



Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

C. R. Chimie 7 (2004) 1129–1134



<http://france.elsevier.com/direct/CRAS2C/>

Mémoire / Full paper

Éléments chimiques à considérer dans l'aval du cycle nucléaire

Robert Guillaumont

7, rue Édouard-Branly, 91120 Palaiseau, France

Reçu et accepté le 1^{er} septembre 2003

Disponible sur internet le 13 octobre 2004

Résumé

La « chimie » en relation avec l'énergie nucléaire nécessite de connaître le comportement chimique de nombreux éléments et radioéléments naturels ou artificiels en présence de rayonnements ionisants. Leurs compositions isotopiques dépendent des événements qui ont lieu dans les réacteurs électrogènes, où des nucléides stables et radioactifs sont générés par des processus nucléaires. La fission des noyaux lourds produit des « produits de fission », isotopes stables ou radioactifs d'éléments de masse moyenne et des neutrons. Dans les conditions de mise en œuvre d'une fission entretenue, les neutrons conduisent à la production d'isotopes d'actinides et de « produits d'activation », isotopes radioactifs d'éléments variés. On présente ici quelques caractéristiques de leur production. Au total, une quarantaine d'éléments du tableau périodique doit être considérée. **Pour citer cet article :** R. Guillaumont, C. R. Chimie 7 (2004).

© 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Abstract

Chemical elements to be considered in back end of nuclear cycle. Chemistry dealing with nuclear energy needs to know the chemical behaviour of many elements and radioelements (natural and artificial) under ionising radiation. Their isotopic composition depends on events that arise in nuclear reactors, where stable and radioactive nuclei are produced by nuclear processes. Fission of heavy nuclei gives fission products that are stable or radioactive isotopes of medium mass elements and neutrons. In the conditions prevailing in nuclear reactors, neutrons give isotopes of actinides and activation products, isotopes of various elements. Characteristics of their productions are given. About 40 elements are concerned. **To cite this article:** R. Guillaumont, C. R. Chimie 7 (2004).

© 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

1. Introduction

La puissance mondiale électronucléaire installée est autour de 360 GWe. Elle fournit environ 2500 TWh/an (15 % de l'énergie électrique), et

consomme pour cela 50 000 t d'uranium naturel en produisant quelque 11 000 t de combustibles usés. Le stock cumulé de combustibles usés est de 250 000 t. Pour préparer le combustible nucléaire alimentant les réacteurs, il faut extraire l'uranium de ses minerais ou le plutonium de son minerai artificiel, qui est le combustible irradié ou le combustible usé. Cela nécessite des opérations en milieu très radioactif réalisées dans

Adresse e-mail : robert.guillaumont@wanadoo.fr
(R. Guillaumont).

des usines de retraitement, comme celles de la Hague. Toute transformation de la matière radioactive, donc des combustibles usés, la fractionne et peut disperser les éléments qu'elle contient. L'environnement peut être marqué. Une partie se retrouve dans les déchets nucléaires. Environ 30 % des combustibles usés sont retraités.

On examine ici quelques caractéristiques de la production d'éléments anthropogéniques dans les réacteurs nucléaires. Les définitions des termes utilisés et les notions essentielles de radioactivité sont données dans la référence [1].

2. Production d'éléments dans un réacteur nucléaire

2.1. Réacteur nucléaire

Il existe plusieurs types de réacteurs nucléaires. On considère ici un réacteur dit à eau pressurisée (REP), comme ceux d'EDF, de 900 et 1300 MWe. Dans un tel réacteur coexistent :

- du combustible nucléaire, sous forme de crayons étanches, constitués de pastilles d'oxyde d'uranium enrichi en ^{235}U , placées dans une gaine de zircalloy sous atmosphère d'hélium ;
 - des structures métalliques réunissant les crayons en assemblages ;
 - de l'eau sous pression (150 bar), saturée en hydrogène à pH contrôlé par des tampons chimiques ;
- le tout au sein d'une cuve étanche. Cette vue simpliste est suffisante pour comprendre ce qui suit.

La fission d'un noyau lourd fissile produit des « produits de fission », des neutrons rapides qui sont ralentis par l'eau et des rayons gamma de haute énergie. Les neutrons rapides et thermiques induisent des réactions nucléaires dans le combustible, sur l'eau et ce qu'elle contient et sur les matériaux de structure et leurs impuretés. Une radioactivité artificielle intense existe dans le cœur du réacteur, au sein de laquelle se développent des processus radiolytiques et chimiques complexes. La température au cœur des pastilles de combustible atteint plus de 1000 °C et celle à la surface, refroidie par l'eau, est de 300 °C. Les produits de fission et les actinides s'accumulent dans les pastilles de combustible sous ce gradient de température et dans les crayons et les produits d'activation apparaissent ailleurs. Après

un certain temps la réaction de fission en chaîne ne peut plus être entretenue dans le réacteur et les assemblages sont déchargés. Les produits de corrosion du circuit d'eau sont éliminés en continu.

Les quantités de radionucléides ou d'isotopes stables produits dépendent du taux de combustion du combustible (TC) mesuré en unité de quantité d'énergie produite par unité de masse de combustible, par exemple en GWj t^{-1} (1 MWj t^{-1} correspond à la fission de 1,053 gramme de matière fissile comme ^{235}U ou ^{239}Pu).

2.2. Produits de fission

Les neutrons thermiques fissionnent ^{235}U , ^{239}Pu , ^{241}Pu , et les neutrons rapides fissionnent ^{238}U . Chaque noyau donne instantanément en moyenne deux produits de fission primaires (PFP), deux à trois neutrons d'énergie élevée et des rayons gamma de désexcitation des PFP. Au moins l'un des deux PFP est émetteur β^- . Les PFP génèrent donc des chaînes de produits de fission secondaires (PFS). Les uns et les autres sont communément appelés produits de fission (PF). Ils peuvent conduire, par décroissance, à des isotopes stables. Il peut y avoir émission de neutrons retardés par des isotopes des chaînes qui contribuent à la fission. Au total, l'énergie libérée par la fission est de 200 MeV, dont 190 sont récupérés dans le réacteur. Une partie (10 MeV) est emportée par des neutrinos. Quelques fissions ternaires donnent du tritium. C'est la perte d'énergie des PF, des neutrons et des rayons gamma qui provoque l'augmentation de température du combustible.

Les PFP sont caractérisés par $30 < Z < 66$ et $76 < A < 161$. Ce sont des isotopes de 1/3 des éléments du tableau périodique des périodes 4, 5 et 6 (Fig. 1). En raison de l'asymétrie de fission, la majorité des PFP ont des valeurs de A de l'ordre de 97 et 137. Ils génèrent jusqu'à 6 PFS. Le nombre total des PFP et PFS est de l'ordre de 500, mais 250 sont couramment détectés et répertoriés. Les périodes des PF peuvent aller jusqu'à 10^6 ans et plus. Les sections efficaces de fission sont connues, de sorte qu'en principe on peut calculer, pour des conditions données de fluence des neutrons dans les pastilles de combustible et de compositions initiales des combustibles, les quantités produites après un temps donné de fonctionnement. Des codes de calculs sont disponibles. Ils sont recoupsés,

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	s		d										p					
1	H 1																	He 2
2	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
3	Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	La* 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
7	Fr 87	Ra 88	Ac** 89	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109	110	111	112		114		116		

**	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103
*	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71

Fig. 1. Tableau périodique. Encadré violet, limite du domaine des PF. Jaune PA. Rouge, Radioélément artificiel. Bleu; radioélément naturel. Caractère gras, éléments en quantité supérieure à 50 g t⁻¹ de combustible usé.

pour certains radionucléides, par des mesures directes ou indirectes de rendement.

Pour un combustible donné, on rapporte les quantités produites au TC après un temps donné après la sortie du réacteur du combustible. Ces valeurs sont quasiment proportionnelles au taux de combustion moyen (TCM). Des valeurs indicatives théoriques sont données dans le Tableau 1 pour des combustibles standards, dits UOX1, usés au TCM de 33 GWj t⁻¹. Les valeurs réelles qui sont publiées dans divers bilans correspondent à peu près à ces valeurs. Ce sont souvent des moyennes. Actuellement, les combustibles usés UOX1 sont les plus nombreux en France. Les PF mentionnés dans le Tableau 1 sont ceux dont les périodes et des quantités sont respectivement supérieures à quelques années et quelques dizaines de grammes par tonne. Le classement des PF peut être fait par ordre décroissant d'activité ou de quantités (Tableau 1). Bien entendu, les quantités de PF dépendent des combustibles et des TCM. On peut facilement obtenir les bilans par extrapolation linéaire en fonction du TCM. Les combustibles sont variés et adaptés aux filières de réacteurs. Pour des raisons d'exploitation, la tendance est d'augmenter le TC, ce qui nécessite d'augmenter l'enrichissement initial en ²³⁵U. Les combustibles usés à venir auront, notamment en France, des TCM pouvant atteindre 60 GWj t⁻¹. Enfin les combustibles MOX sont utilisés dans certains pays. Dans l'avenir, les quantités de PF par tonne de combustible augmenteront. Le Tableau 2 donne des indications sur les combustibles UOX2, UOX3 et MOX.

2.3. Actinides

Des isotopes de U, Np, Pu, Am et Cm sont produits dans les pastilles de combustible par un jeu compliqué de réactions nucléaires indiquées schématiquement sur la Fig. 2, accompagnées d'émissions alpha, bêta et gamma des produits des réactions. À ces séquences se superposent la fission des isotopes fissiles de Pu. Parmi tous les radionucléides formés, certains s'accumulent, en raison des valeurs convenables des sections efficaces de capture de neutrons et de fission, ainsi que de leur période.

Les actinides sont caractérisés par 89 < Z < 103. Ce sont des radioéléments, dits aussi éléments 5f en raison du remplissage progressif de la sous-couche électronique 5f de leurs atomes (voir Fig. 1 et § 3.1).

On dispose de codes pour calculer les quantités d'actinides produites pour des conditions données. Les données du Tableau 2 concernent le combustible UOX1 et MOX. Comme pour les PF, les classements par ordre d'importance décroissante de l'activité ou des quantités d'actinides sont différents (la séquence est ²⁴¹Pu > ²³⁸Pu > ²⁴⁴Cm > ²⁴¹Am >...). Les remarques précédentes concernant la signification des valeurs de quantités de PF sont aussi valables pour les actinides. Toutefois, les quantités produites ne sont pas proportionnelles au TCM.

En se référant aux quantités mises en jeu dans les combustibles usés, on appelle U et Pu actinides majeurs, tandis que les autres actinides sont appelés actinides mineurs.

Tableau 1

Quantités supérieures à 50 g de produits de fission présents dans 1,13 t de combustible usé UOX1, enrichi à 3,5 % en ^{235}U et « brûlé » à 33 GWj t^{-1} à deux époques après sa sortie de réacteur, quatre et 300 ans (encore dans sa gaine à cette époque). Quantités calculées en grammes (source EDF)

Élément*	4 ans				300 ans		
	Quantité calculée	Nombre de masse	Radionucléide		Élément	Radionucléide	
			Période T	Quantité		Quantité approchée	Nombre de masse
H		3	12,3 a	0,06			
Se	54	79	$6,3 \times 10^4$ a	5	5	79	5
Kr	357	85	10,7 a	20	340		
Rb	353				375		
Sr	883	90	28,5 a	489	385		
Y	461				460		
Zr	3595	93	$1,5 \times 10^6$ a	714	3590	93	710
Mo	3335				3330		
Tc		99	$2,1 \times 10^6$ a	823		99	820
Ru	2157	106	1 a	10	2150		
Rh	487				450		
Pd	1245	107	$6,5 \times 10^6$ a	200	1465	107	200
Ag	76				76		
Te	472				470		
I	209	129	$1,6 \times 10^7$ a	170	210	129	170
Xe	4310				4310		
Cs	2642	134	2,06 a	28,6	1271	135	350
		135	3×10^6 a	353			
		137	30,17 a	1170			
Ba	1565				2300		
La	1206				1200		
Ce	2339	144	284 j	19	2315		
Pr	1109				1100		
Nd	4006				4000		
Pm		147	2,62 a	170			
Sm	794	151	93 a	16	890		
Eu	130	154	8,5 a	18	150		
		155	4,9 a	11			
Gd	76				100		
Total**	34 226			3931			

* La composition isotopique n'est pas celle de l'élément naturel. ** Y compris des isotopes non mentionnés.

Activité β totale, environ 2×10^4 TBq. Classement par activité : $^{137}\text{Cs} > ^{134}\text{Cs} > ^{144}\text{Ce} > ^{144}\text{Pr} > ^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y} > ^{106}\text{Ru}$.

2.4. Produits d'activation

Les structures métalliques des assemblages contiennent des impuretés qui sont activables aux neutrons par réaction nucléaire (n, gamma). Les activités de principaux produits d'activation (PA) produits par les assemblages de combustibles UOX₁ sont connues. Les plus fréquents sont, ^{55}Fe ($T = 27$ a), ^{60}Co ($T = 5,27$ a), ^{14}C (5730 a), ^{59}Ni ($7,5 \times 10^3$ a), ^{63}Ni ($T = 96$ a) et ^{93}Zr ($1,5 \times 10^6$ a). Ramenées à la tonne de combustible, ces

activités sont respectivement de l'ordre de 900 Ci, 4000 Ci, 4 Ci, 500 Ci, puis 0,1 Ci pour 300 kg de métal.

2.5. Bilan général

D'une façon globale, on peut dire que, dans les combustibles usés UOX₁, les proportions des éléments sont en pourcentages 95,5 pour U, 1 pour Pu, 0,1 pour les actinides mineurs et 3,5 pour les PF. La radioacti-

Tableau 2

Quantités d'actinides présents 4 ou 5 ans après déchargement du réacteur, par tonne de métal lourd initial (U et Pu ou dans 1,13 t de combustible UOX). Il s'agit des combustibles UOX1 enrichi à 3,5% en ^{235}U (35 kg de ^{235}U et 965 kg de ^{238}U) et « brûlé » à 33 GWj t^{-1} , UOX2 enrichi à 3,7 % en U235 et « brûlé » à 45 GWj t^{-1} , de UOX3 enrichi à 4,7 % en ^{235}U et « brûlé » à 60 GWj t^{-1} , MOX (U appauvri à 8,3 % de Pu civil), brûlé à 45 GWj t^{-1} et de combustible RNR (U appauvri à 19,5 % en Pu civil) et « brûlé » à 140 GWj t^{-1} . Quantités calculées en kilogrammes (source EDF)

Radioélément	Radionucléide Période en années	Quantités après 4 ans		Quantités après 5 ans		
		UOX1	UOX2	UOX3	MOX	MOX-RNR
U	234 ($2,45 \times 10^5$)	négligeable	0,203	0,182	0,155	0,484
	235 ($7,08 \times 10^8$)	10,296	6,686	5,840	1,163	0,522
	236 ($2,34 \times 10^7$)	4,225	4,97	6,076	0,251	0,333
	238 ($4,49 \times 10^9$)	940,430	929,100	909,800	888,800	662,800
Total U		955,160		921,9		664,150
Pu	238 (87,7)	0,163	0,337	0,508	2,516	5,605
	239 (24119)	5,722	5,903	6,414	21,200	87,340
	240 (6569)	2,217	2,761	3,220	18,220	54,170
	241 (14,4)	1,135	1,385	1,773	8,019	8,491
	242 ($3,70 \times 10^5$)	0,490	0,882	1,196	7,527	21,380
Total Pu		9,731	11,270	13,115	57,482	176,986
Np	237 ($2,14 \times 10^6$)	0,416	0,611	0,867	0,167	0,405
Am	241 (432,2)	0,272	0,426	0,348	3,418	5,131
	242m (152)	négligeable	négligeable	0,001	0,031	0,199
	243 (7380)	0,091	0,247	0,328	1,912	5,212
	243 (28,5)	négligeable	négligeable	0,001	0,011	0,028
Cm	244 (18,1)	0,023	0,079	0,159	0,812	1,963
	245 (8500)	0,001	0,005	0,015	0,106	0,96
	245 (8500)	0,001	0,005	0,015	0,106	0,96
Total AM		0,803	1,40	1,72	6,50	13,00

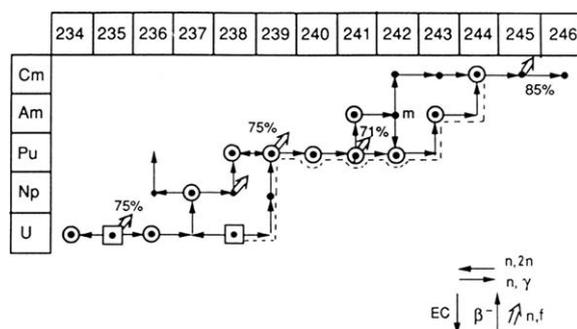


Fig. 2. Voies simplifiées de production des actinides dans un combustible « brûlé » à 33 GWj t^{-1} selon les processus nucléaires indiqués : (n,2n), réaction 1 neutron, 2 neutrons), (n, γ), capture radiative, EC, capture électronique, β^- , émission bêta moins, (n,f) fission par neutron. Les émissions alpha ne sont pas indiquées, il s'agit de ^{236}Pu donnant ^{232}U , ^{242}Cm donnant ^{238}Pu et ^{244}Cm donnant ^{240}Pu . La voie principale de production est doublée par des pointillés. Carrés : radionucléides initialement présents. Ronds : radionucléides cumulables.

Le combustible passe de 0,001 à environ 20×10^3 TBq par tonne (environ 0,6 Ci par cm^3 , 1 g de $^{226}\text{Ra} = 1$ Ci par définition = $3,7 \times 10^{10}$ Bq). La transformation de U et Pu en 35 kg de PF par tonne de combustible conduit à une perte de masse de 0,003 %. Le déchargement annuel d'un REP de 900 MWe donne 23 t de U, 240 kg de Pu, 18 kg d'actinides mineurs et 800 kg de PF. La puissance thermique dégagée par les combustibles usés est largement supérieure au kW. Elle décroît d'abord, avec une période de 30 ans, puis beaucoup plus lentement après.

3. Place des radionucléides dans le tableau périodique

3.1. Tableau périodique

On distingue les radionucléides à vie courte et à vie longue. Cette distinction vient de la classification des déchets radioactifs, la coupure étant à 30 ans.

Le tableau périodique présenté sur la Fig. 1 est un tableau de radiochimiste, qui montre notamment la

place des lanthanides et des actinides, éléments importants dans le contexte du nucléaire. Une description précise des actinides nécessite de remplacer le concept de sous-couche 5f par les sous-couches $5f_{5/2}$ à 6 électrons et $5f_{7/2}$ à 8 électrons. Le premier électron 5f apparaît avec Pa, le troisième membre de la série des actinides, alors qu'il apparaît normalement dans Ce pour les lanthanides. Les énergies des orbitales 5f et 6d sont très proches pour les premiers actinides, ce qui est différent du cas des lanthanides. Aussi, les propriétés chimiques des éléments des deux séries ne sont vraiment semblables qu'au-delà de Am et Eu. Les éléments Th, Pa et U sont souvent plus proches du point de vue chimique des éléments 5d, Hf, Ta et W que des lanthanides.

3.2. Degré d'oxydation des éléments formés dans les réacteurs

Les degrés d'oxydation des éléments dans la transformation de la matière non radioactive sont bien connus. Pour les éléments produits à la suite de phénomènes nucléaires, ce n'est pas toujours le cas. Ils dépendent de la nature du milieu où ils naissent (métal, oxyde, solution), de la température, du processus qui les produit (émissions alpha, bêta et gamma, fission) et de la dose de rayonnement. Les PFP ou les entités de recul suite à une désintégration sont des atomes très épluchés, qui récupèrent, en se les partageant, les électrons de leurs parents pour devenir des ions ou des atomes. Les phénomènes redox classiques n'entrent en jeu que lorsque la radioactivité diminue.

Les degrés d'oxydation des actinides en solution et à l'état solide sont nombreux notamment pour les premiers éléments de la série : U (3 à 6, stable 6), Np (4 à 7, stable 5), Pu (3 à 7, stable 4) Am (3 à 6, stable 3) Cm (3 et 4, stable 3) et on connaît des degrés exotiques par exemple dans les sels fondus. Leur chimie est très riche. Leur comportement à l'état de traces, voire à

l'échelle des indicateurs (10^{-10} M), accessible grâce à leur radioactivité, peut être différent de celui qu'ils adoptent en quantité macroscopique. Cela est aussi vrai pour tout élément.

4. Conclusion

Dans la chimie qui touche au nucléaire (combustibles frais ou usés, retraitement des combustibles, déchets radioactifs), on retrouve tout ou partie des radionucléides évoqués ici. Cela dépend du sort des combustibles usés. S'ils sont mis directement aux déchets, tous les radionucléides produits dans les crayons (et les assemblages) y sont. Le retraitement des combustibles usés pour en extraire les éléments dits valorisables, parce qu'ils contiennent encore de la matière fissile, répartit les radionucléides entre plusieurs catégories de colis de déchets et en rejette de faibles quantités sous forme d'effluents gazeux ou liquides. Tous les déchets dits de haute activité et à vie longue posent le problème du retour à la biosphère des radionucléides survivants à une époque donnée, très lointaine si tout se passe comme on peut le prévoir pour l'évolution d'un stockage de ces déchets en formation géologique profonde. Ce retour est conditionné in fine par les multiples réactions chimiques des éléments concernés. C'est pourquoi il convient de bien connaître leur chimie. Tous les autres nombreux déchets radioactifs, à vie courte ou renfermant des traces de radionucléides à vie longue, issus des multiples activités mettant en œuvre la radioactivité, y compris la maintenance des réacteurs nucléaires, posent avec plus ou moins d'acuité des problèmes analogues.

Référence

- [1] J.-P. Adloff, R. Guillaumont, *Fundamentals of Radiochemistry*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 1993.