

Fontenay-aux-Roses, le 21 septembre 2015

Monsieur le président de l'Autorité de Sûreté Nucléaire

Avis/IRSN N° 2015-00295

Objet : PNGMDR - Inventaires des matières organiques et complexants dans les colis de déchets MA-VL

Réf. Lettre CODEP-DRC-2015-014620 du 13 avril 2015

Par lettre en référence vous avez demandé l'avis de l'IRSN sur l'étude relative aux inventaires de matières organiques et complexants dans les colis de moyenne activité à vie longue (MA-VL) transmise par le CEA conformément au Plan national de gestion des matières et déchets radioactifs (PNGMDR). Ladite étude répond à la demande inscrite au 2 du II de l'article 18 du décret n°2013-1304 du 27 décembre 2013 établissant les prescriptions du PNGMDR : « *Concernant le cas particulier des déchets technologiques contenant des matières organiques, irradiants ou riches en émetteurs alpha : [...] le CEA transmet aux ministres chargés de l'énergie, de la sûreté nucléaire et de la défense, pour le 31 décembre 2014, un rapport présentant un inventaire des matières organiques présentes ainsi que des complexants qu'elles sont susceptibles de produire au sein des colis de déchets alpha à produire ou en cours de production. Ce rapport comprend, en outre, les résultats des campagnes de mesures de dégazage en cours et les comparaisons avec les résultats de la modélisation. Il complète l'estimation des taux de dégazage des colis de déchets alpha en y ajoutant l'estimation de l'hydrogène provenant de la radiolyse de l'eau interstitielle du béton du conteneur.* »

Adresse courrier

BP 17
92262 Fontenay-aux-Roses
Cedex France

Siège social

31, av. de la Division Leclerc
92260 Fontenay-aux-Roses
Standard +33 (0)1 58 35 88 88
RCS Nanterre B 440 546 018

Vous demandez en particulier à l'IRSN d'analyser la pertinence et/ou la suffisance :

- des données et hypothèses retenues pour définir l'inventaire des matières organiques ainsi que des complexants qu'elles sont susceptibles de produire ;
- de la démarche de validation des modèles retenus pour l'estimation des taux de dégazage des colis de déchets alpha.

Vous demandez également à l'IRSN de vous faire part des éventuelles préconisations qui pourraient être définies vis-à-vis des travaux de recherche et développement qu'il conviendrait de réaliser.

• Contexte

Les colis MA-VL objet de l'étude du CEA contiennent des déchets technologiques riches en émetteur alpha générés lors des opérations d'exploitation, de maintenance ou de démantèlement réalisées dans les installations du cycle du combustible ainsi que dans les opérations de reprise et de

conditionnement de déchets anciens. En conditions d'entreposage et de stockage, les matières organiques contenues dans certains de ces déchets subissent plusieurs processus de dégradation (notamment sous l'effet de l'irradiation et de la lixiviation) conduisant à la formation, d'une part de gaz (tel que le dihydrogène) dont l'accumulation peut présenter un risque d'inflammabilité, d'autre part de produits de dégradation hydrosolubles (PDH). Ces derniers sont des complexants potentiels des radionucléides pouvant ainsi, en conditions de stockage, augmenter leur solubilité et/ou modifier leur rétention par l'ouvrage ou l'argilite. En particulier, les matières organiques seront soumises à la radio-oxydation puis à la radiolyse et l'hydrolyse couplées conduisant à la formation et au relâchement de molécules de faibles masses molaires potentiellement complexantes telles que les acides carboxyliques, les alcools, les cétones, les esters ou encore les peroxydes et hyperoxydes. En réponse aux prescriptions du PNGMDR, le CEA présente dans son document :

- l'inventaire des matières organiques contenues dans les déchets des colis MA-VL ;
- la démarche d'évaluation de la nature et de la quantité de gaz produits par dégradation des déchets (terme source gaz dans la suite du présent avis) et les résultats expérimentaux disponibles ;
- les travaux de détermination de la nature et de la quantité de PDH formés par dégradation des déchets (terme source chimie dans la suite du présent avis) et les études conduites sur le pouvoir complexant des PDH formés.

Le CEA expose également les enseignements tirés des expériences de transfert et d'adsorption des PDH sur l'argilite du site de Bure.

De l'examen du dossier transmis, l'IRSN retient les principales conclusions ci-après.

- Inventaire des matières organiques contenues dans les déchets CEA

Les colis produits ou à produire identifiés par le CEA sont des conteneurs métalliques de 500 L et 870 L dans lesquels les déchets sont bloqués par une matrice cimentaire. La composition chimique des déchets contenus dans les colis identifiés est bien définie¹ et cette connaissance a permis au CEA de lister les polymères industriels présents dans les déchets irradiants ou riches en radionucléides émetteurs alpha. Les polymères retenus par le CEA pour ses études des PDH formés sont cohérents avec ce recensement, à l'exception des résines échangeuses d'ions (REI) identifiées dans l'inventaire des matières organiques mais qui ne sont pas prises en compte dans les études présentées dans le document. A ce stade, l'IRSN estime que ceci est acceptable dans la mesure où le CEA a précisé que le conditionnement pour ces REI n'est pas décidé. L'IRSN note que le CEA a également examiné le cas de polymères dits modèles (sans additifs) afin de mieux appréhender l'effet de la formulation des polymères industriels. L'IRSN souligne que les données retenues par le CEA permettent de définir l'inventaire des matières organiques tel que demandé dans le cadre du PNGMDR. Toutefois, au-delà de l'attendu, l'IRSN recommande que le CEA prenne également en compte les matières organiques contenues dans la matrice cimentaire elle-même (adjuvants utilisés pour améliorer les propriétés rhéologiques du matériau).

¹ L'Institut s'était prononcé en ce sens par l'avis IRSN/2012-00277 du 22 juin 2012.

- Estimation du terme source gaz

Conformément à la demande du PNGMDR, le CEA considère que les gaz formés proviennent non seulement de la radiolyse des matériaux organiques présents dans les déchets mais **également de celle de l'eau interstitielle de la matrice cimentaire de confinement, ce qui n'appelle pas de remarque.**

La radiolyse des matériaux organiques présents dans les déchets conduit à la formation de différents gaz (H_2 , HCl, HF, CH_4 , CO_2 , etc.). Compte-tenu du fait que les risques en terme d'inflammabilité dans les installations d'entreposage et de stockage sont principalement liés à l'accumulation de dihydrogène, le CEA a ciblé ses études sur le calcul du taux de dégazage des colis en dihydrogène (modélisation et mesures). Le CEA mentionne par ailleurs que la formulation des polymères industriels limite le relâchement des autres gaz. Dans le cas particulier du polychlorure de vinyle (PVC), le CEA indique que le chlorure d'hydrogène, produit de la dégradation sous irradiation du polymère et pouvant entraîner des phénomènes de corrosion interne du conteneur, est en grande partie piégé par les charges calciques contenues dans le polymère industriel. L'IRSN reconnaît que ce phénomène est possible mais souligne que le CEA ne détaille pas les conditions opératoires retenues pour les études et ne fournit aucune estimation quantitative de ce mécanisme. De plus, le CEA ne présente aucun élément concernant les autres gaz. De fait, et considérant les risques de perte de confinement associés au dégagement des différents gaz (notamment corrosion interne du conteneur et montée en pression à l'intérieur du colis), **l'IRSN estime que le CEA devrait évaluer le terme source gaz global et démontrer que la nature et les quantités de gaz produits ne pourront pas porter atteinte au caractère confinant du colis.**

Les colis recensés dans l'étude sont des colis riches en émetteurs alpha pour lesquels la matrice cimentaire n'entre pas en contact direct avec les sources d'irradiation (colis de déchets hétérogènes). L'IRSN convient que la puissance absorbée par la matrice cimentaire est dans ce cas limitée et que la contribution de la radiolyse de l'eau porale à la production de dihydrogène est négligeable. Pour ces colis, le CEA a développé le modèle STORAGE² (Simulation Tool of RAdiolySis Gas Emissions) afin d'estimer la production de dihydrogène par dégradation des matières organiques. Pour le conforter, le CEA a conduit des campagnes de mesures globales et unitaires sur des fûts primaires de déchets dits « alpha Pu PEGASE³ » (cas enveloppe en ce qui concerne la radiolyse alpha des déchets contenant des polymères). **L'IRSN considère que les conditions expérimentales retenues pour ces campagnes de mesure n'appellent pas de remarque particulière et relève que la confrontation des mesures de production de dihydrogène de radiolyse sur les colis de déchets réels avec les résultats de la modélisation montre que l'estimation faite par l'outil STORAGE est majorante et conforte les paramètres retenus pour son développement.** Lors de l'instruction, le CEA a indiqué envisager, pour le conditionnement des REI, la constitution de colis de déchets homogènes caractérisés par un mélange intime entre les déchets et la matrice cimentaire. Dans ce cas, le CEA utilise le modèle

² L'approche retenue pour la conception du modèle a été jugée satisfaisante par l'IRSN dans l'avis IRSN/2012-00277 du 22 juin 2012.

³ Les déchets « alpha Pu Pégase » sont des déchets technologiques de natures diverses dont organique. Ils présentent essentiellement une contamination en oxyde de plutonium ou en oxyde mixte uranium/plutonium. Initialement conditionnés dans des fûts primaires de 100L entreposés sur l'installation Pégase du CEA de Cadarache, ils ont fait l'objet d'une reprise à partir de 2009. Les déchets reconditionnés ainsi que les fûts de 100L compactés ont été placés dans des conteneurs de 870L et bloqués par un liant hydraulique.

DOREMI (Description Opérationnelle de la Radiolyse de l'Eau dans les Matériaux Irradiés) pour la simulation de la radiolyse de l'eau porale de la matrice cimentaire. L'IRSN souligne que si les mécanismes physico-chimiques retenus pour le développement de l'outil DOREMI sont pertinents, la complexité du milieu et le manque de données de base (valeurs de constantes cinétiques notamment) empêchent la simulation de l'état de celui-ci à une échéance donnée. **L'IRSN estime que le modèle DOREMI n'a pas atteint un niveau de développement comparable à celui de l'outil STORAGE et qu'il n'est pas possible à ce stade de conclure quant à la contribution de la radiolyse de l'eau porale à la production de dihydrogène au regard de celle de la dégradation des matières organiques dans le cas de déchets homogènes. L'IRSN recommande donc que le CEA poursuive ses travaux de développement de l'outil DOREMI.**

- Estimation du terme source chimie, pouvoir complexant des PDH, transfert et adsorption

Les études du CEA se sont attachées dans un premier temps à préciser les mécanismes de dégradation des matières organiques et à quantifier les quantités maximales des PDH potentiellement complexants vis-à-vis des radionucléides. Il s'agit des acides carboxyliques identifiés par les producteurs et retenus par l'Andra comme étant d'une part les plus susceptibles d'être formés en quantités significatives et d'autre part ceux présentant le plus grand potentiel complexant au regard des radionucléides concernés⁴ (PDH d'intérêt). Les expériences réalisées ont consisté dans un premier temps à irradier à sec des polymères dans des conditions représentatives de l'activité rencontrée dans les différents colis de déchets, puis dans un deuxième temps à extraire par lixiviation hors irradiation les PDH relâchés par les polymères prévieillis, en eau pure et en eau cimentaire représentative de l'eau du site de stockage. L'IRSN observe que ces recherches ont permis de préciser les mécanismes de dégradation des polymères et en particulier d'identifier les conditions favorisant la formation des PDH, à savoir l'irradiation de polymères sous rayonnement gamma et leur hydrolyse en eau cimentaire. L'IRSN estime que la méthodologie suivie est pertinente en première approche et permet d'étudier l'effet sur les mécanismes de dégradation des polymères, de la chimie de l'eau, de la formulation des polymères industriels, de la nature de l'irradiation et de la dose reçue par le matériau. **Néanmoins, l'IRSN recommande que des études complémentaires soient conduites pour étudier la lixiviation sous irradiation de matières organiques prévieillies et ainsi apprécier l'impact des radicaux produits par la radiolyse de l'eau sur des matières organiques déjà dégradées.** Par ailleurs, pour chaque polymère étudié, les PDH d'intérêt retenus ont pu être quantifiés par le CEA. En revanche, la caractérisation des PDH formés montre qu'entre 21 et 95% (suivant le polymère étudié et la dose) du carbone organique total présent en solution n'est pas identifié ; **l'inventaire des PDH est donc incomplet** et la contribution en composés non déterminés peut même se révéler majoritaire. **Aussi, l'IRSN recommande que le CEA poursuive ses études pour enrichir l'inventaire des PDH formés.**

Dans un deuxième temps, le CEA a cherché à évaluer l'influence des PDH sur la complexation des radionucléides en mettant en contact un hydroxyde d'euprium⁵ avec, d'une part des lixiviats obtenus à partir de l'irradiation sous rayonnement gamma puis hydrolyse en eau cimentaire de PVC industriel et de PVC dit « modèle » (le PVC étant majoritaire dans l'inventaire massique des matières organiques

⁴ Cette démarche est itérative. La liste des molécules d'intérêt n'est donc pas figée.

⁵ L'euprium (III) est un simulant des actinides (III).

contenues dans les déchets), d'autre part des solutions synthétiques (constituées des PDH d'intérêt mis en évidence parmi les espèces formées par dégradation de PVC). Les expériences ont montré une augmentation modérée de la solubilité de l'hydroxyde d'europium ainsi que la formation d'au moins un complexe entre l'europium et les PDH dans le cas des lixiviats réels ; dans le cas des solutions synthétiques aucun des deux phénomènes précités n'est observé. Selon l'IRSN, ce constat est de nature à souligner que, dans le cas du PVC, le ou les ligands en mesure de complexer les radionucléides sont des PDH qui n'ont pas été identifiés. De plus, l'IRSN souligne que l'europium (III) ne peut être considéré comme représentatif de l'ensemble des radionucléides concernés ; en effet, le plutonium est notamment présent de manière stable sous plusieurs degrés d'oxydation et non uniquement au degré (III). Aussi, **l'IRSN encourage le CEA à poursuivre ses études et recommande que les travaux ne se limitent pas à l'étude d'analogues inactifs mais portent également sur les radionucléides effectivement présents dans les déchets recensés.** Par ailleurs, dans le cadre de la plateforme européenne IGD-TP (Implementing geological disposal of radioactive waste - technology platform) ayant pour objet d'identifier et de développer des programmes de recherche sur le stockage géologique, l'IRSN participe, au même titre que le CEA, au groupe de travail technique et scientifique portant sur l'interaction entre les composés organiques et les radionucléides en environnement cimentaire (TSWG CORI). En accord avec les conclusions de ce groupe, l'IRSN considère en particulier que **l'étude de la complexation des radionucléides par les PDH devrait également prendre en compte la compétition entre les radionucléides et le calcium et le fer dans la formation des complexes, la diversité des complexes pouvant se former (du fait d'un mélange de polymères représentatif de la composition des colis de déchets MA-VL) ainsi que des proportions solide/solution représentatives des conditions de stockage à long terme.**

En outre, le CEA précise que pour modéliser à grande échelle le transfert des radionucléides dans le stockage géologique, il est nécessaire de quantifier les paramètres de transport réactif des molécules organiques issues de la dégradation des colis de déchets MA-VL. Pour ce faire, le CEA a effectué des essais de rétention et de diffusion de PDH d'intérêt sur des échantillons d'argile issus du laboratoire de recherche souterrain de l'Andra et soumis à un rééquilibrage chimique par mise en contact avec de l'eau synthétique représentative de l'eau porale du Callovo-Oxfordien (COX). Ces études ont mis en évidence une affinité des PDH pour la roche du COX ainsi qu'une diffusion des PDH contrôlée par l'exclusion anionique et l'encombrement stérique. Le CEA précise que ces mécanismes devront être pris en compte pour modéliser le transport des PDH dans le COX. L'IRSN souligne que les études de transfert et adsorption ont porté sur des PDH d'intérêt et non sur des lixiviats réels pour lesquels une grande part des PDH n'est pas identifiée et pour lesquels il a été observé un phénomène de complexation. L'IRSN estime que **les études de transfert et d'adsorption à mener par le CEA devraient porter sur des lixiviats réels. De plus, la mobilité des PDH et des complexes, l'effet d'un milieu cimentaire, la nature et la structure des principaux complexes formés ainsi que les effets combinés de la solubilité et de la sorption devraient être pris en compte dans ces études.**

Enfin, compte-tenu que de nombreux mécanismes restent encore à étudier tant pour la formation des complexes que pour le transfert puis l'adsorption sur la roche hôte, l'IRSN recommande que le CEA propose une démarche permettant de hiérarchiser les études à mener en fonction de

l'impact potentiel des PDH formés et des mécanismes étudiés et que le CEA fournisse, sur cette base, un calendrier associé au programme de recherche et développement envisagé.

- Conclusion

L'IRSN note que le dossier transmis par le CEA dans le cadre du PNGMDR présente un inventaire cohérent des matières organiques contenues dans les déchets technologiques irradiants ou riches en émetteurs alpha du CEA. Concernant le terme source gaz, si l'estimation du taux de dégazage en dihydrogène des colis recensés dans l'étude (déchets hétérogènes) est satisfaisante, l'IRSN souligne que dans le cas où des déchets seraient conditionnés sous forme de colis de déchets homogènes, il n'est pas possible au stade actuel de conclure sur la validité de l'estimation du taux de dégazage en dihydrogène. S'agissant du terme source chimie, l'inventaire des PDH formés s'avère incomplet en raison de difficultés analytiques dans la détermination des PDH et de la non prise en compte de la dégradation des REI dans les travaux présentées. De plus, de nombreux mécanismes liés à la formation des complexes et à leur transfert au sein du stockage restent à étudier. Compte-tenu de ces différents points, l'IRSN recommande que le CEA poursuive ses études en tenant compte des demandes formulées dans le présent avis et rappelées en annexe.

Pour le Directeur général, par ordre,

Christophe SERRES

Chef du Service d'expertise des déchets radioactifs
et de la radioactivité naturelle

Pièce jointe : 1 annexe

L'IRSN recommande que, dans le cadre du prochain Plan national de gestion des matières et des déchets radioactifs, les études relatives aux déchets technologiques riches en émetteurs alpha contenant des matières organiques transmises par le CEA soient complétées en tenant compte des demandes formulées ci-dessous.

1. Le CEA devra tenir compte, dans ses études, des adjuvants contenus dans la matrice cimentaire, complexants potentiels des radionucléides pouvant ainsi, en conditions de stockage, augmenter leur solubilité et/ou modifier leur rétention par l'ouvrage ou l'argilite.
2. Le CEA devra tenir compte du terme source gaz global (nature et quantité) pour évaluer les effets des gaz produits sur les propriétés de confinement des colis.
3. Le CEA devra poursuivre le développement de l'outil DOREMI pour l'estimation de la production de dihydrogène par radiolyse de l'eau porale.
4. Le CEA devra étudier la lixiviation sous irradiation de matières organiques déjà dégradées et ainsi apprécier l'impact des radicaux produits par la radiolyse de l'eau sur celles-ci.
5. Le CEA devra étudier l'effet de la complexation sur des radionucléides effectivement présents dans les déchets recensés et non uniquement sur des analogues inactifs.
6. Compte-tenu que de nombreux mécanismes restent encore à étudier tant pour la formation des complexes (compétition avec le calcium et le fer dans la formation des complexes, diversité des complexes pouvant se former du fait d'un mélange de polymères représentatif de la composition des colis de déchets, prise en compte de proportions solide/solution représentatives des conditions de stockage à long terme) que pour le transfert puis l'adsorption sur la roche hôte (lixiviats réels, mobilité des produits de dégradation hydrosolubles et des complexes, effet d'un milieu cimentaire, nature et structure des principaux complexes formés, effets combinés de la solubilité et de la sorption), le CEA devra proposer une démarche permettant de hiérarchiser les études à mener en fonction de l'impact potentiel des produits de dégradation hydrosolubles formés et des phénomènes étudiés. Sur cette base, le CEA fournira un calendrier associé au programme de recherche et développement envisagé.