

# STOCKAGE EN PROFONDEUR DES DÉCHETS NUCLÉAIRES BITUMÉS : PROBLÉMATIQUE ET RECHERCHES

B. Gwinner\*, J. Sercombe\*, B. Simondi-Teisseire\*, I. Félines\*, C. Tiffreau\*, F. Adenot\*, E. Favre\*\*

\*CEA de Cadarache – St Paul Lez Durance

\*\*CNRS – LSGC – 54000 NANCY

Ce travail a eu pour objectif de tester expérimentalement la robustesse du modèle développé au Commissariat à l'énergie atomique pour simuler l'altération par l'eau des déchets nucléaires bitumés. Dans cette optique, deux types d'expériences ont été entreprises. Dans un premier temps, la structure poreuse d'enrobés bitumes altérés par l'eau a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage environnemental (MEB environnemental) et quantifiée par une méthode d'analyse d'images. Dans un second temps, le coefficient de diffusion de l'eau dans des enrobés bitumes lixiviés, paramètre clé de l'altération, a été mesuré expérimentalement. La bonne concordance entre la modélisation et les données expérimentales concernant la structure interne des enrobés altérés a permis de conforter la description mathématique des phénomènes proposée.

This work is concerned with the experimental validation of a constitutive model developed at the "Commissariat à l'Énergie Atomique" to simulate radioactive bituminized waste leaching. In this aim, two types of experimental studies have been performed. First, the porosity created by water in leached bituminized waste samples has been observed thanks to an Environmental scanning electron microscope (ESEM) and quantified by standard image analysis techniques. Second, the diffusion coefficient of water in leached bituminized waste samples, a key parameter with respect to leaching kinetics, has been measured experimentally. The correlation between model-based results and experimental data on porosity profiles and water diffusion coefficients confirms to a certain extent the validity of the proposed mathematical description.

## INTRODUCTION

La gestion des déchets radioactifs est l'une des principales préoccupations de l'opinion publique concernant l'énergie nucléaire, comme l'a encore montré le très récent débat national sur l'énergie [[\[energie.gouv.fr/\]\(http://energie.gouv.fr/\)\]. C'est pour cette raison que le gouvernement avait voté en décembre 1991 la loi dite "Bataille" \[Bataille – 1991\], instaurant un cadre et des objectifs précis aux recherches sur la gestion des déchets nucléaires pour les 15 ans qui suivaient. L'étude du stockage en couche géologique profonde et de ses conséquences sur l'environnement constitue ainsi un des trois objectifs mentionnés dans la loi. Parmi les différentes matrices \(verre, béton et bitume\) utilisées par l'industrie nucléaire pour immobiliser les déchets radioactifs, le bitume est employé pour confiner les déchets de faible et moyenne activités à durée de vie longue \(plusieurs milliers d'années\). Cette matrice a été choisie pour son pouvoir agglomérant élevé, sa grande inertie chimique, son imperméabilité, sa faible solubilité dans l'eau, sa faible température de mise en œuvre, son coût modéré et enfin sa disponibilité. L'objectif des études menées sur les déchets radioactifs bitumés dans le cadre de la "loi Bataille" est de s'assurer que l'altération sous eau de ces matériaux \(la présence d'eau est un risque inévitable, étant donné les échelles de temps considérées pour le stockage\) aura un impact négligeable pour l'environnement. Dans ce but, une modélisation de la lixiviation des déchets radioactifs bitumés a été développée au CEA, conduisant à la mise au point d'un code de calcul adapté au problème \[Camaro – 1999\] \[Simondi-Teisseire – 2000\] \[Simondi-Teisseire – 2001\] \[Sercombe – 2004\]. L'objectif du travail présenté dans cet article a été de tester la précision du modèle en comparant ses estimations à une série de résultats expérimentaux \[Gwinner – 2004\].](http://www.debat-</a></p></div><div data-bbox=)

## PRÉSENTATION DES MÉCANISMES ET DU MODÈLE DE DÉGRADATION COLONBO

De manière générale, les enrobés bitumes industriels sont constitués à 40 % (massique) de sels solubles (principalement  $\text{NaNO}_3$ ) et insolubles (en majorité  $\text{BaSO}_4$ ), qui renferment des radionucléides (en faible quantité), le tout étant enrobé dans une matrice bitume (60 % massique). L'objectif des travaux menés au CEA étant avant

tout la compréhension des mécanismes de dégradation, les études expérimentales sont réalisées sur des échantillons non radioactifs et fabriqués en laboratoire. Ainsi pour la suite, il ne sera plus question de déchets radioactifs bitumés, mais d'enrobés bitumes. La figure 1 donne une illustration de la répartition des sels (principalement  $\text{NaNO}_3$  en gris et  $\text{BaSO}_4$  en blanc) dans un enrobé bitume.

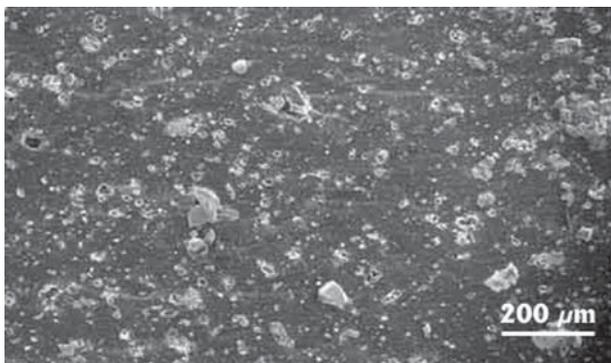


Figure 1 : Image obtenue au MEB environnemental de la structure interne d'un enrobé bitume

En dépit des précautions prises pour prévenir l'arrivée d'eau provenant du milieu extérieur dans un site de stockage géologique profond (présence d'une barrière naturelle, mise en place d'une barrière ouvragée en béton ou en argile), le principal facteur d'altération des enrobés bitumes considéré dans les études de sûreté est l'eau. Sous l'effet d'un gradient d'activité chimique (entre le lixiviat et l'intérieur de l'enrobé), celle-ci peut en effet diffuser lentement dans les enrobés bitumes et progressivement dissoudre les sels solubles, conduisant à l'apparition d'une zone dite poreuse, constituée de poches de bitume remplies de solution saline (cf. figure 2). La création de cette zone poreuse a des conséquences très importantes puisqu'elle va alors permettre à tous les éléments contenus initialement dans l'enrobé bitume (sels, radionucléides) d'être relâchés vers l'extérieur. L'objectif du modèle élaboré au CEA, appelé Colombo (Comportement à LONG terme des colis Bitumés sous eau (O)) est de simuler les principaux phénomènes pré-

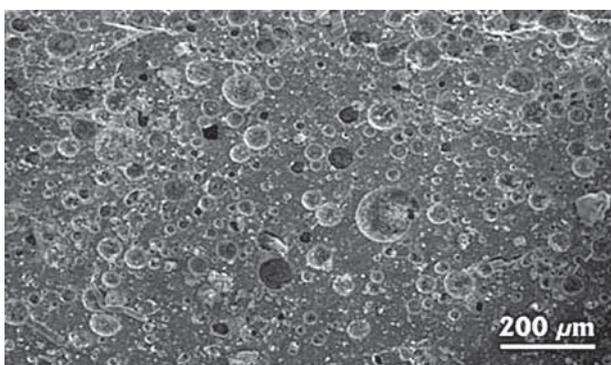


Figure 2 : Image obtenue au MEB environnemental d'un enrobé bitume en cours de lixiviation

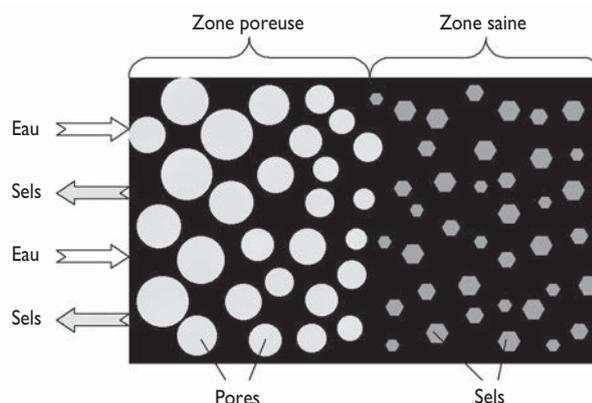


Figure 3 : Vision schématique d'un enrobé bitume partiellement lixivié

sents lors de l'altération par l'eau des enrobés bitumes, et notamment le développement de la zone poreuse. À un instant  $t$ , un enrobé en cours de lixiviation est ainsi schématiquement découpé en deux zones bien distinctes séparées par un front dit de dissolution des sels solubles : une zone poreuse dans laquelle tous les sels solubles sont dissous et une zone saine où les sels sont "secs" (cf. figure 3).

Dans chacune de ces zones, le transport des éléments (eau, sels et radionucléides) est décrit par des équations de diffusion avec des propriétés de transport (i.e. le coefficient de diffusion [Crank – 1975] [Cussler – 1997]) propres à chacune des zones [Sercombe – 2004] :

- Dans la zone saine, seule la diffusion de l'eau est considérée puisque les sels (non dissous) et les radionucléides sont parfaitement immobilisés par le bitume. Le coefficient de diffusion de l'eau dans cette zone est assimilé en première approximation à celui de l'eau dans le bitume pur (environ  $1.10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$  [Gwinner – 2004]).

- Dans la zone poreuse, les coefficients de diffusion de l'eau et des sels/radionucléides sont plus importants que dans la zone saine, mais a priori inconnus. La démarche adoptée pour estimer ces paramètres consiste à ajuster les résultats du modèle sur les courbes expérimentales de lixiviation. Les essais de lixiviation menés au laboratoire consistent à mettre des échantillons d'enrobés bitumes en contact avec de l'eau (appelé lixiviat) pour simuler les conditions de stockage géologique. Sur ces échantillons sont suivis au cours du temps, la pénétration d'eau dans l'enrobé (par pesées successives) et la sortie des sels dans le lixiviat (par analyses chimiques régulières). L'évolution dans le temps de ces deux quantités peut être simulée à l'aide du modèle Colombo. Les coefficients de diffusion de l'eau et des sels dans la zone poreuse, sont alors identifiés par comparaison des résultats expérimentaux et de simulation (cf. figure 4).

L'objectif de l'étude présentée dans cet article est de valider par l'expérience certains résultats issus de la modélisation de l'altération du bitume en contact avec l'eau et des conséquences sur le relargage des polluants.

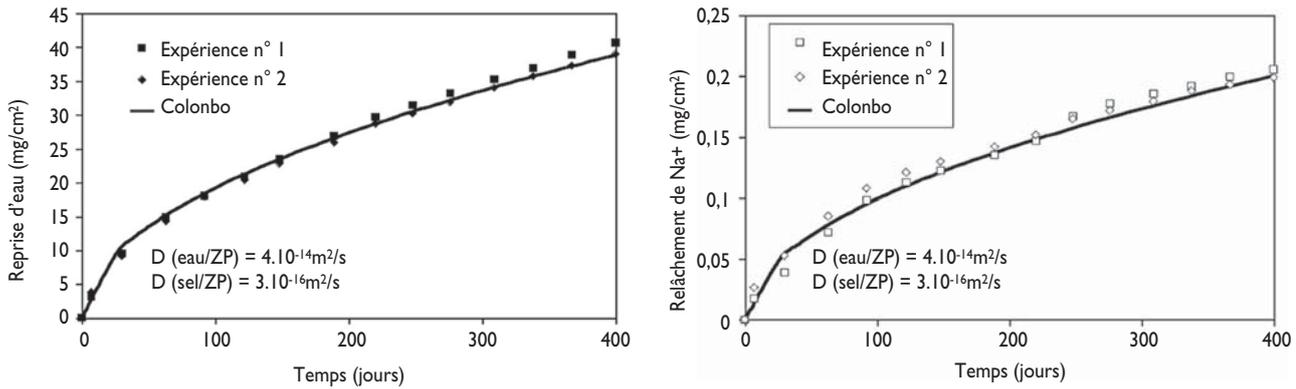


Figure 4: Exemple d'ajustement des courbes de reprise d'eau et de relâchement des sels issues des calculs menés avec le modèle Colonbo sur les points expérimentaux

Deux types de paramètres présentent un intérêt tout particulier :

- La distribution des pores dans la zone poreuse, à l'origine du relâchement des sels et des radionucléides. Pouvoir valider par l'expérience les valeurs de porosité estimées à l'aide du modèle permettrait de s'assurer que les mécanismes internes de dégradation par l'eau des enrobés bitumés sont modélisés avec justesse.
- Les coefficients de diffusion de l'eau et des sels dans la zone poreuse. Comme énoncé précédemment, ces paramètres fondamentaux qui conditionnent la progression de la zone poreuse dans l'enrobé, ont été jusqu'à présent estimés par ajustement des courbes de lixiviation modélisées sur les points expérimentaux (cf. figure 4). Il paraît donc essentiel de chercher à les mesurer directement par l'expérience.

**VALIDATION EXPÉRIMENTALE**

Les études ont porté sur un enrobé bitume de composition proche des matériaux industriels produits à l'usine de La Hague, altéré par des solutions plus ou moins agressives (dans lesquelles l'activité chimique de l'eau varie de 0,74 à 1, obtenues par ajout d'une quantité plus ou moins importante de sels d'iodures de potassium). L'utilisation de lixiviats de caractéristiques chimiques différentes avait pour objectif de faire varier la porosité des enrobés altérés et donc d'estimer l'influence de ce paramètre sur la diffusion des éléments dans la zone poreuse.

**Étude au MEB environnemental de la zone poreuse**

Le bitume est un matériau opaque et légèrement visqueux à température ambiante ce qui rend les méthodes de caractérisation en 3D (tomographie X, RMN...) difficiles à utiliser. La méthode retenue pour l'étude de la porosité est une observation en 2D à l'aide d'un microscope électronique à balayage environnemental (MEB environnemental). Cet outil performant permet de réa-

liser des photographies de bonne qualité tout en conservant les échantillons d'enrobés bitumés dans de bonnes conditions de température (-5 °C) et d'hygrométrie (proche de 100 %). Après lixiviation, les échantillons (cylindriques) d'enrobés sont congelés puis fracturés à froid perpendiculairement à la surface de lixiviation, et ensuite observés dans la profondeur, comme sur l'exemple de la figure 5.

Ce type de photographies permet de bien visualiser la zone poreuse qui progresse dans la profondeur de l'échantillon. L'étude précise de la porosité passe par sa quantification. Cette étape a nécessité l'élaboration d'une procédure d'analyse d'images spécifique et complexe qui transforme de manière semi-automatique les pores en blanc et le bitume en noir [Gwinner – 2001]. Le résultat de cette procédure correspondant à l'image de la figure 5 est donné dans la figure 6.

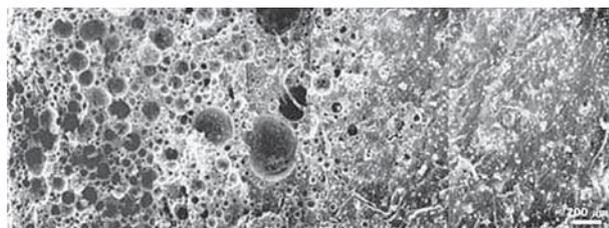


Figure 5: Image obtenue au MEB environnemental d'un enrobé bitume partiellement lixivié après 11 mois de contact avec de l'eau pure

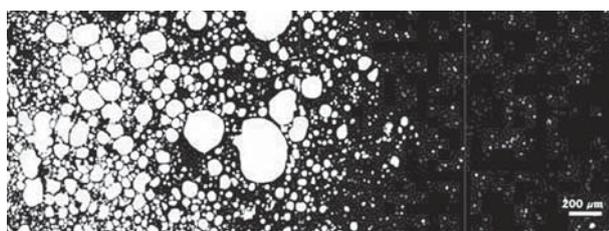


Figure 6: Binarisation de la zone poreuse d'un enrobé bitume partiellement lixivié après 11 mois de contact avec de l'eau pure

Une fois l'image binarisée, la porosité peut être aisément quantifiée le long de l'échantillon, en réalisant par tranches successives de 50 à 200  $\mu\text{m}$ , le rapport de la surface blanche sur la surface totale. Afin de s'assurer de la reproductibilité de la mesure, pour chaque échantillon observé, différents profils sont réalisés suivant des plans perpendiculaires à la surface altérée. Ce type d'analyses a été réalisé sur les enrobés lixiviés pendant 11 mois par des solutions plus ou moins agressives (solutions avec une activité chimique pour l'eau variant entre 0,74 et 1). Les principaux résultats obtenus sont présentés dans la figure 7.

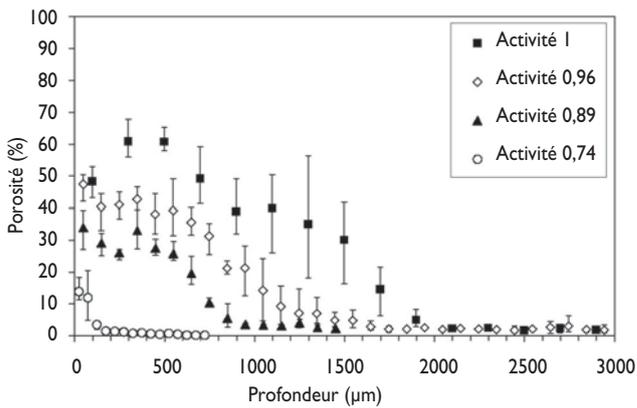


Figure 7 : Profils expérimentaux de porosité après 11 mois de lixiviation par des solutions dont l'activité chimique de l'eau varie de 0,74 à 1

Ces profils expérimentaux montrent que la porosité est d'autant plus importante que l'on est proche de la surface en contact avec la solution agressive. Pour chaque profil, la dispersion des résultats matérialisée par les barres d'incertitude, est suffisamment faible pour faire ressortir clairement l'influence de l'activité chimique de l'eau du lixiviat: plus celle-ci est grande (plus on se rapproche de l'eau pure), plus la dégradation est importante, d'une part en terme de progres-

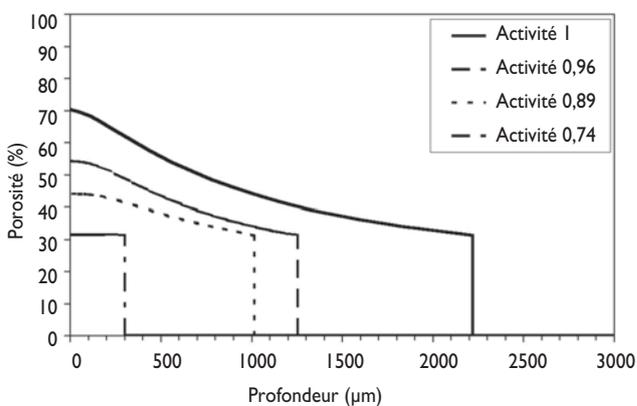


Figure 8 : Profils de porosité modélisés avec Colombo pour des échantillons lixiviés 11 mois dans différentes conditions

sion dans la profondeur de l'échantillon, et d'autre part, en terme d'intensité (en considérant la valeur absolue de la porosité).

Ces profils expérimentaux ont été comparés à ceux obtenus avec le modèle Colombo, cf. figure 8.

Les profils de porosité modélisés avec Colombo (cf. figure 8) présentent des similitudes prononcées avec ceux issus des analyses MEB (cf. figure 7). Même si les courbes ne sont pas strictement superposables, les ordres de grandeurs et les tendances sont parfaitement respectées. Par cette approche, les mécanismes retenus pour la modélisation de la lixiviation se trouvent ainsi fortement confortés.

### Cellules de diffusion

Les valeurs des coefficients de diffusion de l'eau et des sels dans la zone poreuse ont pu être identifiées par comparaison des résultats expérimentaux de lixiviation à l'eau avec ceux obtenus par simulation à l'aide du code Colombo. Dans cette démarche, l'identification reste imprécise et soumise à de nombreuses hypothèses du modèle. Nous avons donc mis au point une méthode de détermination directe des coefficients de diffusion.

Pour cela des cellules de diffusion avec des traceurs radioactifs sont utilisées [Crank – 1975] [Cussler – 1997]. Les cellules de diffusion sont constituées de deux cavités remplies de solution, séparées par une fine lamelle d'enrobé bitume de 500  $\mu\text{m}$  (cf. figure 9). Cette configuration permet de s'assurer que l'enrobé bitume est en contact permanent avec la solution, la faible épaisseur permettant une altération complète de l'enrobé dans un temps limité (quelques mois). Dans la cavité amont est placée à un instant  $t_0$  une quantité connue de traceurs radioactifs, de l'eau tritiée et du  $^{137}\text{Cs}$  pour simuler respectivement l'eau et les sels. Le transfert dans le temps de ces traceurs radioactifs à travers la lamelle d'enrobé bitume est suivi par dosages successifs de la concentration en traceurs dans la cavité aval. Les

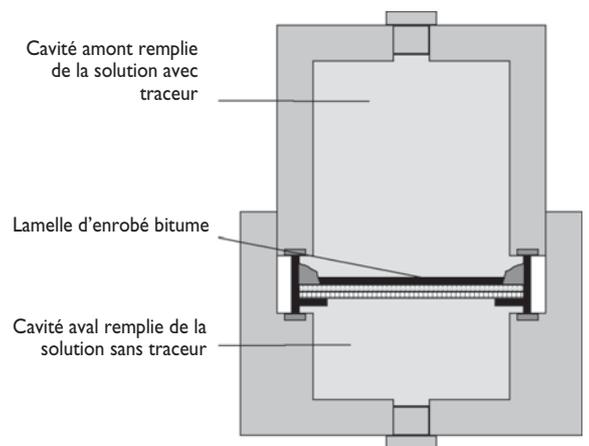
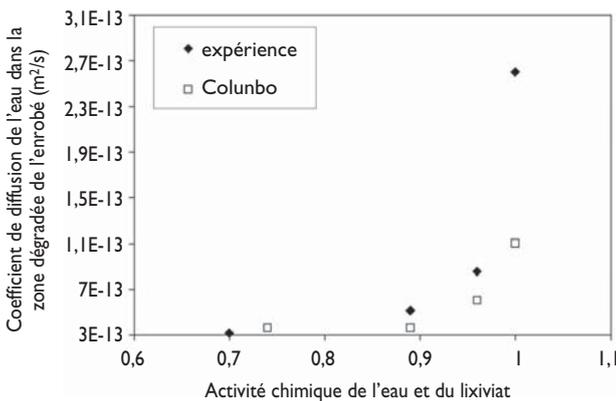


Figure 9 : Principe de fonctionnement d'une cellule de diffusion

cinétiques de transport très lentes justifient l'utilisation de traceurs radioactifs pour ce type d'étude. Les moyens de mesure utilisés permettent en effet d'atteindre des limites de détection extrêmement basses de l'ordre de  $10^{-12}$  g/l.

Malgré la grande précision des mesures, ce type d'expérience n'a pas permis de mesurer les coefficients de diffusion des sels dans les enrobés bitumes altérés (cinétiques trop lentes). Par contre, des mesures de coefficients de diffusion de l'eau dans des enrobés bitumes altérés ont pu être obtenues, ceci pour différentes conditions de dégradation, i.e. pour différentes activités chimiques de l'eau dans le lixiviat. Les résultats expé-



**Figure 10: Évolution du coefficient de diffusion de l'eau dans la zone poreuse d'un enrobé bitume en fonction des conditions de dégradation: 1 – d'après les mesures expérimentales 2 – d'après le modèle Colonbo**

mentaux sont comparés dans la figure 10 aux coefficients de diffusion obtenus par ajustement à l'aide du modèle Colonbo.

La tendance obtenue, qu'elle soit expérimentale ou théorique (modèle Colonbo), est identique: le coefficient de diffusion augmente avec l'activité chimique de l'eau du lixiviat, i.e. avec le niveau d'altération de l'enrobé. Le passage des molécules d'eau au travers de l'enrobé bitume est en effet d'autant plus facilité que la zone poreuse présente un nombre plus important de pores (ou une porosité plus forte, cf. figure 10).

La figure 10 montre qu'il existe néanmoins un écart entre les coefficients obtenus par calcul inverse avec le modèle Colonbo et les mesures. Cet écart semble même augmenter avec l'importance de l'altération (liée à l'activité chimique de l'eau dans le lixiviat). Ceci peut être expliqué par le fait que les mesures expérimentales sont réalisées pour un enrobé bitume complètement altéré, alors que le modèle donne une valeur moyenne dans la zone poreuse qui présente un profil de porosité (cf. les courbes de la figure 7). Ainsi l'écart entre les deux séries est d'autant plus grand que le profil de porosité présente des extrêmes très différentes, ce qui est le

cas pour des enrobés bitumes altérés par des solutions très agressives comme de l'eau pure (activité chimique égale à 1).

## CONCLUSIONS

Afin de s'assurer que la modélisation de l'altération par l'eau des enrobés bitumes développée au CEA (modèle Colonbo) permet de reproduire les principaux phénomènes présents, deux volets expérimentaux ont été mis en place dans cette étude:

- Des observations au MEB environnemental ont été systématiquement réalisées sur des échantillons d'enrobés bitumes partiellement lixiviés par des solutions plus ou moins agressives. Des profils de porosité dans la zone altérée des enrobés bitumes étudiés ont ainsi pu être obtenus et ensuite comparés aux résultats issus du modèle Colonbo. La bonne correspondance entre les résultats expérimentaux et théoriques a permis de valider la capacité du modèle à simuler correctement l'évolution et la structure de la zone altérée. Ce point est primordial pour l'étude du comportement à long terme des enrobés bitumes en conditions de stockage profond compte tenu de l'importance de la zone altérée vis-à-vis des relâchements des éléments radioactifs.

- Des essais de diffusion ont été mis en œuvre afin d'accéder aux coefficients de diffusion de l'eau et des sels dans la zone altérée d'enrobés en cours de lixiviation. Si les méthodes employées ont montré leurs limites pour les sels, elles ont permis néanmoins de retrouver des valeurs pour les coefficients de diffusion de l'eau, cohérentes avec celles obtenues jusqu'alors par ajustement du modèle Colonbo sur les courbes de reprise d'eau et de relâchement des sels issus des essais de lixiviation. Une variable a priori inconnue du modèle a ainsi pu être justifiée expérimentalement.

**B. Gwinner, J. Sercombe, B. Simondi-Teisseire, I. Félines, C. Tiffreau, F. Adenot**

CEA de Cadarache – 13108 St Paul Lez Durance

**E. Favre**

CNRS – LSGC – 1, rue Grandville – 54000 Nancy

## Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier Areva-Cogema pour le support financier à cette recherche.

## Bibliographie

- [Bataille – 1991] C. Bataille - *Loi n° 91-1381 du 30 décembre 1991, relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs (1)* - J.O n° 1 du 1<sup>er</sup> janvier 1992  
<http://www.legifrance.gouv.fr/WVAspad/UnTexteDeJorf?numjo=INDX9100071L>
- Camaro – 1999] S. Camaro, B. Simondi-Teisseire and PP. Vistoli – Long-term behaviour of bituminized waste – *Proceedings of the International Workshop on the Safety and Performance Evaluation of*

*Bituminisation Processes for radioactive Waste* (Eds R. Vanbrabant and P. Selucky), Nuclear Research Institute Rez, Rez near Prague, June 29 – July 2, p. 157 – 160 (1999)

[Crank – 1975] J. Crank – *The mathematics of diffusion* – Clarendon Press, second edition, p. 414 (1975)

Cussler – 1997] E. L. Cussler – *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems* – Cambridge University Press, Second Edition, p. 580 (1997)

Gwinner - 2001] B. Gwinner, B. Simondi-Teisseire, I. Félines, P. Frugier et E. Ringot – *Caractérisation par analyse d'images de la structure de la zone perméable des enrobés bitumés: mise au point d'une méthodologie* – Visualisation Image Modélisation, Récents progrès en génie des procédés, n° 78, Vol. 15-2001, p. 369-374 (2001) (in French)

Gwinner – 2004] B. Gwinner – *Comportement des déchets radioactifs bitumés: validation expérimentale du modèle de dégradation Colonbo* – Thèse à l'Institut national polytechnique de Lorraine, Nancy, France, p. 199 (2004)

<http://www.debat-energie.gouv.fr/>

[Sercombe – 2004] J. Sercombe, F. Adenot, C. Tiffreau, B. Gwinner and I. Félines – *Modelling of water uptake and salt leaching in bituminized radioactive waste: comparison between numerical, analytical and experimental results* – Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 807, p. 377-384 (2004)

Simondi-Teisseire – 2000] B. Simondi-Teisseire, S. Camaro, P.P. Vistoli, V. Blanc et M.A. Romero – *Long-term behaviour of bituminized waste in presence of water* - Proceedings of the « International Conference: Safe Waste 2000 », 1-5 October 2000, Montpellier Corum – France, Vol. 2, p. 574-581.

Simondi-Teisseire – 2001] B. Simondi-Teisseire, S. Camaro, P.P. Vistoli, M. Libert, T. Gilardi, P. Chaix and V. Blanc – *Long-term behaviour of bituminized waste: modelling of autoirradiation and leaching* – Congrès GLOBAL 2001, oral session, 9-13 September 2001, Paris – France.

**WWW.**  
**pro-environnement.com**

## Information et documentation pour les professionnels de l'environnement

1600 formations à l'environnement  
accès gratuit aux deux bases de données

Base de données de l'éco-industrie  
enregistrement et accès gratuit

Archives éditoriales du mensuel *Environnement & Technique*  
accès gratuit pour la recherche d'articles

Archives éditoriales du trimestriel *Déchets Sciences & Techniques*  
accès gratuit pour la recherche d'articles

Archives éditoriales de la lettre *Info Santé Déchets*  
accès gratuit pour la recherche d'articles