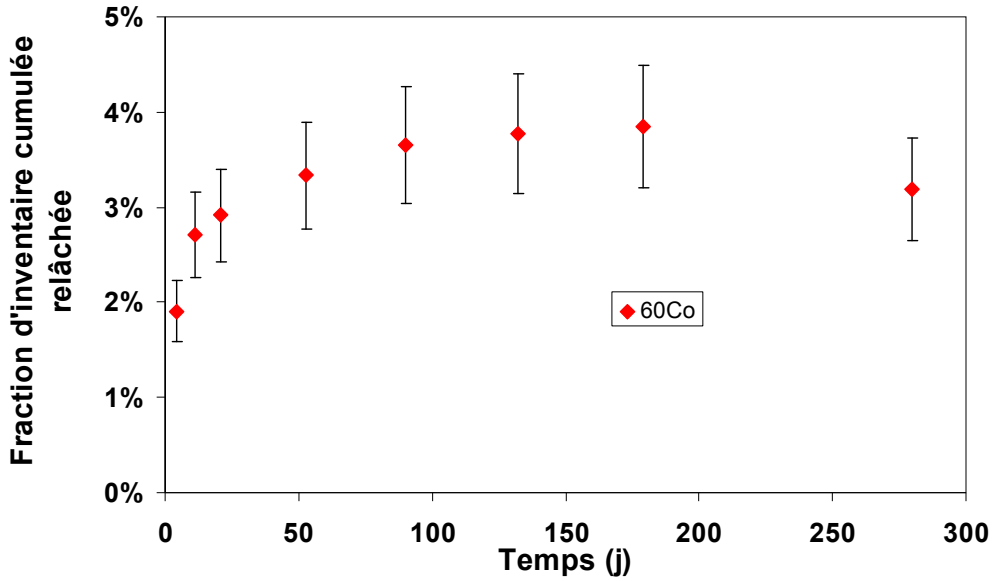


Figure 67 : Évolution de la fraction d'inventaire cumulée relâchée de cobalt 60 en fonction du temps pour l'expérience SLA2-25

Le relâchement du césium 137 est présenté à la figure 68.

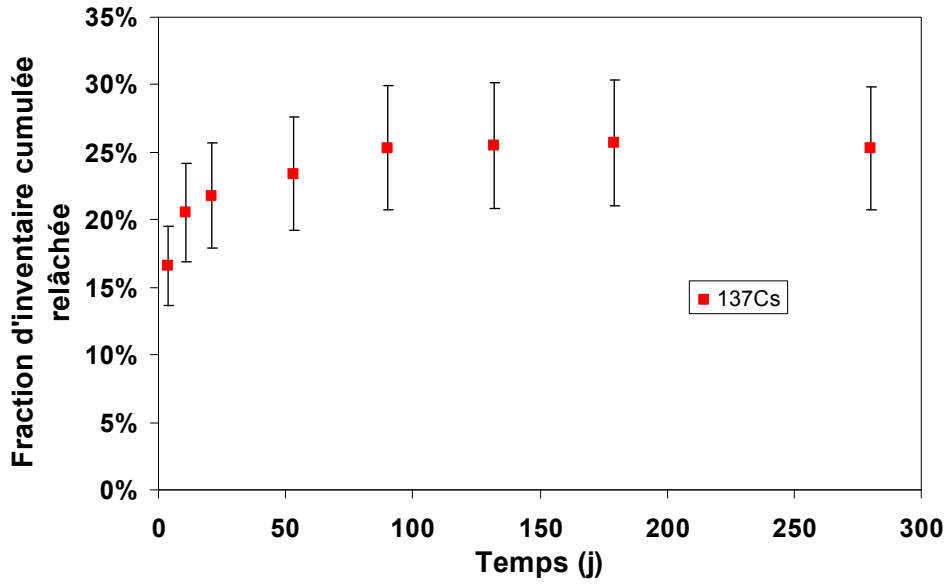


Figure 68 : Évolution de la fraction d'inventaire cumulée relâchée de césium 137 en fonction du temps pour l'expérience SLA2-25

La même tendance que dans l'expérience SLA2-15 est observée. Le relâchement est rapide aux temps de contact courts puis s'arrête à 53 jours. A ce temps l'activité cumulée relâchée atteint une valeur seuil d'environ 168,1 ± 10,2 Bq soit 23,4 ± 4,2 %. Cette valeur est tout de même six fois plus élevée que dans l'expérience SLA2-15.

Le baryum 133 est présent en solution et est mesuré aux trois premiers temps. L'activité diminue en solution jusqu'à ne plus être détectée (inférieure à la limite de détection). La valeur du relâchement mesuré au premier temps, à 4 jours, est de 13 ± 6 Bq soit 1,49 ± 0,73 % de fraction de l'inventaire. La quantité de baryum stable dans la matrice graphite n'est pas connu, mais il est probable que le baryum ait précipité sous forme de carbonate, cette forme étant la plus insoluble en solution basique avec un produit de solubilité $K_s = (4,0 \pm 0,5).10^{-10}$ à 25°C en solution basique [BACCA, 1967].

IV.4.2 G2

Lors de la lixiviation de l'échantillon de G2, le suivi du ^{60}Co, du ^{133}Ba et du ^{137}Cs a pu être réalisé (figures 69 et 70).

Le relâchement du césium 137 est rapide jusqu'à 21 jours, avec une vitesse de 12 Bq/j soit $2,2.10^{-1}$%/j. A partir de 21 jours, la quantité de césium 137 en solution se stabilise à environ 760 Bq soit 13,9 %, avec une vitesse résiduelle de $6,7.10^{-2}$ Bq/j soit $1,2.10^{-3}$ %/j.

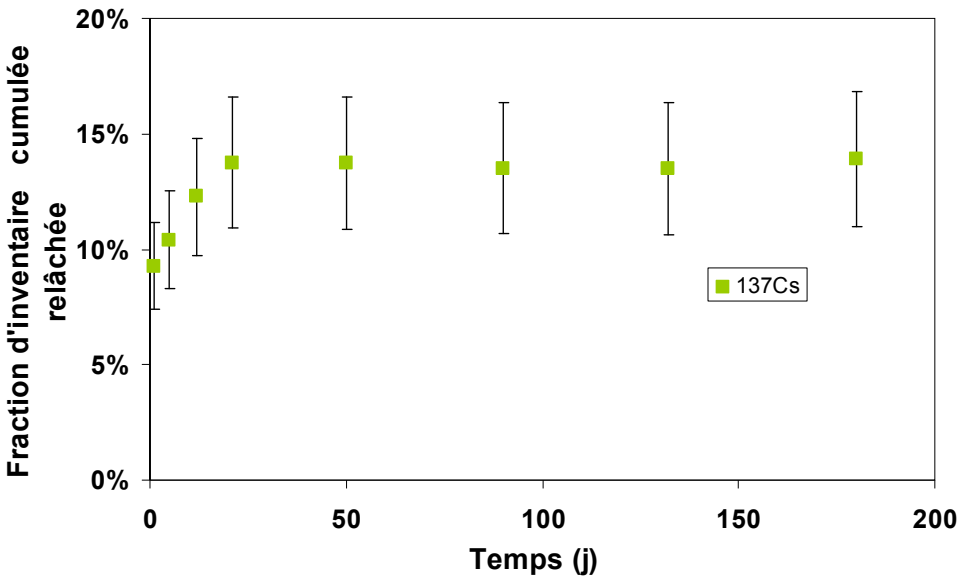


Figure 69 : Évolution de la fraction d'inventaire cumulée relâchée de l'échantillon G2 de césium 137 en solution au cours du temps pour l'expérience G2-50

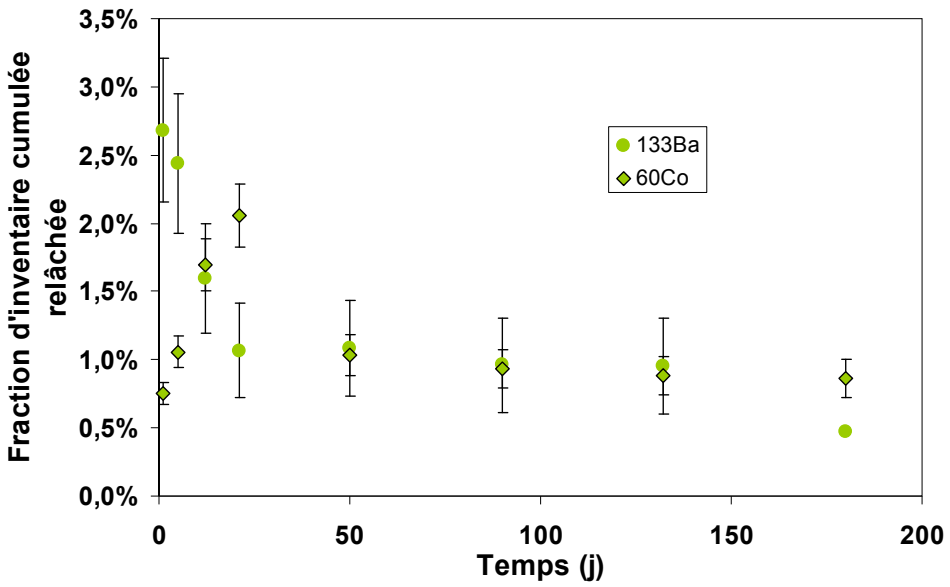


Figure 70 : Évolution de la fraction d'inventaire en baryum 133 et de cobalt 60 en solution en fonction du temps pour l'expérience G2-50

Le relâchement en solution du baryum 133 et du cobalt 60 est présenté sur la figure 69.
Une diminution rapide de la fraction d'inventaire en baryum 133 est observée sur les 21 premiers jours, puis un régime constant jusqu'à 180 jours (il n'est plus détecté en solution). Le dernier point de la courbe correspond à l'activité en baryum prélevée cumulée. Le cobalt 60 est relâché en solution jusqu'à 21 jours ($6{,}6.10^{-2}$%/j), puis la fraction d'inventaire en solution diminue, et atteint un plateau. A 180 jours, la fraction d'inventaire cumulée relâchée est de 481 ± 60 Bq soit 0,86 ± 0,14%.

IV.4.3 Conclusion

Les trois radionucléides émetteurs gamma qui ont pu être suivi en phase liquide sont le cobalt 60, le baryum 133 et le césium 137. Le cobalt 60 et le baryum 133 sont des radionucléides à vie courte (respectivement 5,27 ans et 10,53 ans de période radioactive). Le césium quant à lui a un temps de demi-vie de 30 ans.

Cobalt 60

Le relâchement du cobalt 60 a été suivi dans toutes les expériences de lixiviation. La première constatation est que les fractions d'inventaire cumulées relâchées maximales de cobalt 60 lixivié sont variables selon les expériences. Le tableau 42 présente les différentes valeurs de fraction maximales de cobalt 60 relâchées en solution.

Expérience	Fraction relâchée F_{max} (%)
SLA2-107	3,18 ± 0,83
SLA2-104	0,88 ± 0,54
SLA2-15	9,89 ± 1,77
SLA2-25	3,84 ± 0,64
G2-50	2,05 ±0,23

Tableau 42 : Comparaison des résultats obtenus pour le cobalt 60 pour les différentes expériences

Les fractions maximales d'inventaire relâchées sont assez dispersées : de 0,88% (SLA2-104) à 9,89% (SLA2-15). Cette dispersion a été observée lors de lixiviation de graphites irradiés, aussi bien sur bloc que sur poudre, dans l'eau et dans l'eau de chaux [PICHO, 2008].
Deux tendances pour ce radionucléide sont observées. Tout d'abord une première phase de relâchement commune à toutes les expériences. Une fois le maximum atteint, il n'y a plus de relâchement significatif, et l'activité en solution se stabilise ou bien diminue. Il se peut que le cobalt 60 précipite ou bien se resolubilise par des mécanismes de complexation. Seule une fraction labile de cobalt 60 est donc relâchée en solution.

Césium 137

Le relâchement du césium 137 a été suivi dans trois expériences : SLA2-15, SLA2-25 et G2-50. Ce radionucléide se comporte de la même façon lors des trois lixiviations : le relâchement est rapide aux temps courts, puis diminue : les fractions d'inventaires cumulées relâchées sont stabilisées aux temps plus long.

Expérience	Fraction maximale relâchée (%)
SLA2-15	4,10 ± 0,84
SLA2-25	25,70 ± 0,65
G2-50	14,82 ± 3,11

Tableau 43 : Fractions maximales relâchées de césium 137 en solution, pour SL2-15, SLA2-25 et G2-50

Les fractions maximales sont dispersées. Le relâchement le plus élevé est de 25,70 ± 0,65 %, pour l'expérience SLA2-25.

Les résultats dans la littérature montrent des valeurs de relâchement dispersées : de 10 à 20% pour G2 et Bugey dans l'eau et l'eau de chaux, et des valeurs supérieures à 30% pour les chemises de SLA2 dans l'eau [PICHO, 2008]. Cela est cohérent avec nos résultats.

Baryum 133

Le baryum 133 est mesuré dans deux expériences seulement : SLA2-25 et G2-50. Le relâchement de ce radionucléide diminue au cours du temps. Il n'est d'ailleurs plus mesuré dès 53 jours de contact pour SLA2-25.
Le baryum stable est présent dans le graphite en tant qu'impuretés. Les concentrations en éléments stables dans nos lixiviat n'ont pas été mesurées. Il n'est donc pas possible de déterminer si cette diminution est du à la précipitation du baryum, ou bien à un autre phénomène.
Les résultats disponibles, pour G2 et Bugey dans l'eau et l'eau de chaux, font état d'une fraction relâchée variant de 5 à 34 % [PICHO, 2008]. Ces valeurs sont plus élevées que les nôtres.

Tous les paramètres chimiques des solutions (pH, concentration en éléments stable,…) aux cours du temps ne sont pas connus. Il n'est donc pas possible de déterminer la spéciation des ces éléments et leur comportement (précipitation ou non). Néanmoins, il est observé que ces radionucléides sont relâchés aux temps courts de contact graphite-lixiviat, et que les fractions d'inventaires à long terme sont soit stables soit diminuent.

Conclusion générale

Les réacteurs nucléaires français de première génération, de type Uranium Naturel Graphite Gaz (UNGG), sont aujourd'hui tous arrêtés. Le démantèlement de ces réacteurs va générer des déchets radioactifs, dont environ 23000 tonnes de déchets graphite. Plusieurs options de gestion pour ces déchets sont proposées, la référence étant un stockage à faible profondeur (entre 100 et 200 m) en milieu argileux, au sein d'alvéoles en matériaux cimentaires.
La conception d'un tel stockage demande une connaissance approfondie des déchets et de leur comportement à long terme.
Il est important d'évaluer le possible relâchement des radionucléides contenu dans les déchets graphite ainsi que leur spéciation lors de l'arrivée de l'eau, afin d'évaluer leur migration hors du colis vers la biosphère.

Dans ce but, des expériences de lixiviation en milieu alcalin (pH=13) sur des échantillons de graphite irradiés ont été réalisées. Ce milieu simule le pH des eaux en milieu cimentaire.
Ces lixiviations ont permis de suivre le relâchement de plusieurs radionucléides au cours du temps, aussi bien en phase gazeuse qu'en phase liquide. Lors de cette étude il a été montré que les fractions totales d'inventaire relâchées décroissent dans l'ordre ^{137}Cs, ^{60}Co, ^{3}H et ^{14}C. Il est intéressant de noter que ce résultat est en accord avec ceux de la littérature, même si la plupart des mesures ont été faites en eau à pH neutre.

Tout d'abord nous nous sommes intéressés au comportement du carbone 14. Celui-ci est relâché en phase aqueuse comme en phase gaz.

Le carbone 14 en phase gaz est sous forme organique. Les fractions d'inventaire de carbone 14 relâchées en phase gaz sont faibles (inférieures à 0,1 %). La composition de la phase gaz n'a pas été déterminée. Mais d'après la littérature, il serait possible qu'elle soit formée d'un mélange de monoxyde de carbone et d'autres composés organiques volatils.

Dans la phase liquide, le relâchement cumulé de carbone 14 après plus de 500 jours est inférieur à 1%. Les deux formes organique et inorganique du carbone 14 ont été identifiées. Majoritairement il s'agit de carbone 14 stabilisés dans ces conditions alcalines sous formes de carbonates. La spéciation du carbone 14 organique n'a pas été réalisée.

Deux mécanismes contrôlant le comportement du carbone 14 à la lixiviation, et permettant l'interprétation des résultats, sont proposés.
Premièrement il peut être considéré que le relâchement s'effectue en deux étapes : une première étape, correspondant au relâchement d'une fraction labile (cinétique rapide), puis une deuxième étape avec un relâchement plus faible.
Deuxièmement un mécanisme suivant une loi de diffusion, avec la présence soit d'un relâchement initial, soit un effet de retard du à l'imprégnation de l'eau au sein des grains de graphite. Il faut noter que le comportement du carbone 12 organique suit le

même comportement que le carbone 14 organique. Aucun résultat sur le carbone 12 inorganique n'a été établi.

Il n'est pas possible de statuer à long terme sur le comportement du carbone 14 en solution au vu de nos résultats expérimentaux. En effet, aucun des deux mécanismes ne peut être privilégié, et le mécanisme de relâchement est sans doute plus complexe. Néanmoins, ces deux mécanismes n'ont pas le même impact à long terme s'ils sont appliqués au cadre du stockage. Les vitesses résiduelles de relâchement estimées pour le carbone 14 total varient de 0,05 à 0,9 %/an, cela signifierait que, dans nos conditions expérimentales, si les résultats sur des poudres de graphites sont valides pour des grands blocs de graphite, 100 % du carbone 14 au sein du graphite serait relâché dans une période de 100 à 2000 ans et sous condition que la vitesse reste constante au cours du temps. En réalité, la vitesse de relâchement sera plus faible car elle est fonction de la surface spécifique du graphite, qui est beaucoup plus faible pour les blocs que pour les grains utilisés dans les expériences de lixiviation.
Un mécanisme de diffusion implique que la vitesse de relâchement diminue dans le temps.
Toutefois, les résultats mettent en avant que le carbone 14 est majoritairement relâché sous formes de carbonates. En conditions de stockage, il pourrait donc être stabilisé par des phénomènes de précipitation avec les différentes phases dissoutes du ciment d'enrobage (formation de $CaCO_3$ par exemple).

Le tritium est libéré en phase gaz et en phase liquide, mais se trouve majoritairement sous forme HTO liquide (<2%).

Des formes oxydables sont mesurées en phase gaz pour les échantillons de SLA2. Il s'agit d'espèces de type HT ou bien de tritium organiquement lié (TOL). La proportion de ces différentes formes n'a pu être évaluée, puisque notre méthode expérimentale d'analyse de la phase gaz ne permet pas l'oxydation préférentielle de l'une ou l'autre des espèces. Dans le rapport SERCO de 2011 [MARSH, 2011], les auteurs ont mis au point une méthode qui permet cette différenciation par oxydation catalysée sélective. Il faut noter que la fraction HT-TOL est libérée de manière presque instantanée.
En phase liquide, les deux mêmes mécanismes de relâchement que pour le carbone 14 sont proposés. Dans le cadre d'un relâchement en deux étapes, la vitesse résiduelle de lixiviation lors de nos essais a été évaluée de 0,9 à 1,8% par an. Si on utilise le même raisonnement que pour le carbone 14, alors dans nos conditions expérimentales, et si tout le tritium est disponible à la lixiviation, alors 100% du tritium pourrait être relâchée sur une période de 50 à 100 ans.
S'il s'agit d'un mécanisme de diffusion, alors la vitesse diminuera dans le temps.
De par sa période de vie courte, le tritium aura un impact limité en stockage.

Les expériences SLA2-25 et G2-50 sont toujours en cours. D'autres analyses de la phase gaz et de la phase liquide sont prévues. La date d'arrêt des ces expériences n'a pas encore été définie.

Le relâchement de certains radionucléides émetteurs gamma comme le cobalt 60, le césium 137 et le baryum 133 a été suivi en phase liquide. On remarque que ces radionucléides sont relâchés à court terme, et dans des proportions variables (de 1 à 20 %). Le manque de données sur la composition des solutions de lixiviation ne nous permet pas de modéliser leur spéciation en solution.

Si nos travaux démontrent la présence de carbone 14 sous formes organiques, ils ne permettent pas de statuer quant à leur nature exactes. Seules des hypothèses, mettant en avant la présence d'acides carboxyliques en solutions, peuvent être faites. Il est donc nécessaire d'identifier les espèces présentes en solution.
La spéciation de ces molécules organiques pourrait être réalisée en plusieurs étapes.
Tout d'abord, il est possible de déterminer la présence de petits acides carboxyliques en solution, parmi lesquels l'acide acétique, l'acide formique, l'acide propanoïque et l'acide oxalique, par la technique de chromatographie ionique. Les acides carboxyliques, à pH = 13, sont sous leur forme ionique et donc peuvent être analysés par cette technique. Si cette présence est confirmée, alors les différentes fractions contenant les acides carboxyliques identifiés pourraient alors être collectées. L'analyse de ces fractions par une méthode telle que l'AMS (Accelerating Mass Spectrometry) mettrait alors en évidence la présence d'acides carboxylique marqués au carbone 14.
De même, l'analyse de nos échantillons par spectrométrie de masse, permettrait d'identifier d'autres possibles formes de carbone 12 organique.

Deux mécanismes de relâchement du tritium et du carbone 14 en solution s'accordent avec nos résultats ; les fortes incertitudes de mesures nous empêchent de discriminer l'un ou l'autre des mécanismes. Une possibilité pour diminuer ces incertitudes, serait d'augmenter encore les masses de graphite à lixivier. De même les séquences d'analyses de la phase liquide devraient être compatibles avec un tracé des résultats en fonction de la racine carrée du temps (1, 2, 4, 9, 16... jours).

La méthode utilisée dans cette étude pour l'analyse de la phase gaz, a permis de d'identifier différentes espèces en phase gaz, parmi lesquelles HTO, HT-TOL et du carbone 14 oxydable. Mais aucune distinction n'a pu être faite entre HT et TOL, et aucune avancée n'a été faite sur la composition de la fraction de gaz marquée au carbone 14. Dans le rapport Serco [MARSH, 2011], les auteurs ont mis en place un système capable de séparer ces différentes fractions à l'aide d'un système de colonne de gel de silice et de four avec des catalyseurs adaptés à l'oxydation spécifique du monoxyde de carbone et du dihydrogène. Il serait donc possible de mettre au point une technique basée sur ces mêmes principes.

Le manque d'informations sur la composition des lixiviats dans cette étude, ne permet pas d'établir la spéciation des radionucléides émetteurs gamma. L'analyse des solutions par chromatographie ionique et par ICP-MS permettrait de quantifier les éléments stables et donc de modéliser la spéciation.

Bibliographies

A.

[ANDRA - a] : **Andra**, Notre histoire, http://www.andra.fr/pages/fr/menu1/l-andra/1969---1991---les-origines-6720.html

[ANDRA - b] : **Andra**, lexique, http://www.andra.fr/index.php?id=glossaire__3_1&lettre=L

[ANDRA, 2008] : **Andra,** « recherche d'un site de stockage pour les déchets de faible activité vie longue (FAVL) », Rapport de synthèse, décembre 2008

[ANDRA, 2012] : **Andra**, « Catalogue descriptif des familles », Inventaire national des déchets et matières radioactifs, 2012

B.

[BACCA] **: D. P. Baccanari,** B.A. Buckman, M.M. Yevitz, H.A. Swain Jr.,, «The solubility of ^{14}C-labelled barium carbonate in aqueous systems», Talanta, 1968, vol. 15, 416 to 417

[BAIRD, 1972] : **T. Baird**, « The nature of the solid products from CO radiolysis », Carbon, 10 (1972), 723-728

[BAKER, 1970] : D.E. Baker, « Graphite as neutron moderator and reflector material », Nuclear engineering and design, 14 (1970) 413-444

[BARRE, 2006] : **B. Barré, B. Bonin**. « Les premiers réacteurs graphite-gaz : historiques et performances. Les réacteurs nucléaires à caloporteur gaz », e-den, (2006) CEA**,** 21-25.

[BASTI, 1993] **: D. Bastien**, « Réacteurs à uranium naturel graphite gaz », Techniques de l'Ingénieur, B 3180, 1993

[BASTO, 2006] :**G.M.N Baston et *al***., « A preliminary Study of the possible release of volatile tritium and carbon-14 from irradiated graphite in contact with alkaline water », SERCO, SA/ENV-0654

[BEST, 1985] : **J.V. Best**, W.J. Stephen, A.J. Wickham, «Radiolytic graphite oxidation », Progress in nuclear energy, 16 (1985), 127-178

[BISCO, 1942] : **J. Biscoe, B. E. Warren,** « An X-Ray Study of Carbon Black »**,** Journal of Applied Physics, Vol. 13, June, 1942, p.364-371

[BONAL, 2002] : **J.P. Bonal, I. Brésard, S. Parraud**, "Caractérisation du graphite des réacteurs de la filière UNGG", *Matériaux*, 2002

[BONAL, 2005] : **J.P. Bonal, J.C. Robin,** «Un matériau fascinant : le graphite » 2005**,** http://www-ist.cea.fr/publicea/exl-doc/00000016357.doc

[BONAL, 2007] **: J. P. Bonal,** « Le graphite des réacteurs UNGG – Eléments pour la compréhension du comportement du chlore dans le graphite ». Présentation orale lors de la réunion du GT « R&D Graphite » du 6 mars 2007

[BOQUE, 1962] : **M. Bocquet,** « Etude de la structure poreuse de graphite nucléaires par porosimétrie au mercure »**,** Journal of Nuclear Materials, 6, (1962), 96-106

C.

[CEA - a, 2002] : L'énergie nucléaire : fusion et fission, livret pédagogique n°5, 2002, ISSN 1637-5408

[CEA - b, 2002] : Le fonctionnement d'un réacteur nucléaire, livret pédagogique n°6, 2002, ISSN 1637-5408

[CEA - c, 2002] : Le cycle du combustible nucléaire, livret pédagogique n°7, 2002, ISSN 1637-5408

[CEA - d, 2005] : Les déchets radioactifs, livret pédagogique n°14, 2005, ISSN 1637-5408

[COMTE, 2010] : **J. Comte, C. Guy**, « Water impregnation kinetics in nuclear graphite samples from UNGG reactors », Technical report, WP6, Carbowaste, 2010

[CORNU, 1981] : **P. Cornuault**, « Modérateurs graphite », Techniques de l'Ingénieur, B 3680, 1981

E.

[EATHE, 1981] : **W.P. Eatherly,** « Nuclear graphite – The first years », Journal of Nuclear Materials, 100 (1981) 55-63

[ENGLE, 1984] **: G.B. Engle, B.T. Kelly**, « Radiation damage of graphite in fission and fusion reactor systems », Journal of Nuclear Materials, 122&123, (1984), 122-129

[EPRI, 2006] : Technical report, « Graphite Decommissioning : Options for graphite treatment, recycling or disposal, including a discussion of safety-related issues », Electric Power Research Institute, 2006

F.

[FRECH, 2007]: **C. Fréchou, J.P. Degros,** « Radiological inventory of irradiated graphite samples »**,** Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 273, (2007), 677-681

G.

[GOSMA, 2010] **: L. Gosmain**, «Microstructural changes in graphite due to fast neutron irradiation », Nuclear Graphite Technology Course, Carbowaste Eurocourse, octobre 2010

[GRAY – a, 1988] **: W.J. Gray, W.C. Morgan,** « Leaching of ^{14}C and ^{36}Cl from Hanford Reactor Graphite », Report PNL-6769, 1988

[GRAY – b, 1989] : **W.J. Gray, W.C. Morgan,** « Leaching of ^{14}C and ^{36}Cl from irradiated French Graphite », Report PNL-6989, 1989

H.

[HANDB, 1996] : Handbook of Chemistry and Physics, 77th edition, 1996-1997, David R. Lide, (ed), CRC Press, Boca Raton (USA)

[HANDY, 2006] : **B.J. Handy**, « Experimental study of C-14 and H-3 release from irradiated graphite spigot samples in alkaline solutions », AMEC NNC report 11996/TR/001, Issue 01, March 2006

[HOU, 2005] : **X. Hou,** « Rapid analysis of ^{14}C and ^{3}H in graphite and concrete for decommissioning of nuclear reactor »**,** Applied Radiation and Isotopes, 62 (2005), 871-882

I.

[IAEA, 2006] : **IAEA-TECDOC-1521**, « Characterization, Treatment and Conditioning of Radioactive Graphite from Decommissioning of Nuclear Reactors », 2006

[IAEA, 2010] : **IAEA-TECDOC-1647**, «Progress in radioactive graphite waste management », Vienne, 2010

J.

[JEFFE, 1990] : **N. L. Jefferies,** « The evolution of carbon-14 and tritium gases in a radioactive waste repository », NDA, NSS/R198, 1990

K.

[KELLY, 1982] **: B.T. Kelly**, « Graphite-The most fascinating nuclear material », Carbon, 20 (1982), 3-11

[KELLY, 2000-a] : **B.T. Kelly**, « The structure and manufacture of nuclear graphite », Chapter 2, IAEA-TECDOC-1154, Vienne, 2000

[KELLY, 2000-b] **: B.T. Kelly**, « Dimensional changes in graphite and the thermal expansion coefficient », Chapter 3, IAEA-TECDOC-1154, Vienne, 2000

L.

[LIU, 2008] **: Z. Liu, Q. Guo, J. Shi, G. Zhai, L. Liu** , « Graphite blocks with high thermal conductivity derived from natural graphite flake », Carbon, 46 (2008), 414-421

M.

[MALLE, 2007] : **A. Mallevre**, « L'histoire de l'énergie nucléaire de 1895 à nos jours », bulletin 133 de l'ARCEA

[MARSD, 2002] : **B.J. Marsden, H.L. Hopkinson, A.J. Wickham**, «The chemical form of Carbon-14 within graphite », Serco Assurance, SA/RJCB/RD03612001/R01 Issue 4, March 2002

[MARSH, 2011] : **T.A. Marshall et *al*.,** « Longer-term release of carbon-14 from irradiated graphite », SERCO, report SERCO/TAS/001190/001 Issue 2, 2011

[MAY, 1969] : **S. May, G. Pinte,** «Détermination quantitative des impuretés des graphites nucléaires par les méthodes de radioactivation analyse systématique», Journal of Radioanalytical Chemistry, Vol. 3 (1969) 329-343

N.

[NIST] : http://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/elements/b.html

P.

[PETIT, 1995] : **A. Petit, M. Brie**, «Graphite stack corrosion of Bugey-1 reactor », IAEA-TECDOC-901, UK, September 1995

[PETIT, 2010] : L. Petit, « French repository concepts for graphite waste », Nuclear Graphite Technology Course, Carbowaste Eurocourse, octobre 2010

[PICHO, 2008] : **C. Pichon,** « Comportement des radionucléides dans les graphites UNGG en milieu aqueux », 2008, Synthèse Bibliographique et proposition de programme**,** Note technique SA3C/LARC 08-02—Indice 0

[PODRU, 2006] : **T. Podruzhina,** « Graphite as radioactive waste: corrosion behavior under final repository conditions and thermal treatment », 2005, rapport FZJ, jül-4166

R.

[RN, 2007] : Mini table de radionucléides, EDP sciences, 2007

S.

[SANDE, 1999] : **R. Sander**, « Compilation of Henry's Law Constant for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry », Version 3, 1999, www.rolf-sander.net/**henry**/**henry**.pdf

[SDEC] : « Barboteur à carbone 14 HAG 7000 », notice d'utilisation, document N°98900124

T.

[TOWLE, 2011] : G. Towler, J. Wilson, L. Limer, T. Wickham, L. Harvey, « Optimisation of deep geological disposal of graphite waste », NDA, QRS-1378ZO-R1, V2.0, 2011

V.

[VAUDE, 2010] **: C.E. Vaudey**, « Effets de la température et de la corrosion radiolytique sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire : conséquences pour le stockage des graphites irradiés des réacteurs UNGG », Thèse de doctorat, octobre 2010

Annexes

Annexe 1 : Techniques analytiques

1.1 Pycnométrie hélium

La pycnométrie à hélium permet de déterminer la densité d'un matériau divisé ou poreux, à partir de la mesure très précise du volume d'un échantillon de masse connue. Le principe de la pycnométrie repose sur la loi de Mariotte. Il s'agit de détendre un gaz inerte (He) contenu dans un volume V_E maintenu à la pression P_1 dans une cellule de volume V_C contenant l'échantillon. Le volume de l'échantillon V_p est alors donné par la formule suivante :

$$V_P = V_C + V_E\left(1 - \frac{P_1}{P_2}\right)$$

avec : V_P volume de l'échantillon
V_C volume de la cellule
V_E volume d'expansion
P_1 pression d'hélium dans V_E
P_2 pression dans $V_E+V_C-V_p$

L'appareil utilisé est un pycnomètre AccuPyc 1330 (Micrometrics). Trois échantillons de graphite de G2 ont été analysés : un échantillon de poudre, et deux échantillons solides (blocs 1 et 2), dont le volume géométrique est calculé à partir de la mesure au pied à coulisse des arêtes des échantillons de forme parallélépipédique. Les valeurs de la densité mesurée par le pycnomètre et celles de la densité géométrique sont présentées dans le tableau 1-7.

Echantillon	Poudre	Bloc 1	Bloc 2
Masse (g)	0,3055 ± 0,0002	0,5716 ± 0,0002	0,5583 ± 0,0002
Volume mesuré (cm^3)	0,1340 ± 0,0006	0,260 ± 0,001	0,2538 ± 0,0002
Volume géométrique calculé (cm^3)		0,333± 0,008	0,332 ± 0,005
Densité (pycnométrie)	2,2799 ± 0,0103	2,1985 ± 0,0085	2,1994 ± 0,0019
Densité géométrique calculée		1,716 ± 0,041	1,680 ± 0,025

Tableau 1-1 : Résultats de l'analyse du graphite de G2 par pycnométrie

La densité mesurée de l'échantillon de poudre est proche de celle de la densité théorique d'un cristal parfait de graphite qui est de 2,2670g.cm^{-3}. Comme attendu, la poudre est donc exempte de porosité fermée.
Le calcul des valeurs moyennes obtenues à partir des résultats sur les deux blocs donne 1,699 ± 0,048 g.cm^{-3} pour la densité géométrique et 2,1992 ± 0,0087 g.cm^{-3}pour la densité du squelette carboné. Nos résultats sont concordants avec les données de la littérature [BONAL, 2007].

A partir de ces résultats, la porosité fermée peut être déduite selon la formule suivante :

$$P_{fermée}\% = (1 - \frac{d_{bloc}^{pycno}}{d_{poudre}^{pycno}}) * 100$$

Dans cet échantillon (G2), la porosité fermée est de 3,54 ± 0,14 % (moyenne sur 2 blocs).

La porosité ouverte est calculée à partir de la formule suivante :

$$P_{ouverte}\% = \left(1 - \frac{d_{bloc}^{géom}}{d_{bloc}^{pycno}}\right) * 100$$

Ce calcul nous donne une porosité ouverte (moyenne des deux blocs) de (22,74 ± 0,65)%. La porosité totale (ouverte + fermée) est alors de (26,3 ±0,7) %. Ces résultats sont cohérents avec les résultats issus de la littérature.

1.2 Porosimétrie mercure

Principe

Il a été énoncé par E.W. Washburn en 1921[3] . Le mercure est un liquide non mouillant, il ne peut pénétrer dans des pores que lorsqu'on lui applique une pression. C'est le cas de tous les liquides possédant un angle de contact avec l'échantillon supérieur à 90°. La pression appliquée sur le liquide est inversement proportionnelle à la taille des pores.
Seuls les pores, présentant une ouverture vers l'extérieur et ayant une allure de capillaire, (pore cylindrique) seront atteints par le liquide. Cela veut dire qu'une partie de la porosité ouverte ne sera pas prise en compte. Les résultats obtenus seront donc proches de la valeur réelle, mais pas exacts [Boquet].

Le diamètre des pores, D, est calculé à partir de la formule de Washburn :

$$D = \frac{-4\gamma \cos\theta}{P}$$

avec γ la tension de surface du mercure, θ l'angle de contact du mercure avec le matériau analysé et P la pression appliquée.

L'analyse par porosimétrie mercure donne d'autres informations telles que la densité apparente (géométrique), cela en appliquant une basse pression sur le mercure et la densité réelle par détermination du volume du squelette du solide à plus haute pression.
Les échantillons de G2 et de SLA2 ont été analysés par cette méthode. L'appareil utilisé est un AutoPore IV 9500 (Micrometrics). L'angle de contact entre le graphite et le mercure diffère selon les auteurs. Il varie entre 124°[4] et 152,5° [7]. Différentes mesures d'angles de contact sur du graphite nucléaire ont été effectuées par J. Bocquet [11]. La valeur trouvée et que nous avons choisie est de 140°. Remarquons qu'une valeur de l'angle de contact conduit à une échelle différente des rayons de pores.

Résultats

Echantillon G2

L'échantillon analysé est un bloc de masse m = 5,0750 ± 0,0004g. L'analyse nous donne la densité apparente et la densité du squelette carboné. Ces résultats sont comparés avec ceux obtenus par pycnométrie hélium au tableau 1-2.

[3] **E. W. Washburn,** « The dynamics of capillary flow » The Physical Review, Vol.XVII, March 1921

[4] **J.M.Molina, A. Rodriguez-Guerrero, M. Bahraini, L. Weber, J. Narcisco,** «Infiltration of graphite preforms with Al-Si eutectic alloy and mercury »**,** Scripta Materialia, 56 (2007), 991-994

Méthode	Densité (g.cm^{-3})	Densité géométrique (g.cm^{-3})
Pycnométrie	2,1978 ± 0,0027	1,699 ± 0,048* (calculé)
Porosimétrie mercure	2,21 ± 0,03	1,73 ± 0,03 (mesuré)

**moyenne des valeurs obtenues pour les deux blocs en pycnométrie.*

Tableau 1-2 : Comparaison des résultats de pycnométrie et de porosimétrie

Les valeurs obtenues par les deux méthodes sont proches et concordantes avec les résultats présentés par J.P. Bonal (densité géométrique de 1,70 g.cm^{-3}). Concernant la porosité ouverte, l'analyse donne (21,9 ± 0,3)%. La porosimétrie Hg donne une valeur tout à fait similaire à celle obtenue par pycnométrie He (22,74 ± 0,65)%.

Echantillon SLA2

L'échantillon analysé est un cylindre de masse m = 1,2036 ± 0,0004g. Les valeurs de densité obtenues sont 2,08 ± 0,03 g.cm^{-3} et 1,68 ± 0,04 g.cm^{-3} respectivement pour la densité du squelette et la densité géométrique. La porosité ouverte est de (19,0 ± 0,3)%. Dans la littérature elle est de 22 %.

Les deux échantillons ont une distribution de tailles de pores différente. En effet, le graphite de SLA2 présente une distribution à deux modes centrés l'un à 2 µm et l'autre à 0,04 µm, ce dernier étant majoritaire. Le graphite de G2 présente une distribution à un mode centré à 3,5 µm. L'origine de cette différence peut être due à la différence de composition initiale des graphites (coke différent) et/ou au procédé de synthèse mis en œuvre lors de leur fabrication.

1.3 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique qui permet de caractériser les matériaux cristallins ou les phases cristallines dans un matériau composite. Un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition ou **loi de Bragg** est réalisée

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Où n : nombre entier positif appelé ordre de diffraction
λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X
d : distance entre deux plans réticulaires
θ : angle de diffraction

Expérimentalement on accède à la valeur de la distance inter-réticulaire d (distance entre deux plans graphènes) ce qui permet de retrouver les paramètres de mailles (a, b et c).

En pratique, pour décrire les propriétés structurales du graphite, la taille des cristallites L_c (dimension dans la direction c) et L_a (dimension dans la direction a) sont utilisées comme paramètres. Ces paramètres peuvent être calculés à partir de la formule de Scherrer :

$$L_{hkl} = K\lambda/(\beta\cos\theta)$$

Avec K le facteur de forme (K=0.89 pour les raies *00l* et K=1,84 pour les raies *hk0,* λ la longueur d'onde de la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre (λ = 0,15406nm), β la largeur à mi-hauteur du pic et θ le demi-angle au sommet du pic de diffraction.

1.4 Prélèvement des gaz : Barboteur à carbone 14 HAG 7000

Milieu de piégeage et rendement

Afin de piéger le $^{14}CO_2$ deux milieux de piégeage ont été utilisés : le Carbo-Sorb® E et la soude NaOH à 1M.

- La soude

La soude permet de piéger le CO_2 gazeux sous forme de carbonate par réactions successives entre le dioxyde de carbone et les ions OH^-.

$$CO_{2(gaz)} \Leftrightarrow H_2CO_{3(aq)}$$

$$H_2CO_3 + OH^- \Leftrightarrow HCO_3^- + H_2O$$

$$HCO_3^- + OH^- \Leftrightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$

L'analyseur HAG 7000 est supposé avoir un rendement de capture du CO_2 de 99% dans la soude 1M (données fournisseur) à un débit de 20L/h. Afin d'avoir un rendement plus précis, des tests de capture du CO_2 ont été menés dans différentes solutions de piégeage. Ces tests ont été réalisés à l'aide d'une solution de carbonate de sodium marquée au carbone 14. Une quantité connue de cette solution est introduite dans un réacteur identique à ceux utilisés pour les expériences de lixiviation. Le réacteur est connecté au barboteur et l'analyse de la phase gaz est effectuée comme décrit au paragraphe II.3.1.2.
Par acidification (pH=1) de cette solution, les carbonates sont transférés sous forme de dioxyde de carbone gazeux. Il est alors piégé dans les pots de barbotages. Les solutions de piégeage sont alors analysées pour déterminer l'activité piégée. L'activité initiale de la solution marquée utilisée étant connue, nous pouvons calculer le rendement de piégeage.

Le piégeage dans la soude donne un bon rendement de piégeage de (98,5 ± 29,9)%, nous confirmons ainsi les données du constructeur.

	Pot 1	Pot 2	Pot 3	Pot 4
Rendement %	78,1 ± 10,7	17,4 ± 14,8	2,9 ± 23,63	<1%

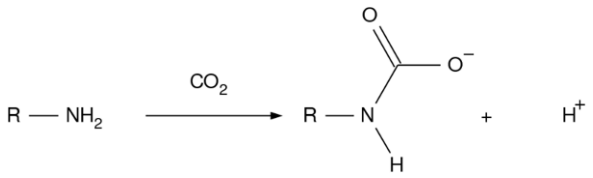
Tableau 1-3 : Rendement de piégeage du dioxyde de carbone dans la soude

La soude est le milieu conseillé par le constructeur, il s'agit du milieu de piégeage le plus utilisé au cours de nos expériences.

- Le Carbo-Sorb E®

Le Carbo-Sorb E® (Perkin-Elmer) est une solution contenant de la 3-methoxypropylamine, et dont le pH est de 11,5.Cette solution est habituellement utilisé pour le piégeage du CO_2

dans les appareils de combustion type oxidizer. L'amine réagit avec le CO_2 pour former des carbamates selon la réaction suivante :



La capacité de piégeage du Carbo-Sorb E® est de 4,8mmoles de CO_2 par mL, soit environ 0,108L de CO_2 dans les conditions normales de température et de pression (CNTP).

La mesure du rendement de piégeage a été établie selon le même protocole qu'avec la soude, mais seuls les deux premiers pots contiennent du Carbo-Sorb E®, les deux derniers contiennent de la soude. Lorsque la solution de carbonate de sodium est acidifiée jusqu'à pH=0, 20% de l'activité était manquante dans le premier pot de barbotage, alors que les conditions chimiques imposaient une récupération totale. Ceci a démontré qu'une partie de l'activité du ^{14}C a été perdue au sein de l'appareillage. Le Carbo-Sorb® étant un mélange assez volatil, même à basse température, les vapeurs se propagent dans la partie amont du barboteur et ne sont donc pas récupérées. Ce fait a imposé une phase de rinçage systématique du barboteur après chaque expérience menée. Après rinçage, le rendement de récupération du ^{14}C est proche de 100 %.
Lors de l'expérience SLA2-15 g, le choix de l'utilisation de cette solution dans le pot de barbotage n°1 a été fait.

Le constructeur donne de même des informations sur le rendement de conversion du four : il est indiqué que ce rendement est de 94%. Mais cette valeur a été obtenue pour un mélange ne contenant comme gaz organique que du méthane. Cette valeur n'est donc attribuable qu'au méthane. Aucun test n'a été réalisé dans notre laboratoire pour vérifier cette valeur.

1.5 Spectrométrie gamma

Principe

L'interaction des photons avec le détecteur à semi-conducteur conduit à une impulsion électrique d'amplitude proportionnelle à l'énergie des photons incidents. L'enregistrement de l'ensemble de ces impulsions fournit un spectre en énergie avec des pics aux énergies caractérisant les radionucléides. Cette méthode permet donc d'identifier un radionucléide et d'en déterminer l'activité[5].

Conditions d'utilisations dans nos expériences

Lors des expériences sur faibles masses, un faible volume de lixiviat a été prélevé. Les étalonnages alors disponibles sur les chaines gamma de Subatech, nous on conduit à dilué 1mL de solution d'un facteur 50. Un étalonnage d'un des spectromètres gamma a ensuite été réalisé avec une géométrie conservée SG50, mais avec un volume de solution de 10mL. Il a donc été possible d'analyser les solutions prélevées de l'expérience à15g sans les dilués (tableau 1-4).

Le spectromètre gamma utilisé au LARC est pourvu d'un étalonnage identique à ce dernier. Nous avons donc analysé nos 10mL non dilué de nos échantillons prélevés lors des expériences SLA2-25 et G2-50.

Expérience	Volume d'échantillon analysé (mL)	Temps de comptages (s)
SLA2-103-1	1 dilué dans 50	10000
SLA2-103-2	1 dilué dans 50	10000 à 100000
SLA2-107	1 dilué dans 50	25000 à 100000
SLA2-104	1 dilué dans 50	25000
SLA2-15	10 non dilué	54000
SLA2-25	10 non dilué	54000
G2-50	10 non dilué	54000

Tableau 1-4 : Conditions d'analyses des solutions par spectrométrie gamma

Le faible volume de lixiviat prélevé, lors des expériences sur faibles masses de graphite nous a contraints à diluer les échantillons avant analyse. Cette dilution augmente le risque d'avoir des résultats inférieurs aux limites de détection.

[5] NT-LNHB-08-05

1.6 Oxidizer: analyse du tritium et du carbone 14 dans un échantillon

Sample oxidizer modèle 307 (Subatech)

Principe

Un volume de 0,5 à 1 mL est déposé sur un Combusto-Cone™. Ce cône est alors placé dans un panier d'allumage en platine. Ce panier, à l'aide d'un bras automatique articulé, monte dans la chambre de combustion. L'échantillon est alors brûlé à une température d'environ 1300°C, sous un flux continu d'oxygène et d'azote.
Le carbone 14, sous forme de CO_2, est piégé dans 8 mL de Carbo-Sorb® E directement dans une fiole adapté pour la mesure par scintillation liquide (flacon de 20 mL). L'ajout de liquide scintillant spécifique se fait automatiquement à la fin de la combustion : 13mL de Monophase S® pour le tritium et 12mL de Perma fluor® pour le carbone 14.
Pour chaque échantillon la séquence de combustion suivante est appliquée :

- un blanc fait à partir d'eau des Abatilles (eau dont la teneur en tritium est la plus faible)
- deux à trois prises d'essais par échantillon (pour vérifier la répétabilité)
- un étalon mixte de carbone 14 et de tritium pour déterminer le rendement de combustion

Ces différentes séquences ont été mesurées par scintillation liquide sur l'appareil Tri-Carb 317OTR/SL (Packard).

Sample oxidizer modèle 0X-500 (LARC)

Principe

Un volume de 0,5 à 1 mL est déposé sur un support papier dans une nacelle en céramique. La nacelle est alors placée sur un portoir, appelé louche. Le portoir est alors introduit dans la chambre de combustion où l'échantillon est alors brûlé à 900°C sous flux d'oxygène et d'azote. Les gaz produits passent alors au travers d'un catalyseur permettant l'oxydation sous forme d'eau HTO et de $^{14}CO_2$. Le mélange barbote alors dans une première fiole, contenant de l'Oxysolve T, piégeant l'eau tritiée, puis dans une deuxième fiole contenant de l'Oxysolve C-400, piégeant le CO_2. Ces solutions ne nécessitent pas d'ajout de liquide scintillant. Les fioles, après combustion, sont donc prêtes pour la mesure par scintillation liquide.
La séquence de combustion suivie est:

- un blanc d'eau ultra-pure
- deux à trois prises d'essais par échantillon
- un étalon mixte de carbone 14 et de tritium

Ces différentes séquences ont été mesurées par scintillation liquide sur l'appareil Quantulus (Packard).

1.7 Scintillation liquide

Principe

La technique de mesure d'activité par scintillation liquide consiste à transformer le rayonnement ionisant consécutif à la désintégration (α, β) ou désexcitation d'un atome radioactif en un rayonnement lumineux détectable et quantifiable (P. Cassette).
La solution contenant l'élément radioactif à mesurer doit être mélangé à un milieu capable de convertir l'énergie cinétique d'une émission nucléaire en énergie lumineuse. Ce milieu est appelé liquide scintillant. Les molécules fluorescentes qui constituent le liquide scintillant sont excitées et le retour à l'état fondamental de celles-ci est accompagné par une émission de photons de fluorescence détectés par une photocathode.

Conditions

Selon la solution de piégeage utilisée (Carbo-Sorb® E ou soude à 0,1M) le liquide scintillant utilisé n'est pas le même. Lors des analyses sur le Tri-Carb, on associe au Carbo-Sorb® E le liquide scintillant Permafluor® E+ et à la soude le Hionic-Fluor (Perkin). Les proportions utilisées sont présentées au tableau 1-5. Lors des mesures avec le Quantulus, le liquide scintillant utilisé est l'Optiphase Hisafe (Perkin Elmer).

Appareil	Mélange utilisé	Volume solution de piégeage (mL)	Volume de liquide scintillant (mL)
Tri-Carb 317OTR/SL	Soude/Hionic-Fluor	7	13
	Carbo-Sorb® E/ Permafluor® E+	8	12
QUANTULUS	Soude / Optiphase Hisafe	8	12

Tableau 1-5 : Mélange utilisé lors des analyses des solutions de piégeage

Limite de détection

La limite de détection (LD) de la scintillation liquide est définie selon la relation suivante :

$$LD = 2 \times SD$$

Avec $$SD = \frac{2(1+\sqrt{1+2N_{bdf}})}{t \times V \times \varepsilon}$$

Où N_{bdf} : nombre de coups de bruit de fond compté
ε : efficacité de comptage
V : volume de solution prélevé pour l'analyse (L)
t : temps de comptage (s)

D'après la norme française NF 60-802-1

Annexe 2 : Méthode de calculs et incertitudes

2.1 Activité en phase gaz

- Activité cumulée relâchée

A chaque séquence, l'activité relâchée en phase gaz est mesurée par scintillation liquide béta, à partir d'un volume $V_{b'}$, prélevée dans les pots de barbotage d'un volume V_b = 130 mL. L'activité relâchée en phase gaz s'exprime alors par :

$$A_{\varphi gaz} = A_m \times \frac{V_b}{V_{b'}}$$

Avec : $A_{\varphi gaz}$ Activité relâchée en phase gaz, Bq
A_m Activité mesurée, Bq
V_b Volume de solution de piégeage totale, mL
$V_{b'}$ Volume de solution de piégeage analysée, mL

L'activité cumulée correspond alors à la somme de l'activité calculée au temps t et celles aux temps précédents. Par exemple, l'activité cumulée relâchée à t_3 ($3^{ème}$ échéance) est égale à la somme des activités relâchées aux temps t_1, t_2 et t_3.

$$A_{\varphi gaz,totale} = A_{\varphi gaz,t1} + A_{\varphi gaz,t2} + A_{\varphi gaz,t3}$$

- Fraction d'inventaire cumulée relâchée

La fraction cumulée relâchée est l'activité cumulée relâchée rapportée à l'activité totale introduite. Elle est calculée pour chaque temps d'analyse. Elle est exprimée en pourcentage.

$$F_{\varphi gaz} = \frac{A_{cumulée-\varphi gaz}}{m_{graphite} \times A_{i,graphite}} \times 100$$

Avec : $F_{\varphi gas}$ Fraction d'activité cumulée relâchée, %
$A_{cumulée\text{-}\varphi gaz}$ Activité cumulée, Bq
$m_{graphite}$ Masse de graphite, g
$A_{i,graphite}$ Activité massique initiale du graphite, Bq/g

2.2 Activité en phase liquide

- Activité cumulée relâchée

A chaque séquence, l'activité relâchée en phase liquide est mesurée soit spectrométrie gamma, soit par couplage oxidizer/scintillation liquide béta, à partir d'un volume $V_{c'}$,

prélevé dans le réacteur. Le volume total dans le réacteur est noté V_c. L'activité relâchée en phase liquide s'exprime alors par :

$$A_{\varphi-liquide} = A_m \times \frac{V_c}{V_{c'}}$$

Avec : $A_{\varphi\text{-liquide}}$ Activité relâchée en phase liquide, Bq
A_m Activité mesurée, Bq
V_c Volume de solution dans le réacteur, mL
$V_{c'}$ Volume de solution prélevé analysé, mL

L'activité cumulée correspond alors à la somme de l'activité calculée au temps t et celles prélevées du lixiviat aux temps précédents. Par exemple, l'activité cumulée relâchée à t_3 ($3^{ème}$ échéance) est égale à la somme des activités relâchées aux temps t_1, t_2 et t_3.

$$A_{cumulée-\varphi-liquide} = A_{\varphi-liquide-t3} + \frac{V_d}{V_c} A_{\varphi-liquide-t2} + \frac{V_e}{V_c} A_{\varphi-liquide-t3}$$

Avec V_d Volume total prélevé au temps t2, mL
V_e Volume total prélevé au temps t3, mL

- <u>Fraction d'inventaire cumulée relâchée</u>

La fraction cumulée relâchée est l'activité cumulée relâchée rapportée à l'activité totale introduite. Elle est calculée pour chaque temps d'analyse. Elle est exprimée en pourcentage.

$$F_{\varphi-liquide} = \frac{A_{cumulée-\varphi-liquide}}{m_{graphite} \times A_{i,graphite}} \times 100$$

Avec : $F_{\varphi\text{-liquide}}$ Fraction d'activité cumulée relâchée, %
$A_{cumulée\text{-}\varphi\text{-liquide}}$ Activité cumulée, Bq
$m_{graphite}$ Masse de graphite, g
$A_{i,graphite}$ Activité massique initiale du graphite, Bq/g

Calculs d'incertitudes

D'après la théorie de propagation des incertitudes, la variance d'une grandeur A dépendant de variables aléatoires x_i, s'exprime en fonction des variances respectives des grandeurs x_i selon l'équation :

$$\sigma^2{}_A = \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial x_i} \right)^2 \sigma^2{}_{xi}$$

Avec σ^2_A, la variance de la grandeur A

$\frac{\partial A}{\partial x_i}$, la dérivée partielle de A par rapport à la variable x_i

σ^2_{xi}, la variance de la variable aléatoire x_i

Tous les calculs d'incertitude dans ce manuscrit ont été réalisés à partir de cette loi.

- Exemple appliqué à la mesure d'activité par la scintillation liquide

Le nombre de coups mesuré en scintillation liquide est ramené à une activité volumique par le biais de l'équation :

$$A_m = \frac{(CPM - bdf)}{60 \times \varepsilon \times V}$$

Avec A_m, l'activité volumique de l'échantillon ($Bq.L^{-1}$)
CPM, le nombre de coups par minute compté
Bdf, le nombre de coups par minute du bruit de fond

L'incertitude étendue (k=2) de l'activité volumique est :

$$2\sigma(A_m) = 2A_m \times \sqrt{\frac{(\sigma^2{}_{CPM} + \sigma^2{}_{bdf})}{(CPM - bdf)^2} + \left(\frac{\sigma_V}{V} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_\varepsilon}{\varepsilon} \right)^2}$$

Avec σ_{CPM} et σ_{bdf}, l'incertitude sur le nombre de coups mesuré de l'échantillon et du bruit de fond respectivement. Déterminée à partir de la loi de Poisson.

$\frac{\sigma_V}{V}$, écart type relatif sur le volume d'échantillon prélevé

$\frac{\sigma_\varepsilon}{\varepsilon}$, écart type relatif sur l'efficacité de comptage

L'activité totale de l'échantillon (Bq) est calculée *via* l'équation 3 et l'incertitude étendue (k=2) associée *via* l'équation :

$$A = \frac{CPM - bdf}{60 \times \varepsilon \times V} \times V_e$$

Avec V_e, le volume de l'échantillon (L)

$$2\sigma(A_m) = 2A_m \times \sqrt{\frac{(\sigma^2{}_{CPM} + \sigma^2{}_{bdf})}{(CPM - bdf)^2} + \left(\frac{\sigma_V}{V}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_\varepsilon}{\varepsilon}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{V_e}}{V_e}\right)^2}$$

Avec $\frac{\sigma_{V_e}}{V_e}$, l'incertitude relative (à k=1) sur le volume d'échantillon prise à 1%

Annexe 3 : Résultats

Transfert d'eau tritiée de la phase liquide vers la phase gaz

	A en ph liq non cumulée(Bq)	2s	A vol ($Bq.L^{-1}$)	2s	C_p	V gaz	A phase gaz calc (Bq)	2s
SLA2-103-1	26,1	1,4	522,8	38,5	1,94E-05	15	0,15	0,01
	123,5	18,9	2470,0	397,7	1,94E-05	15	0,72	0,12
	146,3	7,3	2925,1	207,0	1,94E-05	15	0,85	0,07
	179,1	17,7	3581,8	396,3	1,94E-05	15	1,04	0,13
	323,3	9,1	6466,3	371,3	1,94E-05	15	1,88	0,14
	306,5	12,2	6129,7	391,4	1,94E-05	15	1,78	0,14
	241,0	6,2	4820,1	271,0	1,94E-05	15	1,40	0,11
	1866,4	343,6	37327,8	7120,4	1,94E-05	15	10,86	2,14
SLA2-103-2	138,7	6,6	2773,1	190,8	1,94E-05	15	0,81	0,07
	173,9	6,6	3477,3	218,0	1,94E-05	15	1,01	0,08
	185,4	8,9	3708,8	257,1	1,94E-05	15	1,08	0,09
	150,5	7,8	3010,2	217,2	1,94E-05	15	0,88	0,08
	166,0	33,7	3319,9	693,8	1,94E-05	15	0,97	0,21
	247,3	8,2	4946,5	297,2	1,94E-05	15	1,44	0,11
	248,8	7,2	4975,9	287,3	1,94E-05	15	1,45	0,11
	2167,3	71,8	43345,4	2600,0	1,94E-05	15	12,61	0,98
SLA2-107	37,0	7,4	739,8	152,1	1,94E-05	15	0,22	0,05
	202,2	5,4	4043,7	229,2	1,94E-05	15	1,18	0,09
	222,0	20,5	4440,3	465,9	1,94E-05	15	1,29	0,15
	220,6	15,0	4411,4	372,0	1,94E-05	15	1,28	0,13
	482,8	37,4	9655,6	889,9	1,94E-05	15	2,81	0,29
	496,4	22,1	9928,5	665,3	1,94E-05	15	2,89	0,24
	409,8	10,6	8196,8	461,0	1,94E-05	15	2,39	0,18
	1735,9	59,0	34718,8	2098,9	1,94E-05	15	10,10	0,79
SLA2-104	669,5	36,1	8927,3	656,2	8,27E-05	15	11,07	0,98
	889,6	45,0	11861,7	843,8	8,27E-05	15	14,71	1,28
	7019,0	318,4	93586,9	6318,6	8,27E-05	15	116,09	9,75
SLA2-15	453,7	14,1	9073,0	534,3	1,94E-05	15	2,64	0,20
	1156,3	31,3	23125,4	1315,3	1,94E-05	15	6,73	0,51
	1559,2	53,0	31183,7	1885,4	1,94E-05	15	9,07	0,71
	1716,5	80,3	34331,0	2351,0	1,94E-05	15	9,99	0,85
	2869,7	115,3	57394,4	3680,9	1,94E-05	15	16,70	1,36
	3138,1	340,1	62761,0	7490,5	1,94E-05	15	18,26	2,36
	4153,0	150,7	83059,3	5131,9	1,94E-05	15	24,17	1,92
	16228,2	1490,4	324564,2	33938,4	1,94E-05	15	94,45	10,95
	20956,1	1378,6	419122,7	34631,2	1,94E-05	15	121,96	11,78
SLA2-25	3799,80	165,5	37998,0	2519,5	1,94E-05	15	11,06	0,92
	5827,94	236,0	58279,4	3749,9	1,94E-05	15	16,96	1,38

	9596,76	373,7	95967,6	6082,2	1,94E-05	15	27,93	2,25
	15333,05	628,7	153330,5	9914,4	1,94E-05	15	44,62	3,65
	18716,00	769,7	187160,0	12116,8	1,94E-05	15	54,46	4,46
	16986,80	662,2	169868,0	10769,7	1,94E-05	15	49,43	3,99
	16471,92	678,1	164719,2	10668,0	1,94E-05	15	47,93	3,92
	25243,69	1420,5	252436,9	19002,2	1,94E-05	15	73,46	6,64
G2-50	1268,87	54,0	6344,4	416,7	1,94E-05	15	1,85	0,15
	3403,21	189,1	17016,0	1272,0	1,94E-05	15	4,95	0,45
	7112,46	250,7	35562,3	2175,5	1,94E-05	15	10,35	0,82
	12035,87	415,7	60179,3	3657,0	1,94E-05	15	17,51	1,38
	18876,56	823,6	94382,8	6263,2	1,94E-05	15	27,47	2,28
	24900,21	861,6	124501,1	7570,4	1,94E-05	15	36,23	2,85
	27449,34	1000,3	137246,7	8491,4	1,94E-05	15	39,94	3,18
	27793,80	976,0	138969,0	8490,8	1,94E-05	15	40,44	3,19

Ludivine Vendé

Comportement du graphite irradié en situation de stockage : Etude du relâchement et de la répartition des formes organiques et inorganiques du carbone 14 et du tritium en milieu alcalin

Nuclear graphite waste's behaviour under disposal conditions: Study of the release and repartition of organic and inorganic forms of carbon 14 and tritium in alkaline media

Résumé

23000 tonnes de déchets graphites seront générés lors du démantèlement de la première filière de réacteurs en France (9 réacteurs Uranium Naturel Graphite Gas, UNGG). Ces déchets radioactifs sont classés dans la catégorie Faible Activité Vie Longue (FAVL). Dans le cadre de la loi, l'agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra) étudie un concept de stockage à faible profondeur.

Cette étude s'intéresse plus particulièrement au carbone 14, qui est un des principaux radionucléides à vie longue (5730 ans) dans les déchets graphite, mais aussi au tritium qui est l'un des principaux contributeurs de la radioactivité à court terme. Ces deux radionucléides ont la particularité d'exister sous différentes formes, aussi bien en phase gaz ($^{14}CO_2$, HT,…) qu'en phase liquide ($^{14}CO_3^{2-}$, HTO,…). Leur spéciation va influencer leur migration du stockage vers l'environnement. Des expériences de lixiviation en milieu alcalin (NaOH 0,1mol.L^{-1}, simulant les conditions de stockage), ont été réalisées sur des échantillons de graphites irradiés provenant de deux réacteurs : SLA2 et G2, afin de quantifier leur relâchement et de définir leur spéciation.

Les études montrent que le carbone se trouve aussi bien en phase gaz qu'en phase liquide. Dans la phase gaz, le relâchement est faible (< 0,1%), et correspond à des formes oxydables. Le carbone 14 est relâché majoritairement en phase liquide : 65% de la fraction d'inventaire relâchée est sous forme de carbone 14 inorganique, et 35% de carbone 14 organique.

Deux formes de tritium ont été identifiées dans la phase gaz : HTO et HT/Tritium Organiquement Lié. Plus de 90% du tritium en phase gaz se trouve sous forme HT/TOL, mais ce relâchement est faible (<0,1%). Majoritairement le tritium est en phase liquide sous forme HTO.

Mots clés
Carbone 14, tritium, graphite nucléaire, réacteurs UNGG, déchets radioactifs, FAVL, lixiviation, relâchement, stockage, milieu alcalin

Abstract

23000 tons of graphite wastes will be generated during dismantling of the first generation of French reactors (9 gas cooled reactors). These wastes are classified as Long Lived Low Level wastes (LLW-LL). As requested by the law, the French National Radioactive Waste Management Agency (Andra) is studying concepts of low-depth disposals.

In this work we focus on carbon 14, the main long-lived radionuclide in graphite waste (5730y), but also on tritium, which is the main contributor to the radioactivity in the short term. Carbon 14 and tritium may be released from graphite waste in many forms in gaseous phase ($^{14}CO_2$, HT…) or in solution ($^{14}CO_3^{2-}$, HTO…). Their speciation will strongly affect their migration from the disposal site to the environment. Leaching experiments, in alkaline solution (0.1 M NaOH simulating repository conditions) have been performed on irradiated graphite, from Saint-Laurent A2 and G2 reactors, in order to quantify their release and characterize their speciation.

The studies show that carbon 14 exists in both gaseous and aqueous phases. In the gaseous phase, release is weak (<0.1%) and corresponds to oxidizable species. Carbon 14 is mainly released into liquid phase, as both inorganic and organic species. 65% of released fraction is inorganic and 35% organic carbon.

Two tritiated species have been identified in gaseous phase: HTO and HT/Organically Bond Tritium. More than 90% of tritium in that phase corresponds to HT/OBT. But release is weak (<0.1%). HTO is mainly in the liquid phase.

Key Words
Carbon 14, tritium, nuclear graphite, gas cooled reactor, radioactive waste, LLW-LL, leaching, release, disposal, alkaline media

l'université nantes angers le mans
PÔLE DE RECHERCHE ET D'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

ECOLE DES MINES DE NANTES