

N° d'ordre : 02/2016-M/GP

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène

Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du **diplôme** de **MAGISTER**

En : GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie de l'Environnement

Par : RABIA Nadia

Sujet

**CONDITIONNEMENT DES DECHETS RADIOACTIFS**

**DE FAIBLE ACTIVITE**

Soutenu publiquement, le 02 / 06 / 2016, devant le jury composé de :

Mme SALEM-HAMMOUDI Zineb  
M. AIT-AMAR Hamid  
Mme KAOUAH Farida  
Mme TOUMI Leila

Professeur à l'USTHB  
Professeur à l'USTHB  
Professeur à l'USTHB  
Professeur à l'USTHB

Présidente  
Directeur de mémoire  
Examinatrice  
Examinatrice

## ***DÉDICACES***

A la mémoire de mon cher père

A ma chère mère

A mes enfants

A mon mari

A mes frères et sœurs

A ma belle famille

A tous mes amis et collègues

## *REMERCIEMENTS*

Ce travail a été réalisé sous la direction de Monsieur H. AIT AMAR, Professeur à l'USTHB, et Directeur du Laboratoire des Sciences de Génie des Procédés Industriels, USTHB. Aussi, je tiens à le remercier pour m'avoir assuré son précieux concours scientifique et pour toute l'aide dont il m'a fait bénéficier tout au long de cette étude.

Je remercie Madame Z. SALEM-HAMMOUDI, professeur à l'USTHB, qui me fait l'honneur d'apprécier ce mémoire et de présider le jury d'examen.

J'exprime toute ma profonde gratitude à Mmes L. TOUMI et F. KAOUAH, professeurs à l'USTHB, qui ont accepté d'évaluer ce travail et de faire partie du jury.

Je remercie tous mes collègues de la Division de l'Environnement, de Sûreté et des Déchets Radioactifs (DESDR) du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA) pour leur aide morale et leur disponibilité.

Toute ma reconnaissance aux collègues de la Division des Techniques Nucléaires (DTN) pour leur aide précieuse, sans laquelle une partie de ce travail n'aurait pas pu se réaliser.

Enfin, je ne saurais oublier de remercier toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
--------------------------	----------

## **CHAPITRE I. RADIOACTIVITE**

I.1. Introduction.....	3
I.2. Lois de la radioactivité.....	4
I.2.1. Loi de décroissance radioactive .....	4
I.2.2. Période radioactive ou demi-vie T .....	4
I.2.3. Activité.....	4
I.3. Interaction des rayonnements avec la matière .....	5
I.3.1. Rayonnements directement ionisants .....	5
I.3.1.1. Interaction des particules chargées lourdes .....	5
I.3.1.2. Interaction des électrons ( $e^-$ , $e^+$ ).....	6
I.3.2. Rayonnements indirectement ionisants .....	6
I.3.2.1. Effet Compton .....	6
I.3.2.2. Effet photoélectrique .....	6
I.3.2.3. Effet de matérialisation (création de paires).....	7
I.3.2.4. Importance relative des trois effets.....	7
I.4. Sources de radioactivité .....	7
I.4.1. Sources artificielles .....	7
I.4.2. Radioactivité naturelle .....	8
I.4.2.1. Rayonnements cosmiques .....	8
I.4.2.2. Rayonnements terrestres NORM (Naturally Occurring Radioactive Materials) .....	9
a. Géochimie de l'uranium.....	10
b. Géochimie du thorium .....	10
c. Radioactivité naturelle dans les roches géologiques .....	11

## **CHAPITRE II. DECHETS RADIOACTIFS**

II. 1. Définition d'un déchet radioactif.....	15
II.2. Origines des déchets radioactifs .....	15
II.2.1. Cycle du combustible.....	15
II.2.2. Déchets de déclasserment.....	15
II.2.3. Déchets de production et d'utilisation des radionucléides .....	15
a- Applications industrielles.....	16
b- Applications médicales .....	16
c- Recherche et développement .....	16
II.2.4. Autres origines .....	16
a- Sources du passé : traitement au radium.....	16
b- Déchets de programmes militaires.....	17
c- Sites contaminés.....	17

II.2.5. Déchets radioactifs d'origine non nucléaire (TE-NORM).....	17
II.3. Formes de déchets radioactifs.....	17
II.4. Classification des déchets radioactifs.....	18
II.4.1. Classification selon l'origine .....	18
II.4.2. Classification selon l'état physique .....	18
II.4.3. Classification selon le niveau d'activité .....	18
II.4.4. Classification selon la période radioactive .....	18
II.4.5. Classification de l'Agence Internationale à l'Energie Atomique (AIEA) .....	18
II-5- Caractéristiques des déchets radioactifs de FMA .....	19
II.6. Cycle de gestion des déchets radioactifs de FMA .....	20
II.6.1. Prétraitement.....	21
II.6.1.1. Collecte et tri .....	21
II.6.1.2. Réduction de la taille.....	21
II.6.1.3. Ajustement chimique .....	21
II.6.1.4. Décontamination .....	22
II.6.1.5. Entreposage ou stockage intermédiaire.....	22
II.6.1.6. Transport sur site.....	22
II.6.2. Traitement des déchets radioactifs.....	22
I.6.2.1. <i>Traitement des déchets liquides</i> .....	22
I.6.2.1.a. Précipitation chimique.....	23
II.6.2.1.b. Echange ionique.....	25
II.6.2.1.c. Evaporation .....	25
II.6.2.1.d. Autres procédés .....	25
II.6.2.2. Traitement des déchets solides.....	26
II.6.2.2.a. Compactage.....	28
II.6.2.2.b. Combustion.....	28
II.7. Risques liés à la radioactivité et aux déchets radioactifs .....	29

### **CHAPITRE III. CONDITIONNEMENT DES DECHETS RADIOACTIFS**

III.1. Définition .....	30
III. 3. Procédés de conditionnement.....	30
III.3.1. Immobilisation.....	30
III.3.1.1. Définition.....	30
III.3.1.2. Critères de choix des systèmes d'immobilisation .....	31
III.3.1.3. Caractérisation du système d'immobilisation .....	31
III.3.1.4. Propriétés des produits immobilisés .....	31
a- Propriétés physiques .....	32
b- Propriétés chimiques.....	33
c- Propriétés radiochimiques.....	34
III.3.1.5. Procédés d'immobilisation .....	34
III.3.1.5.1. Cimentation ou bétonnage.....	34

III.3.1.5.2. Bitumage .....	35
III.3.1.5.3. Polymérisation.....	36
III.3.1.5.4. Géopolymérisation .....	36
III.3.1.5.5. Vitrification .....	37
III.3.2. Emballage et suremballage.....	37
III.3.2.1. Définition.....	37
III.3.2.2. Caractéristiques de l’emballage .....	38
III.4. Généralités sur le ciment .....	38
III.4.1. Rappel.....	38
III.4.2. Mécanismes d’hydratation et structure de la pâte du ciment.....	39
III.4.3. Mécanismes d’immobilisation dans une matrice de ciment ou de béton .....	41
III.5. Lixiviation de la matrice de ciment (béton) .....	44
III.5.1. Introduction .....	44
III.5.2. Mécanismes de la lixiviation .....	44
III.5.3. Evaluation du taux de lixiviation.....	45
III.5.4. Tests de lixiviation .....	46
III.5.5. Formulation du taux de lixiviation .....	48
III.5.6. Modèles de lixiviation .....	49
1- Modèle de diffusion (DM).....	49
2- Modèle de réaction de 1er ordre (FRM).....	49
3- Modèle de dissolution(DIM) .....	50
4- Modèle de réaction de premier ordre couplé au modèle de diffusion (FRDM) .....	51
5- Modèle de dissolution couplé au modèle de diffusion(DDIM) .....	51
6- Modèle de réaction de premier ordre couplé au modèle de dissolution (FRDIM) .....	51
7- Modèle de réaction de premier ordre couplé aux modèles de diffusion et de dissolution(FRDDIM).....	51

## **CHAPITRE IV. PARTIE EXPERIMENTALE**

IV.1. Introduction.....	52
IV.2. Matériels et méthodes .....	52
IV.2.1. Préparation des constituants des matrices .....	52
a- Le ciment .....	52
b- Le sable.....	52
c- La bentonite .....	53
d- Le déchet radioactif (NORM).....	53
e- L’eau de mélange.....	53
IV.2.2. Autres matériels utilisés .....	53
IV.2.3. Préparation des matrices d’immobilisation (monolithes).....	53
IV.2.4. Application du test de lixiviation « semi-dynamique » aux monolithes .....	54
IV.3. Procédures d’analyse.....	55
IV.3.1. Analyses avant le test de lixiviation .....	55
IV.3.1.a. La fluorescence X (FRX).....	55

IV.3.1.b. La diffraction X (DRX) .....	55
IV.3.1.c. La spectrométrie gamma.....	55
IV.3.1.d. L'analyse chimique d'eau de mélange .....	55
IV.3.1.e. Le microscope électronique à balayage (MEB).....	56
IV.3.2. Analyse radioactive du lixiviat.....	56
IV.3.2.1. Calibration de la chaîne de mesure.....	56
a- Calibration en énergie .....	56
b- Calibration en efficacité.....	57
IV.3.2.2. Calcul de l'activité totale des échantillons étudiés .....	58
<b>IV.4. RESULTATS ET DISCUSSION.....</b>	<b>58</b>
IV.4.1. Résultats d'analyse avant le test de lixiviation.....	58
IV.4.1.1. Résultats d'analyse d'eau du mélange.....	58
IV.4.1.2. Résultats d'analyse des échantillons solides.....	59
a- Résultats de la spectrométrie de fluorescence X (FRX) .....	59
b- Résultats de la diffraction x (DRX) .....	60
c- Résultats de microscopie électronique à balayage (MEB).....	63
d- Résultats de spectrométrie gamma pour le déchet solide NORM .....	64
IV.4.2. Résultats d'analyses après le test de lixiviation .....	65
IV.4.2.1. Résultats d'analyses du lixiviat .....	65
IV.4.2.2. Mécanismes et paramètres de lixiviation.....	68
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>74</b>

## **ANNEXE**

A.1. Introduction .....	76
A.2. Caractéristiques du radium.....	76
A.2.a. Caractéristiques chimiques .....	76
A.2.b. Caractéristiques physiques .....	77
A.2.c. Caractéristiques nucléaires .....	77
A.3. Les NORM et le radium-226 (Ra-226) .....	77
A.3.1. NORM dans la filière gaz /pétrole.....	78
A.3.2. Formation de précipités dans les dépôts .....	79

## Table des figures

<i>Figure 1.</i> Schéma de désintégration de l'Uranium-238 .....	12
<i>Figure 2.</i> Schéma de désintégration de l'Uranium-235 .....	13
<i>Figure 3.</i> Schéma de désintégration du Thorium-232 .....	14
<i>Figure 4.</i> Schéma de classement de déchets radioactifs.....	20
<i>Figure 5.</i> Diagramme logique de la gestion des déchets radioactifs .....	24
<i>Figure 6.</i> Traitement et conditionnement des déchets liquides .....	26
<i>Figure 7.</i> Schéma de la gestion des déchets radioactifs solides .....	27
<i>Figure 8.</i> Schéma d'un grain de ciment en cours d'hydratation .....	41
<i>Figure 9.</i> Phases d'hydratation du ciment <i>Portland</i> .....	41
<i>Figure 10.</i> Différentes possibilités d'interactions dans la matrice cimentaire .....	43
<i>Figure 11.</i> Les différents mécanismes de lixiviation .....	46
<i>Figure 12.</i> Détecteur gamma Ge(HP) de laboratoire.....	56
<i>Figure 13.</i> Diffractogrammes du ciment (CI), de la bentonite (BE) et du déchet solide NORM (NO).....	61
<i>Figure 14.</i> Diffractogrammes des matrices d'immobilisation.....	63
<i>Figure 15.</i> Images au MEB à 5000X des matrices d'immobilisation .....	64
<i>Figure 16.</i> Taux de lixiviation des différentes matrices .....	67
<i>Figure 17.</i> Radioactivité cumulée lixiviée des différentes matrices.....	67
<i>Figure 18.</i> Régression non linéaire du modèle FRM .....	69
<i>Figure 19.</i> Régression non linéaire du modèle DIM .....	69
<i>Figure 20.</i> Régression linéaire du modèle DM .....	70
<i>Figure 21.</i> Régression non linéaire du modèle FRDIM.....	70

## Liste des tableaux

Tableau 1. Radioactivité naturelle dans les différentes roches sédimentaires.....	11
Tableau 2. Caractéristiques générales des déchets de faible et moyenne activités .....	20
Tableau 3. Techniques de précipitation chimique .....	24
Tableau 4. Pourcentages de déchets incorporés dans la matrice de ciment.....	33
Tableau 5. Composition chimique (%) du ciment Portland .....	39
Tableau 6. Principales phases du ciment Portland.....	39
Tableau 7. Principales réactions d'immobilisation.....	42
Tableau 8. Taux de lixiviation des ions monovalents et divalents dans différentes matrices .....	46
Tableau 9. Résultats des tests de lixiviation par différentes méthodes et matrices .....	48
Tableau 10. Composition des matrices d'immobilisation .....	54
Tableau 11. Composition chimique de l'eau de mélange.....	58
Tableau 12. Composition élémentaire des matériaux et du déchet radioactif .....	59
Tableau 13. Composition chimique (%) du ciment, de la bentonite et du déchet NORM	60
Tableau 14. Principaux radioéléments contenus dans le déchet NORM.....	64
Tableau 15. Résultats d'analyses radioactives du monolithe sans bentonite (0%).....	65
Tableau 16. Résultats d'analyses radioactives du monolithe avec 1% de bentonite .....	65
Tableau 17. Résultats d'analyses radioactives du monolithe avec 5% de bentonite .....	66
Tableau 18. Résultats d'analyses radioactives du monolithe avec 10% de bentonite .....	66
Tableau 19. Paramètres du modèle FRDIM .....	71
Tableau 20. Caractéristiques chimiques des éléments alcalino-terreux .....	76
Tableau 21. Caractéristiques physiques du radium-226 .....	77
Tableau 22. Caractéristique radioactives du <sup>226</sup> Ra .....	77
Tableau 23. La teneur en radium dans l'environnement .....	78

## INTRODUCTION

Depuis sa découverte, la radioactivité a été utilisée dans plusieurs domaines : recherche, médecine, industrie et production d'électricité. A l'instar des autres activités humaines, ces applications génèrent des sous-produits ou déchets radioactifs dont aucune utilisation n'est prévue et dont le rejet peut avoir des effets nocifs sur la santé de l'homme et l'environnement. Une gestion adéquate est, donc, nécessaire. Le conditionnement est une des étapes importantes de cette gestion, et l'immobilisation est la principale étape de ce conditionnement. C'est la barrière primaire contre la migration de la radioactivité dans l'espace environnemental. Un phénomène important contre lequel l'immobilisation doit être efficace est la lixiviation au contact de l'eau.

Les matrices d'immobilisation des déchets radioactifs les plus communément utilisées sont : le ciment, le bitume et les polymères pour les déchets de faible et moyenne activités et le verre pour les déchets de haute activité.

Dans le cadre de ce mémoire, un exemple de matrice d'immobilisation d'un déchet radioactif de faible activité sera étudié, en l'occurrence, l'immobilisation d'un déchet contenant de la radioactivité naturelle renforcée (NORM) dans une matrice à base de ciment (ciment, sable, bentonite). L'étude de la lixiviation du radioélément d'intérêt : le radium-226 (Ra-226) sera menée en effectuant un test de lixiviation semi-dynamique, recommandé par l'Agence Internationale à l'Energie Atomique (AIEA).

Des analyses élémentaire et structurelle seront effectuées sur les constituants et matrices formées, à savoir : la fluorescence X (FRX), la diffraction X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB). La spectrométrie gamma sera utilisée pour mesurer la radioactivité du déchet solide et du lixiviat.

Des modèles mathématiques, applicables aux courtes périodes de lixiviation, seront utilisés pour vérifier le mécanisme régissant le phénomène et estimer les paramètres correspondants.

Ce mémoire comprend deux parties, l'une bibliographique et l'autre expérimentale.

La partie bibliographique comprend trois chapitres dont le premier introduit les notions de radioactivité, le deuxième présente les déchets radioactifs et les étapes de leur gestion, et, enfin, un troisième chapitre où sont présentés :le conditionnement, le phénomène de lixiviation et quelques modèles mathématiques.

Dans la partie expérimentale, nous présentons le test de lixiviation effectué sur des matrices à base de ciment contaminées au Ra-226 à travers le déchet incorporé et la variation de cette lixiviation en fonction des différentes proportions de bentonite. Par ailleurs, le mécanisme du phénomène sera vérifié en appliquant des modèles mathématiques et enfin, les paramètres du modèle choisi seront estimés.

## CHAPITRE I. RADIOACTIVITE

### I.1. Introduction

Il existe dans la nature des noyaux stables et des noyaux instables ou radioactifs qui tendent vers un état stable en se transformant et en réarrangeant leurs nucléons. Ce phénomène qui traduit l'instabilité nucléaire constitue la désintégration radioactive ou radioactivité.

La radioactivité a été découverte par Henry Becquerel en 1896, lorsqu'il a trouvé que les sels d'uranium émettent des rayonnements invisibles similaires à ceux que Roentgen a produits une année avant en découvrant les rayons X.

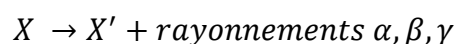
L'importance de ces découvertes fut évidente peu d'années après, quand d'autres éléments (le thorium, le polonium, le radium et l'actinium) ont été découverts par G.C. Schmidt, Pierre et Marie Curie.

De 1900 à 1939, plusieurs travaux dans le domaine de la physique nucléaire ont conduit à la découverte des rayonnements  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ , du neutron, de la radioactivité artificielle et de la fission nucléaire.

En 1942, E. Fermi et son équipe ont réussi la première réaction en chaîne, ensuite ce fut la production de nouveaux radioéléments.

La radioactivité se caractérise par l'émission des particules  $\alpha$  ou  $\beta$ , des rayons  $\gamma$  et autres rayonnements. Au cours de cette émission, l'un au moins des trois paramètres varie : le nombre de masse  $A$ , le numéro atomique  $Z$  et le niveau d'énergie  $E$ .

Les éléments les plus légers émettent des électrons ou des particules  $\beta$  et les plus lourds peuvent émettre des électrons ou les noyaux d'hélium (particules  $\alpha$ ). Ces émissions s'accompagnent de photons très énergétiques, appelés rayonnement gamma. Cette transformation peut être schématisée comme suit ;



où :  $X$  : élément instable ;  $X'$  : élément produit, stable ou instable.

Ces éléments sont appelés éléments radioactifs ou radionucléides.

## I.2. Lois de la radioactivité

### I.2.1. Loi de décroissance radioactive

La loi de décroissance des noyaux radioactifs est une loi générale qui s'applique à n'importe quel type de noyau instable. Elle est établie expérimentalement en 1902 par Rutherford et Soddy en Grande Bretagne [1].

Chaque atome a une certaine probabilité de désintégration pendant un temps donné. La désintégration d'un corps radioactif obéit à une loi statistique :

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (1)$$

Où  $\lambda$  est la constante radioactive de l'élément considéré ;  $N$  et  $N_0$  sont, respectivement, les nombres de noyaux présents aux instants  $t$  et  $t_0$ .

### I.2.2. Période radioactive ou demi-vie T

La période T est le temps au bout duquel le nombre d'atomes initial est réduit de moitié.

La relation qui lie la période T et la constante radioactive  $\lambda$  est donnée par :

$$T = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad (2)$$

### I.2.3. Activité

L'activité est une caractéristique d'un radioélément définie comme étant le nombre d'atomes subissant la transformation radioactive par unité de temps. C'est la vitesse de désintégration donnée par la relation :

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad \text{ou} \quad A = A_0 e^{-\lambda t} \quad (3)$$

où N: nombre d'atomes instables présents à l'instant t ;  $\lambda$  : constante radioactive ;  $A_0$  : activité du radioélément à l'instant  $t_0$

L'unité internationale de l'activité est le Becquerel (Bq), qui correspond à une désintégration par seconde.

L'unité historique est le Curie(Ci), qui représente l'activité d'un gramme du radium correspondant à  $3.7 \times 10^{10}$  Bq.  $1 \text{ Bq} = 2.7 \times 10^{-11} \text{ Ci}$ .

### **I.3. Interaction des rayonnements avec la matière**

Lorsqu'un rayonnement (particules en mouvement ou rayonnement électromagnétique) traverse un milieu matériel, il peut interagir avec les atomes du milieu en leur transférant de l'énergie.

Les rayonnements, suivant leur nature, sont classés en différentes catégories. On dit qu'un rayonnement particulaire ou électromagnétique est ionisant lorsqu'il est susceptible d'arracher des électrons à la matière. Pour cela, il est nécessaire que l'énergie individuelle d'un photon ou cinétique des particules soit supérieure à l'énergie de liaison minimale des électrons du milieu [1].

Les rayonnements ionisants sont classés en deux catégories :

#### **I.3.1. Rayonnements directement ionisants**

Ils sont constitués de particules chargées, tels les électrons ( $\beta^+$ ,  $\beta^-$ ), les protons, les deutons et les particules  $\alpha$  des ions lourds. Ils délivrent directement à la matière leur énergie, en provoquant son ionisation par le jeu des forces coulombiennes s'exerçant entre elles et les atomes du milieu [2].

##### ***I.3.1.1. Interaction des particules chargées lourdes***

L'interaction se fait, principalement, par choc sur les électrons périphériques des atomes. La force d'interaction dominante est la force coulombienne entre la particule incidente chargée positivement et les électrons atomiques chargés négativement [2].

Une partie de l'énergie de la particule est cédée à l'électron choqué, qui est en principe éjecté, ce qui conduit à une excitation ou une ionisation de l'atome

Le parcours dans la matière des particules lourdes est très faible : une épaisseur minimale (quelques millimètres) de matière peut arrêter totalement ce type de particules[3].

### 1.3.1.2. Interaction des électrons ( $e^-$ , $e^+$ )

Un électron rapide ( $e^-$  ou  $e^+$ ), en mouvement dans un milieu, entre en interaction coulombienne avec des électrons des atomes qu'il rencontre le long de son parcours. Au cours de ces collisions, il ionise et excite le milieu comme le font des particules chargées lourdes. Il y a, cependant, des différences importantes, dues essentiellement au fait que la masse de l'électron est très petites par rapport aux masses d'autres particules.

Les rayonnements  $\beta$  émis par les principaux radioéléments ont des parcours faibles dans la matière, et il est facile de les arrêter en interposant des écrans de matériaux même légers en assez faible épaisseur.

### 1.3.2. Rayonnements indirectement ionisants

Ce sont des rayonnements électromagnétiques ( $\gamma$  ou X) en mouvement, électriquement neutres, susceptibles de transférer une importante fraction ou la totalité de leur énergie en une seule interaction à des particules chargées. Ce sont des particules secondaires qui ionisent le milieu [2].

L'interaction de ces rayonnements s'effectue principalement par trois processus : effet *Compton*, effet *photoélectrique* et effet de *matérialisation* (création de paires).

#### 1.3.2.1. Effet Compton

C'est l'interaction la plus fréquemment observée dans la gamme d'énergie courante des  $\gamma$  (10 KeV - 3 MeV) [3]. Elle traduit l'interaction d'un photon avec un électron orbital libre ou peu lié du milieu absorbeur. Le photon est diffusé dans une direction  $\theta$  par rapport à la direction incidente, cédant ainsi une partie de son énergie à l'électron projeté dans une direction avec une énergie cinétique  $E$ .

#### 1.3.2.2. Effet photoélectrique

C'est une interaction d'un photon d'énergie  $E=h\nu$  avec un électron périphérique d'un atome en lui cédant toute son énergie. L'électron est éjecté avec une énergie cinétique sensiblement égale à la totalité de  $\gamma$  incident.

$$E_c = E - w_l \quad (4)$$

où :  $E_c$  : énergie cinétique ;  $E$  : énergie incidente ;  $w_l$  : énergie de liaison de l'électron.

A la suite de l'effet photoélectrique, il se produit quasi instantanément un réarrangement du cortège électronique de l'atome : un électron d'une couche plus périphérique vient combler la vacance laissée par l'électron éjecté. L'énergie ainsi libérée est transférée à un photon de fluorescence d'énergie  $E_s = w_1 - w_2$  [4].

### ***1.3.2.3. Effet de matérialisation (création de paires)***

Cet effet n'apparaît qu'aux énergies élevées ; il faut que  $E_\gamma$  soit supérieure à 1.02 MeV [13]. Il consiste en la création d'une paire électron-positon, lorsqu'un photon pénètre dans le champ coulombien du noyau. Ces deux électrons partent avec une certaine énergie cinétique qui diminue progressivement. Lorsque le positon  $\beta^+$  a perdu de son énergie au contact d'un électron négatif du milieu au repos, la paire va s'annihiler (phénomène d'annihilation : matière-anti-matière) et la masse de la paire annihilée va apparaître sous forme de deux photons d'énergie (0.511 MeV).

### ***1.3.2.4. Importance relative des trois effets***

L'effet photoélectrique est dominant à basse énergie. Dans les matériaux lourds, il cesse de l'être à partir de 500 KeV

A haute énergie, l'effet de production de paires est prédominant. Il commence à le devenir à partir de 5 MeV dans les matériaux à Z élevé.

Entre les deux, se situe le domaine où c'est l'effet *Compton* qui domine. Pour les milieux de faible Z, ce domaine est extrêmement large (de 20 KeV à 30 MeV) [2].

## **I.4. Sources de radioactivité**

Depuis son existence sur terre, l'homme a été toujours soumis à une exposition aux rayonnements provenant de diverses sources naturelles. A ces dernières, s'ajoutent des sources provenant des différentes activités humaines.

### **I.4.1. Sources artificielles**

En 1934, Irène et Frédéric Joliot-Curie ont découvert la radioactivité artificielle, en montrant que les éléments légers tel que l'aluminium, après transmutation par des

particules  $\alpha$ , sont radioactifs et émettent des positons. Cette réaction annonce le début de la production des radionucléides artificiels à partir des réactions nucléaires [2].

Toutes les sources artificielles proviennent des activités humaines : l'utilisation des réacteurs nucléaires, les essais d'armes nucléaires et l'utilisation des radioéléments dans les secteurs : médical, industriel et recherche, etc.

#### **I.4.2. Radioactivité naturelle**

La radioactivité naturelle est celle qui provient de l'univers. L'évaluation des doses du rayonnement que l'être humain reçoit de sources naturelles a une importance particulière, car c'est l'irradiation naturelle qui contribue pour la plus grande part à la dose collective.

Les sources naturelles sont classées en deux catégories :

- Sources externes, qui sont d'origine extra-terrestre (rayons cosmiques) et d'origine terrestre (radionucléides d'écorce terrestre, matériaux de construction et l'atmosphère).
- Sources internes, qui comprennent les radioéléments présents dans la nature, absorbés par le corps humain (potassium K-40).

##### ***I.4.2.1. Rayonnements cosmiques***

Le soleil est une source importante de rayonnements cosmiques, car il est une gigantesque et permanente bombe thermonucléaire. Un rayonnement cosmique provient de l'espace extra-terrestre où certains corps célestes sont des sources très puissantes de rayonnement.

Le rayonnement de haute énergie, qui pénètre dans l'atmosphère terrestre, est appelé rayonnement cosmique primaire. Il peut être d'origine solaire ou galactique.

Le rayonnement cosmique secondaire est dû à l'interaction du primaire avec les noyaux atomiques présents dans l'air, tout en étant progressivement atténués par les couches d'atmosphère de plus en plus denses, provoquant des réactions nucléaires complexes (réaction de spallation) qui donnent lieu à un rayonnement électromagnétique ainsi qu'à la création de neutrons et radioéléments tels que C-14, Be-7 et Na-22.

Les éléments autres que l'hydrogène, qu'ils soient stables ou instables, se sont formés dans les conditions de température et de pression très élevée (étoile ou supernova). Les conditions naturelles qui existaient sur terre ne convenaient pas à leur formation ; les seuls éléments ou isotopes qui existaient sur terre sont ceux qui sont stables ou ceux qui se désintègrent en un temps égal ou supérieur à l'âge de la terre (environ  $5 \cdot 10^9$  années). Les isotopes de durée inférieure ont disparu depuis longtemps, sauf ceux qui résultent de la désintégration des éléments radioactifs à durée de vie plus longue.

Les radio-isotopes ayant une durée de vie suffisante et dont la désintégration donne une quantité appréciable de rayon gamma sont :

- Le potassium  $^{40}\text{K}$  dont la période  $T=1.3 \cdot 10^9$  années
- L'uranium  $^{238}\text{U}$  dont la période  $T=4.4 \cdot 10^9$  années
- Le thorium  $^{232}\text{Th}$  dont la période  $T=1.4 \cdot 10^{10}$  années

L'uranium  $^{235}\text{U}$  est rarement rencontré dans la pratique, à cause de sa faible abondance isotopique.

Le potassium  $^{40}\text{K}$  se désintègre pour donner de l'argon  $^{40}\text{Ar}$ , qui est stable. Le processus est plus complexe pour l'uranium et le thorium qui donnent une série d'isotopes. Les désintégrations de l'uranium et du thorium sont représentées, respectivement, sur les figures 1 et 2.

Le thorium est moins soluble que l'uranium. Les durées de vie des isotopes de filiation sont courtes par rapport à celle de l'isotope d'origine. Les influences extérieures qui s'exercent sur les isotopes de filiations sont moins susceptibles de créer un déséquilibre que celles qui s'exercent sur l'isotope d'origine.

Les problèmes de déséquilibre apparaissent, donc, surtout avec la famille de l'uranium si un dépôt est récent. En partant d'un uranium pur, il faut environ un million d'années de désintégration non perturbée pour que l'équilibre séculaire soit atteint.

#### **1.4.2.2. Rayonnements terrestres NORM (Naturally Occurring Radioactive Materials)**

Les composants (radioactifs ou non) d'une formation sédimentaire proviennent en premier lieu de l'altération des roches ignées. Après avoir été libérés, les éléments

radioactifs se dispersent et peuvent se concentrer en certains endroits au cours des cycles sédimentaires et de la diagénèse. L'étude de la géochimie de ces éléments est fondamentale pour la compréhension de leur apparition dans les roches sédimentaires.

Les radionucléides ayant une longue période (cas des  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ) présentent des caractéristiques d'intérêt géochimique. Cependant, dans l'industrie pétrolière et gazière, il existe deux types d'échelle de temps important : échelle de temps géologique (>1000 ans) et l'échelle de temps de production qui peut être de plusieurs semaines.

La formation de l'huile et de gaz est un processus qui prend place dans l'échelle de temps géologique. Par conséquent, compte tenu des périodes de vie, seuls  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  peuvent être rencontrés dans le processus. Les propriétés géochimiques de ces éléments naturels sont les suivantes [7, 8] :

#### **a. Géochimie de l'uranium**

Il existe trois isotopes naturels de l'uranium qui sont tous radioactifs :  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$ . Leur abondance relative dans la terre est, respectivement, de 0.005, 0.72 et 99.27%. Dans l'eau de mer, la concentration relative de  $^{234}\text{U}$  est supérieure du fait que les ions de l' $^{238}\text{U}$  sont fixés par le  $\text{CaCO}_3$ . Les périodes des isotopes de l'uranium sont de  $2.5 \cdot 10^5$  ans pour  $^{234}\text{U}$ ,  $7.1 \cdot 10^8$  ans pour l' $^{235}\text{U}$  et  $4.4 \cdot 10^9$  ans pour l' $^{238}\text{U}$ .

La concentration moyenne de l'uranium dans l'écorce terrestre est approximativement de 3 ppm. Les valences les plus importantes de cet élément sont 4+ et 6+, l'uranium (VI) est de loin le plus stable.

#### **b. Géochimie du thorium**

Il existe un seul isotope du thorium de période longue :  $^{232}\text{Th}$ . On trouve dans la nature d'autres isotopes du Th ( $^{234}\text{Th}$  et  $^{230}\text{Th}$ ) sous forme d'éléments de filiation de l' $^{238}\text{U}$  mais ils ont une période relativement courte et sont, donc, très rares (figure 3).

La concentration moyenne du thorium dans l'écorce terrestre est, approximativement, de 12 ppm. Sa concentration moyenne dans les roches ignées est de 3.5 à 4 fois supérieure à celle de l'uranium et le rapport Th/U est constant.

Tous ses composants sont insolubles : produit de solubilité du  $\text{Th}(\text{OH})_4$  est de l'ordre de  $10^{-42}$ . Au cours du processus d'altération, le thorium est facilement hydrolysé, sa mobilité est, donc, faible et il a tendance à se concentrer dans les minéraux résiduels tels que la bauxite et les minéraux argileux.

### c. Radioactivité naturelle dans les roches géologiques

La présence de la radioactivité naturelle dans les couches géologiques a été reconnue mondialement et exploitée comme moyen d'identification des formations contenant le pétrole.

Résultant des minéraux argileux, le principal NORM trouvé dans les roches sédimentaires est le potassium (K-40) (0.0117% et  $1.4 \cdot 10^9$  ans). Le potassium des schistes provient des minéraux des deux argiles : illite et K-feldspar. Cependant, la présence d'éléments des familles de l'uranium-238 et de thorium-232 peut aussi être montrée par l'outil de gamma naturel. Les éléments de ces deux familles dépendants de la concentration originale de l'U-238 et du Th-232 dans le type des roches mentionné ci-dessus peuvent devenir des contaminants d'une importance radiologique (tableau 1) [9].

**Tableau 1.** Radioactivité naturelle dans les différentes roches sédimentaires

Classe de roches sédimentaires	Thorium (Th)			Uranium (U)		
	Moyenne (ppm)	Intervalle (ppm)	Moyenne Bq( $^{232}\text{Th}$ )/g	Moyenne (ppm)	Intervalle (ppm)	Moyenne Bq ( $^{238}\text{U}$ )/g
Détritiques	12.4	0.2-362	0.05	4.8	0.1-80	0.06
Grés et conglomérat	9.7	0.7-227	0.04	4.1	0.1-62	0.05
Quartzites	1.5	-	0.006	0.5	0.5-3	0.005
Arkoses	5	-	0.02	1.5	0.9-80	0.02
Schiste	16.3	5.3-39	0.07	5.9	3-4	0.07
Vert/noir	13	1.9-55	0.05	3	8-20	0.04
Argile	8.6	-	0.03	4.0	1.1-16	0.05
Chimiques	14.9	0.03-132	0.06	3.6	0.03-27	0.04
Carbonates	1.8	0-11	0.007	2.0	0.03-18	0.02
Calcaire	-	-	0.01	13	-	0.16
Evaporites	-	-	-	0.1	-	0.001

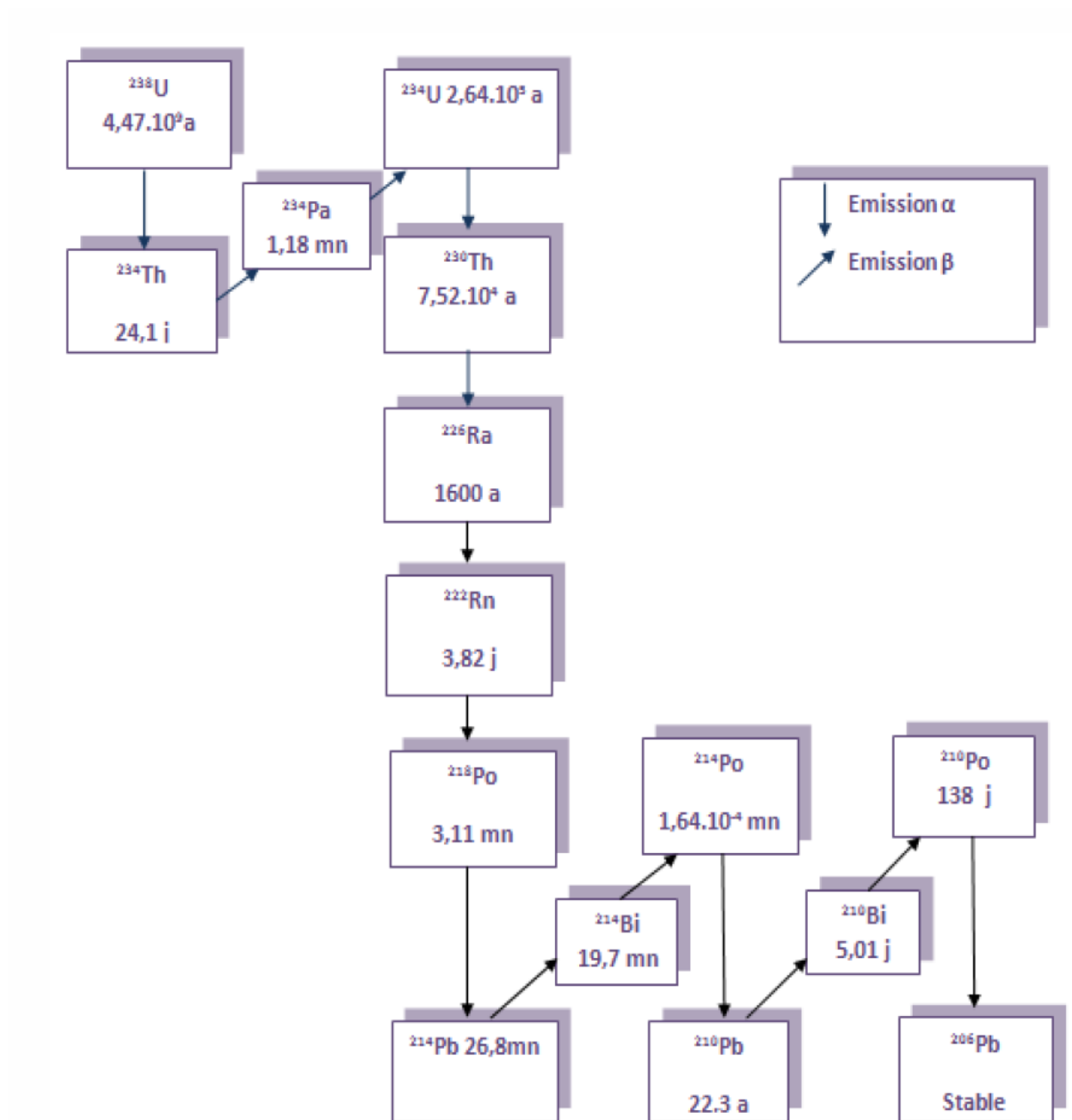


Figure 1. Schéma de désintégration de l'Uranium-238

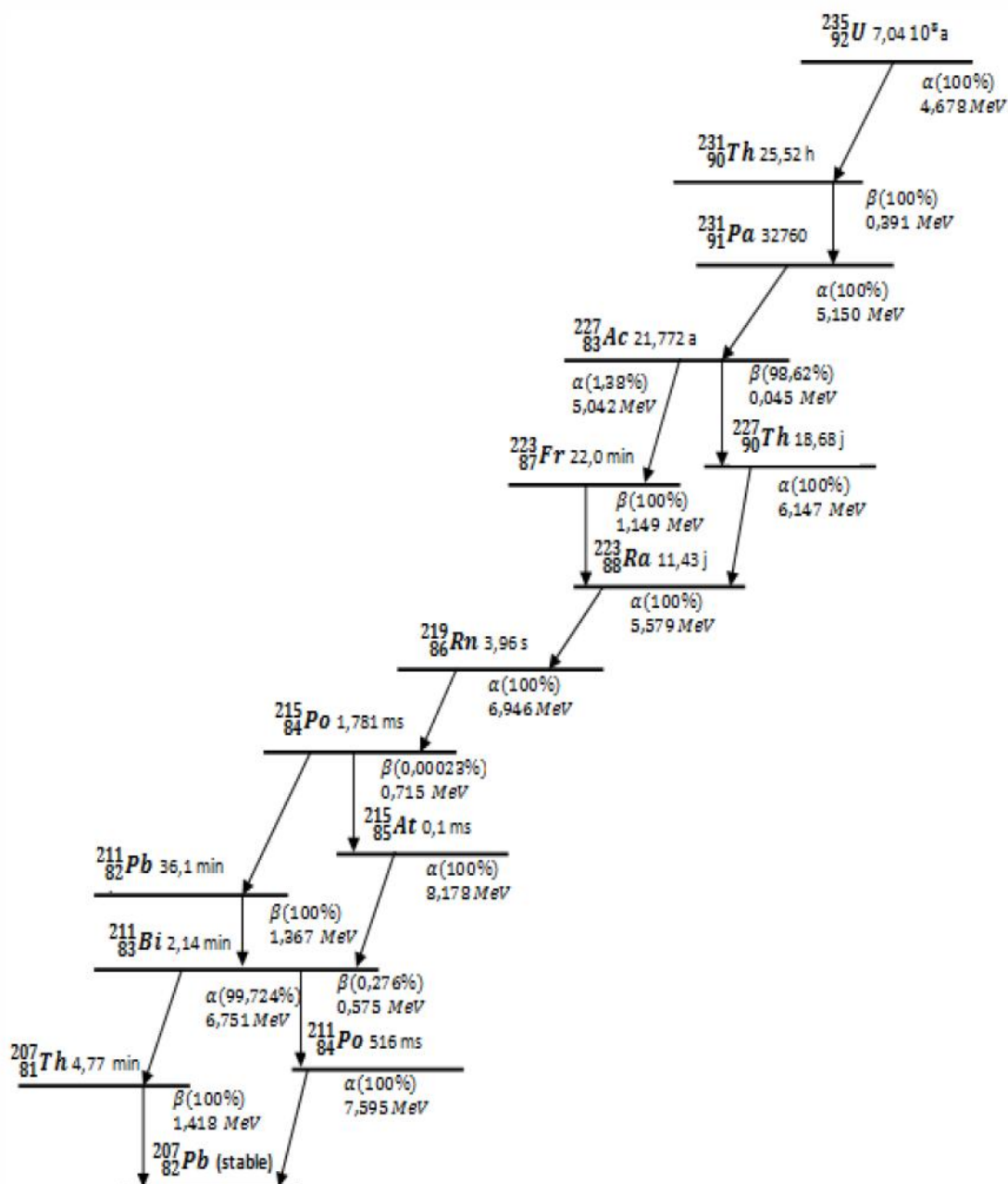


Figure 2. Schéma de désintégration de l'Uranium-235

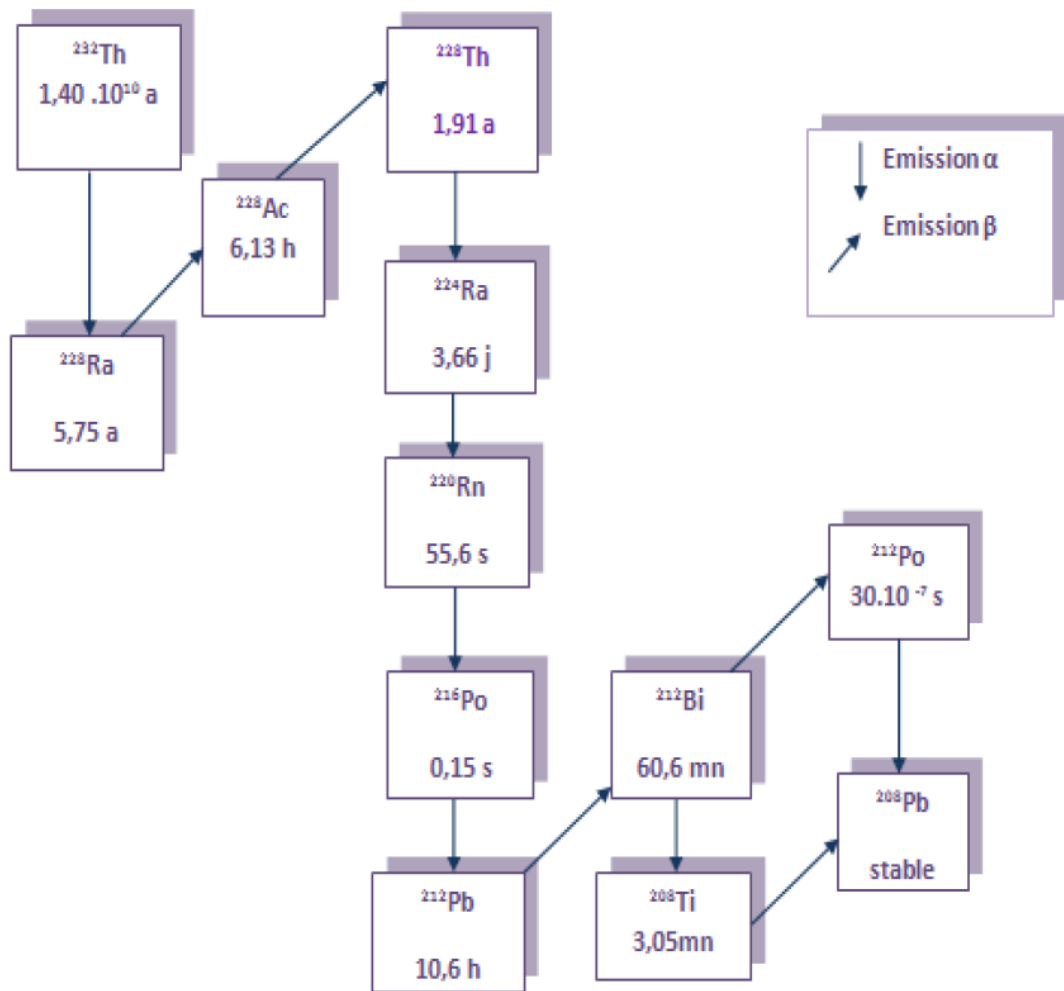


Figure 3. Schéma de désintégration du Thorium-232

## **CHAPITRE II. DECHETS RADIOACTIFS**

### **II. 1. Définition d'un déchet radioactif**

L'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA) définit les déchets radioactifs comme des matières contenant des radionucléides ou contaminées par des radionucléides dont la concentration ou l'activité est supérieure aux niveaux de libération fixés par l'organe réglementaire et pour lesquelles on ne prévoit pas d'utilisation [10,11].

### **II.2. Origines des déchets radioactifs**

Un grand nombre d'activités, impliquant l'utilisation des radionucléides et autre réacteurs nucléaires de puissance, génèrent des déchets radioactifs. De telles activités regroupent toutes les étapes du cycle du combustible (i.e. production d'électricité) ainsi que des activités n'entrant pas dans le cycle du combustible [10, 12-14].

#### **II.2.1. Cycle du combustible**

Le cycle du combustible regroupe les différentes opérations subies par l'uranium avant d'arriver au réacteur jusqu'à sa consommation (extraction et préparation du minerai d'uranium, exploitation du réacteur/production d'électricité, combustible nucléaire usé et son retraitement). Chaque opération produit des déchets qui se distinguent par leur niveau d'activité [12, 13].

#### **II.2.2. Déchets de déclasserment**

A la fin de son cycle de vie, une installation nucléaire doit être retirée du service.

La décontamination et le démantèlement de l'installation ainsi que le nettoyage du site conduisent à la génération de déchets radioactifs qui peuvent être importants en nature, en activité, en taille et en volume, et peuvent être activés ou contaminés.

Le démantèlement engendre des déchets solides alors que la décontamination produit, principalement des effluents liquides.

#### **II.2.3. Déchets de production et d'utilisation des radionucléides**

En dehors du cycle du combustible, les déchets proviennent de l'utilisation de radioéléments dans différents secteurs (médecine, industries non nucléaires, recherche et universités). Les quantités de déchets radioactifs générées par ces activités sont plus faibles que celles du cycle du combustible.

## ***CHAPITRE II. Déchets radioactifs***

---

### ***a- Applications industrielles***

Le type et le volume des déchets radioactifs produits dépendent du radio-isotope et de la méthode de sa production. Généralement, un petit volume de déchets est généré mais avec des niveaux de concentration plus ou moins significatifs.

L'industrie utilise des sources radioactives telles que l'iridium-192 (Ir-192) et le cobalt-60 (Co-60) dans diverses applications :

- jauges d'épaisseur, de niveau et de densité ;
- homogénéité de matériaux (défaut de soudure) ;
- agriculture (conservation alimentaire) ;
- surveillance radiologique (traceurs : Ir-192, Co-60, Cs-137, Am-241, etc.)

### ***b- Applications médicales***

Le domaine médical utilise un grand nombre de sources radioactives que ce soit dans le diagnostic et le traitement (radiothérapie, médecine nucléaire). Ce qui, par conséquent, engendre des déchets radioactifs solides et liquides de courte période et des sources scellées usées de haute activité.

Exemples de radioéléments concernés dans ce domaine :

- Sources non scellées : Tc-99m, I-131, P-32, Y-90, Sr-89
- Sources scellées : Co-60, Ir-192, Cs-137

### ***c- Recherche et développement***

Les activités de recherche comprennent plusieurs applications techniques et installations telles que les réacteurs de recherche, accélérateurs et activités de laboratoire. Toutes peuvent générer des déchets radioactifs, dont le type et le volume dépendent de la recherche menée.

## **II.2.4. Autres origines**

### ***a- Sources du passé : traitement au radium***

Jusqu'aux années 1940, le radium était le radionucléide le plus utilisé comme source radioactive scellée. Durant les années 1950, il y a eu l'apparition d'accélérateurs de particules et les réacteurs de recherche et, donc, la production d'autres radio-isotopes et celle des sources de radium s'est donc arrêtée.

## **CHAPITRE II. Déchets radioactifs**

---

### ***b- Déchets de programmes militaires***

De grandes quantités de déchets ont été générées par la production d'armes et d'essais nucléaires du passé.

Le démantèlement des armes nucléaires a aussi engendré des déchets de haute activité (combustible usé) qui ont nécessité leur stockage en vue de leur enfouissement futur dans des installations géologiques.

### ***c- Sites contaminés***

Des résidus radioactifs ont été déposés sur la surface de la terre à la suite d'une série d'activités humaines. Il s'agit de résidus provenant des essais d'armes nucléaires, les accidents dans les installations nucléaires et les pratiques du passé comme les mines d'uranium.

### **II.2.5. Déchets radioactifs d'origine non nucléaire (TE-NORM)**

Certaines activités industrielles non nucléaires peuvent aussi générer de grands volumes de déchets radioactifs. C'est le cas des activités industrielles où la matière première, traitée à grande échelle, contient des radionucléides naturels. Ceux-ci sont, généralement, en faibles quantités dans la matière première mais se retrouvent concentrés durant le procédé industriel. Ces radionucléides sont alors, présents dans les solides et dans les effluents gazeux ou liquides produits, où les concentrations peuvent dépasser les limites recommandées. L'activité engendrée est, alors, appelée radioactivité naturelle renforcée (*Technologically Naturally Occurring Radioactive Materials ou TE-NORM*). Parmi les radionucléides les plus répandus: l'uranium (U-238), le radium (Ra-226) et le radon (Rn-222).

Les industries les plus concernées sont : l'industrie du phosphate (production d'engrais artificiels), la production de métaux, les matériaux réfractaires et la production d'énergie (extraction du pétrole et du gaz).

### **II.3. Formes de déchets radioactifs**

Les déchets radioactifs se présentent sous trois formes différentes [15] :

- Forme liquide (organiques, aqueux) ;
- Forme solide (combustibles, non combustibles, compactables, non compactables, putrescibles, non combustibles et non compactables) ;
- Forme gazeuse (particules, aérosols).

**II.4. Classification des déchets radioactifs**

Les déchets radioactifs peuvent être classés à différentes fins, et divers systèmes de classification peuvent être utilisés durant les étapes successives de leur gestion.

La classification la plus courante est celle qui est établie dans la perspective de leur stockage définitif. Elle considère plusieurs approches [16, 17], à savoir :

**II.4.1. Classification selon l'origine**

La classification des déchets selon leur origine (Cycle du combustible nucléaire, production d'isotopes etc.) est idéale pour la tenue de comptabilité, de notification et d'enregistrement.

**II.4.2. Classification selon l'état physique : solide, liquide et gaz.****II.4.3. Classification selon le niveau d'activité**

Système de classification largement utilisé. Il partage les déchets en trois catégories :

- Déchets de faible activité (DFA) ;
- Déchets de moyenne activité (DMA) ;
- Déchets de haute activité (DHA).

**II.4.4. Classification selon la période radioactive : courte période - longue période**

Ce classement sépare les déchets à vie courte et ceux à vie longue. Celui-ci prend en considération le contenu radioactif, la radiotoxicité et la puissance thermique.

**II.4.5. Classification de l'Agence Internationale à l'Energie Atomique (AIEA)**

Six classes de déchets sont définies par l'AIEA et utilisées comme base du système de classification [18] :

1) **Déchet exempté (DE)** : le DE contient si peu de matière radioactive qu'il ne peut être considéré comme « radioactif » et donc, exempté du contrôle réglementaire nucléaire. Bien que toujours radioactif d'un point de vue physique, ce déchet peut être éliminé en toute sécurité, sans tenir compte de ses propriétés radioactives.

2) **Déchet à très courte période (DTCP)** : le DTCP peut être entreposé pour décroissance pendant une période limitée allant jusqu'à quelques années, puis libéré du contrôle réglementaire pour un stockage définitif, une utilisation ou un rejet non contrôlé. Ils contiennent principalement, des radionucléides utilisés dans la recherche ou en médecine.

## **CHAPITRE II. Déchets radioactifs**

---

3) **Déchet de très faible activité (DTFA)** : les DTFA se prêtent à un contrôle réglementaire limité. Cette classe comprend habituellement des sols et des gravats.

Ce type de déchets contient, généralement, très peu de radionucléides à période relativement longue. Leur stockage définitif se fait en surface ou à faible profondeur

4) **Déchet de faible activité (DFA)** : les DFA sont des déchets avec des niveaux supérieurs à ceux de libération. Ce type de déchet exige un isolement et un confinement poussés pour des périodes allant jusqu'à quelques centaines d'années.

Cette classe comprend une très vaste gamme de déchets, qui peuvent contenir des radionucléides à courte période avec des concentrations d'activité élevées et des radionucléides à longue période mais à des concentrations d'activité relativement faibles. Ils conviennent pour un stockage définitif en surface ou à faible profondeur.

5) **Déchet de moyenne activité (DMA)** : le DMA, du fait de son contenu, particulièrement en radionucléides à longue période, exige un degré de confinement et d'isolement plus important que ce que ne permet le stockage en surface ou à faible profondeurs. Toutefois, les DMA ne nécessitent qu'un système limité de dissipation de la chaleur pendant l'entreposage et le stockage. Ils contiennent des radionucléides à longue période, en particulier des émetteurs  $\alpha$ .

Les déchets de cette classe doivent, donc, être stockés à des profondeurs plus grandes, de quelques dizaines à quelques centaines de mètres.

6) **Déchet de haute activité (DHA)** : un DHA est un déchet ayant une concentration d'activité suffisamment grande pour produire d'importantes quantités de chaleur par décroissance radioactive ou un déchet contenant de grandes quantités de radionucléides à longue période dont il faut tenir compte dans la conception de l'installation de stockage définitif.

Le stockage définitif des DHA se fait dans des formations géologiques stables et profondes, à plusieurs centaines de mètres. La figure 4 schématise les différentes classes.

### **II-5- Caractéristiques des déchets radioactifs de FMA**

Les caractéristiques des déchets radioactifs dépendent du niveau d'activité et de la période de demi-vie. Certaines caractéristiques de déchets de faible et moyenne activité sont regroupées dans le tableau 2 [14].

## II.6. Cycle de gestion des déchets radioactifs de FMA

Les déchets, en général, requièrent tous une certaine gestion. Cependant, celle des déchets radioactifs est particulière à cause de leurs caractéristiques.

La gestion des déchets radioactifs correspond à une succession d'étapes qui va de la production jusqu'à l'évacuation définitive (figure 6). Il est important que chaque étape s'adapte à la précédente et facilite les prochaines [16, 19].

Ces étapes sont: prétraitement; traitement; conditionnement ; transport; entreposage; évacuation définitive.

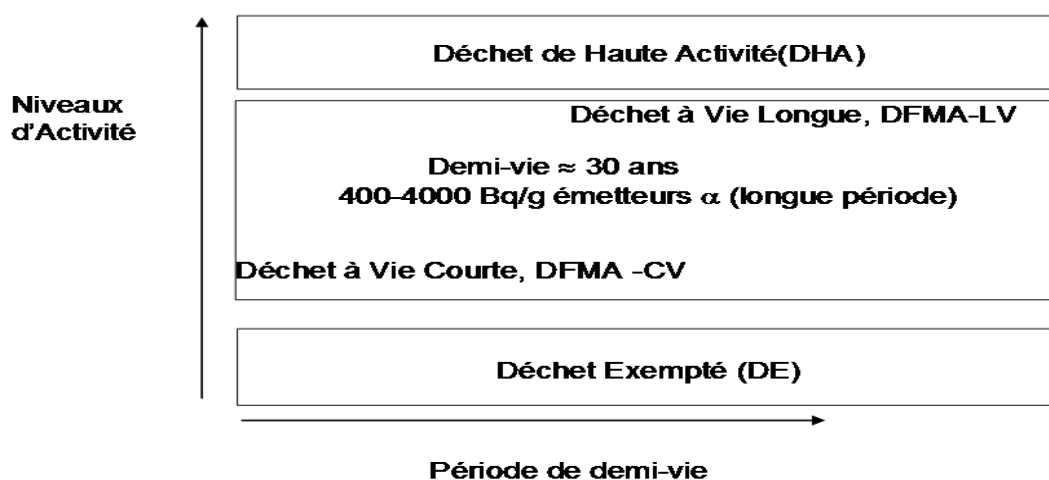


Figure 4. Schéma de classement de déchets radioactifs [18]

Tableau 2. Caractéristiques générales des déchets de faible et moyenne activités

Type d'activité	Période de demi-vie	Caractéristiques
Faible	Longue	Faible émission $\beta, \gamma$ ; Emission $\alpha$ significative ; Radiotoxicité faible ou moyenne ; Faible génération de chaleur.
	Courte	Faible émission $\beta, \gamma$ ; Emission $\alpha$ , peu significative ; Radiotoxicité faible ; Faible génération de chaleur.
Moyenne	Longue	Emission $\beta, \gamma$ moyenne ; Emission $\alpha$ significative ; Radiotoxicité moyenne ; Faible génération de chaleur.
	Courte	Faible émission $\beta, \gamma$ ; Emission $\alpha$ peu significative ; Faible radiotoxicité ; Faible génération de chaleur.

**II.6.1. Prétraitement**

Le prétraitement est défini comme une étape par laquelle doivent passer les déchets avant les opérations de traitement, de conditionnement ou de stockage [19].

Les objectifs du prétraitement sont :

- la séparation des déchets en actifs et non actifs ;
- la conversion des déchets en une forme convenable pour le traitement, le conditionnement ou l'évacuation ;
- la conversion des déchets pour le recyclage.

Les différentes opérations du prétraitement sont :

- collecte et tri ;
- réduction de taille (en petits morceaux, etc.) ;
- ajustement chimique ;
- décontamination ;
- entreposage ;
- transport sur site.

**II.6.1.1. Collecte et tri**

Les opérations de collecte et tri consistent en la réception des déchets à partir de leur lieu de génération et leur séparation selon :

- les caractéristiques physiques et chimiques des déchets ;
- le type et la demi-vie de l'activité ;
- la concentration de l'activité ;
- les spécifications applicables aux voies d'évacuation définitive.

**II.6.1.2. Réduction de la taille**

La réduction de taille a pour but de préparer les déchets solides au traitement éventuel (incinération, digestion acide, compactage, fusion).

**II.6.1.3. Ajustement chimique**

Dans plusieurs cas, l'ajustement chimique (acide ou alcalin) des déchets liquides est nécessaire pour assurer leur compatibilité avec les conditions d'entreposage, de traitement et d'immobilisation.

## **CHAPITRE II. Déchets radioactifs**

---

### **II.6.1.4. Décontamination**

La décontamination est effectuée dans le but d'une réutilisation éventuelle et pour réduire la contamination à des niveaux acceptables.

### **II.6.1.5. Entreposage ou stockage intermédiaire**

Les déchets radioactifs peuvent être entreposés tels quels dans l'attente d'un pré-traitement, d'un traitement (décroissance radioactive pour les isotopes à vie courte) et d'une évacuation définitive après conditionnement.

### **II.6.1.6. Transport sur site**

Les déchets liquides peuvent être transportés par des systèmes de pipelines ou par transfert dans des citernes.

Le transport des déchets solides sur site est fait au moyen de conteneurs, spécialement destinés à cet usage.

## **II.6.2. Traitement des déchets radioactifs**

Le traitement des déchets radioactifs consiste en une concentration de la plus grande fraction de la radioactivité dans un plus petit volume.

Les méthodes de traitement utilisées donnent des *facteurs de décontamination* (FD) et des *facteurs de réduction de volume* (FRV) les plus élevés possibles dont les définitions sont :

- le FD est le rapport entre les activités spécifiques du déchet initial et du déchet traité.
- le FRV ou *facteur de concentration* (FC) est le rapport du volume initial du déchet et du volume du concentrât.

Le diagramme de la figure 5 résume la gestion des déchets radioactifs

### **I.6.2.1. Traitement des déchets liquides**

Le choix d'un système de traitement des déchets liquides dépend des cinq facteurs [20] :

- Caractérisation des déchets et séparation éventuelle ;
- Conditions de rejet pour les liquides décontaminés ;
- Technologies et leur coût ;
- Conditions du concentrât résultant du traitement ;
- Entreposage et stockage définitif des concentrâts conditionnés.

Les déchets à activité admissible sont rejetés dans l'environnement.

Les techniques de base de traitement des déchets liquides sont :

- La précipitation chimique ;
- L'échange ionique ;
- L'évaporation.

Les processus de traitement et du conditionnement des déchets liquides sont schématisés sur la figure 6.

#### **I.6.2.1.a. Précipitation chimique**

La précipitation chimique est basée sur le principe de séparation par le phénomène de coagulation-floculation qui utilise la co-précipitation ou l'adsorption.

Le facteur de décontamination de la précipitation chimique varie de  $10^2$  à  $10^3$ , alors que le facteur de réduction de volume varie de 50 à  $10^4$ .

Il se forme, au final, des boues dont le volume est fonction du procédé de précipitation utilisé. La séparation de ces boues du reste du liquide se fait par filtration ou centrifugation.

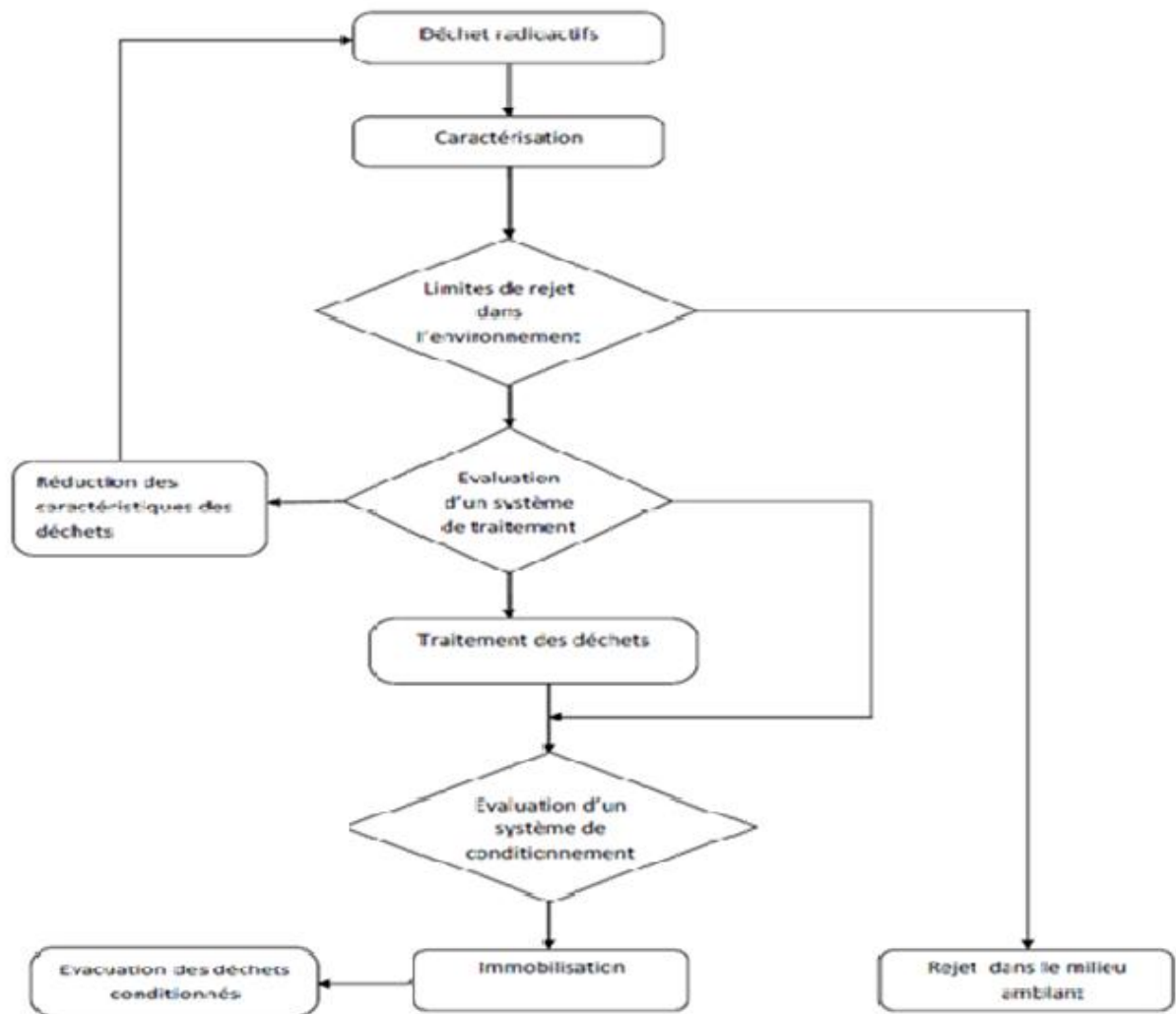


Figure 5. Diagramme logique de la gestion des déchets radioactifs [19]

Le tableau 3 donne les techniques de précipitation chimique de certains radioéléments

Tableau 3. Techniques de précipitation chimique

Radionucléides	Réactifs de précipitation	Conditions	Facteurs de décontamination
Emetteurs $\alpha$	Hydroxydes $\text{Fe}(\text{OH})_2$	Milieu alcalin	$\geq 10$
Cs	Ferrocyanures de Ni, Co, Cu. Tetraphenylborate de Na.	pH = 8 - 9	>100
Sr	Phosphates de Fe ou Ca, $\text{CaCO}_3$ , $\text{BaSO}_4$ , $\text{MnO}_2$ .	pH = 10	$\geq 100$
Co, Fe, Mn, Cu	$\text{Fe}(\text{OH})_2$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$	Milieu alcalin	$\sim 100$
Zr, Nb, Ce	Hydroxydes $\text{Fe}(\text{OH})_2$	pH = 10	$\geq 10$
Ru, Sb	Hydroxydes de Cu, Ti ou Fe. Sulfure de Cobalt	pH = 5 - 8.5	5 - 100

**II.6.2.1.b. Echange ionique**

L'échange ionique est de même signe entre un solide et un liquide.

Les résines échangeuses d'ions sont les principales méthodes d'échange ionique utilisées pour le traitement de déchets liquides contenant des radioéléments solubles.

Ces résines peuvent être :

- Inorganiques : naturelles et synthétiques (vermiculite, zéolites et gel de silicate d'aluminium) ;
- Organiques : synthétiques (acides et bases).

L'utilisation des résines d'échange ionique dans le traitement des déchets liquides doit satisfaire les conditions suivantes :

- La concentration des solides en suspension dans le liquide doit être inférieure à  $4\text{mg.L}^{-1}$ . Dans le cas contraire, une préfiltration du liquide s'impose ;
- La quantité totale des sels contenue dans le liquide ne doit pas dépasser  $1\text{g.L}^{-1}$  ;
- Les radionucléides doivent être sous forme ionique ;
- Le matériau d'échange ionique doit être compatible avec la température du liquide.

Dans ce procédé, le facteur de décontamination varie en général entre  $10^2$  et  $10^4$ .

**II.6.2.1.c. Evaporation**

L'évaporation est basée sur la conversion de l'eau en vapeur et l'obtention d'un concentrât contenant la plus grande fraction de l'activité des radionucléides.

L'évaporation est la meilleure technique pour le traitement des déchets liquides de faible et moyenne activités contenant une teneur élevée en sels.

Les facteurs de décontamination sont variables :

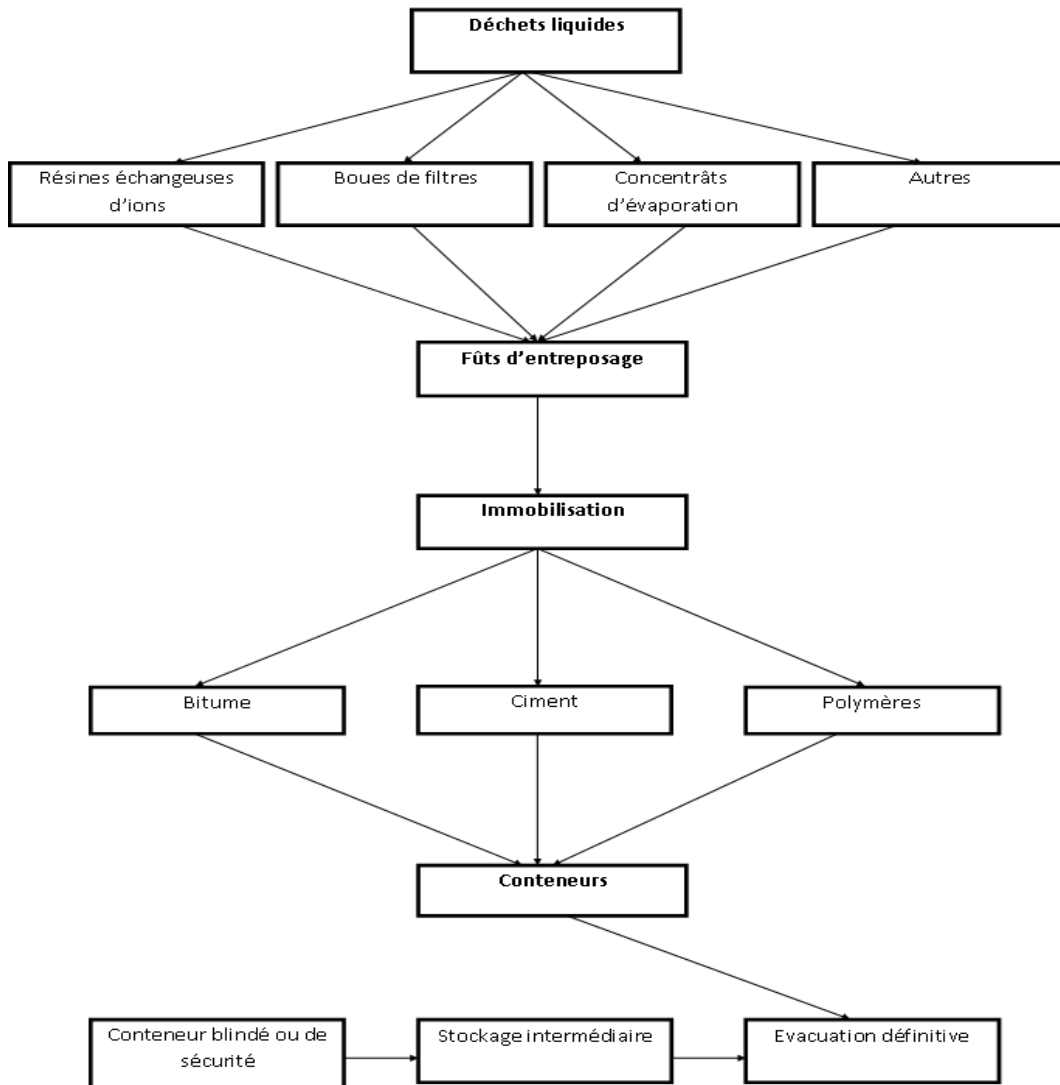
- Déchets non prétraités :  $\text{FD} = 10^3$  à  $10^4$  ;
- En absence d'éléments volatils :  $\text{FD} = 10^5$  à  $10^6$  ;
- En présences d'huile, de savon : FD est réduit d'un facteur de 10.

**II.6.2.1.d. Autres procédés**

En plus de ceux déjà mentionnés, il existe d'autres procédés de traitement des déchets liquides tels que les procédés à membrane (osmose inverse, électrodialyse, ultracentrifugation ou microfiltration), la séparation magnétique, les procédés électriques, etc.

## CHAPITRE II. Déchets radioactifs

Dans la pratique, plusieurs méthodes sont souvent combinées, par exemple : l'évaporation suivie du procédé d'échange ionique [18].



**Figure 6.** Traitement et conditionnement des déchets liquides [20]

### II.6.2.2. Traitement des déchets solides

Les déchets radioactifs solides sont classés en quatre catégories, basées sur les caractéristiques physiques liées aux conditions de traitement et de conditionnement[21] :

- Compactables (compressibles) ;
- Non compactables (non compressibles) ;
- Combustibles ;
- Non combustibles ;
- Non compactables et non combustibles.

## CHAPITRE II. Déchets radioactifs

Les principales techniques de traitement des déchets solides sont le compactage et la combustion. Le Schéma de la gestion des déchets radioactifs solides est donné par la figure 7.

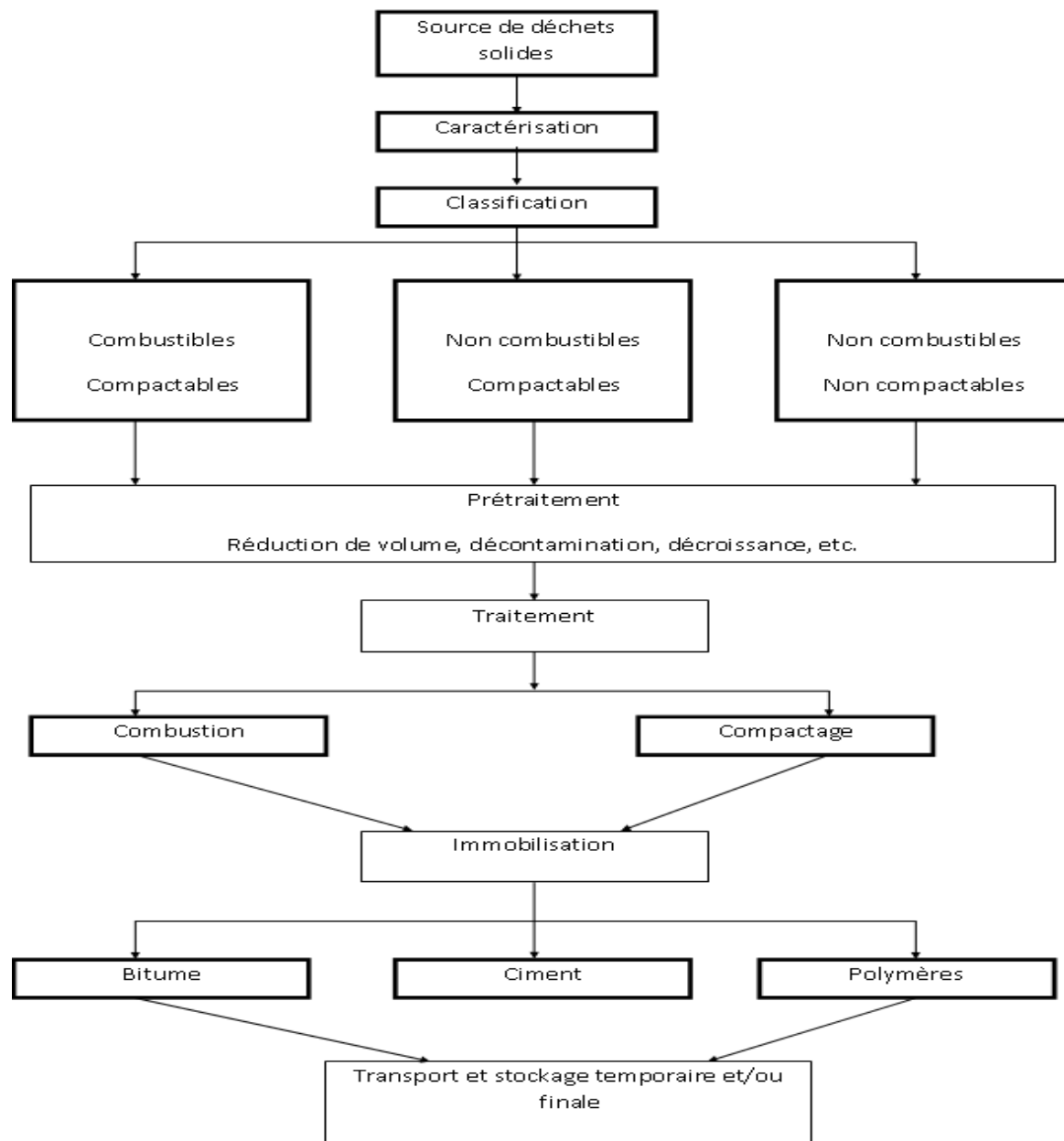


Figure 7. Schéma de la gestion des déchets radioactifs solides [21]

**II.6.2.2.a. Compactage**

Le compactage est une technique de traitement des déchets solides, largement employée dans le monde. Elle s'applique, généralement, aux déchets de faible et moyenne activités non combustibles et compactables et aux déchets contaminés par des émetteurs  $\alpha$  de faible activité dont l'incinération ne peut être utilisée [21].

Le compactage vise à réduire le volume et à augmenter la stabilité des déchets solides pour le transport, le stockage et l'élimination.

Les facteurs de réduction de volume varient entre 3 et 10 et dépendent des déchets à traiter et de la pression appliquée. Il existe deux catégories de compactage : à faible et haute pressions.

Le compactage à faible pression applique des forces de moins de 100 T. Son but est de réduire le volume des déchets pour faciliter leur transport et leur entreposage.

Le compactage à haute pression applique des forces de plus de 100 T. Son but est la réduction maximale de la densité des déchets pour le conditionnement avant le stockage final.

En général, le compactage peut se faire sur des déchets ou sur l'ensemble déchet-fût. L'option dépendra, dans chaque cas, des caractéristiques physico-chimiques des déchets, du volume généré et des facteurs économiques [18].

**II.6.2.2.b. Combustion**

La combustion est un traitement thermique utilisé pour la réduction de volume des solides par incinération contrôlée avec excès d'air, incinération pyrolytique, digestion acide, combustion par des sels fondus et fermentation microbologique [21].

L'incinération peut être appliquée aussi bien aux déchets solides qu'aux liquides combustibles de faible activité. Elle donne des valeurs de réduction de volume les plus élevées et une forme chimiquement stable (résidus de cendres) [18].

**II.7. Risques liés à la radioactivité et aux déchets radioactifs**

A des doses naturelles, la radioactivité n'est pas dangereuse pour l'homme. Mais à de fortes doses, l'exposition aux rayonnements ou l'ingestion de substances radioactives peuvent constituer un risque pour la santé.

Les déchets radioactifs concentrent la radioactivité à des degrés plus élevés que les niveaux trouvés naturellement dans l'environnement. Les rayonnements émis par les substances qu'ils contiennent constituent le principal risque pour l'homme, qui s'expose alors à :

- une irradiation externe, en cas de proximité avec les rayonnements émis par les substances contenues dans les déchets ;
- une contamination interne, en cas d'inhalation ou d'ingestion de substances radioactives, issues de déchets, qui se retrouveraient dans l'air ou les aliments.

Les déchets radioactifs peuvent, également, présenter un risque dans le cas où ils contiennent des éléments chimiquement toxiques. Ils doivent, donc, être pris en charge de manière spécifique et isolés de l'homme et de l'environnement aussi longtemps qu'ils présentent des risques. Pour cela, ils sont, soigneusement, conditionnés puis destinés à être stockés dans des centres adaptés à leur nature [16].

## **CHAPITRE III. CONDITIONNEMENT DES DECHETS RADIOACTIFS**

### **III.1. Définition**

Le conditionnement des déchets radioactifs est une des étapes de leur gestion. Il a pour but de produire une forme de déchet solide emballée, compatible avec l'option retenue pour le stockage définitif et satisfaisant aux exigences de transport et d'entreposage.

Le conditionnement comprend des opérations qui consistent à convertir les déchets en une autre forme (immobilisation), à les enfermer dans des conteneurs (emballage) en béton ou en acier, résistant à la corrosion et fermé hermétiquement (colis de déchets) et, éventuellement, à mettre en place un suremballage. Chaque colis est clairement identifié de manière à pouvoir vérifier à tout moment la nature et l'origine des déchets qu'il contient [22].

### **III.2. Choix des techniques de conditionnement**

Il existe différentes techniques de conditionnement. Le choix d'une technique dépend de la classe de déchets traités.

Les déchets de faible activités ont, généralement, immobilisés en utilisant des ciments et peuvent être emballés dans des conteneurs en métal et en béton.

Le choix du conteneur dépend des propriétés du colis de déchets, de la politique nationale de gestion, de l'option choisie pour l'évacuation et les exigences d'acceptation des déchets dans le site d'enfouissement [23].

### **III. 3. Procédés de conditionnement**

#### **III.3.1. Immobilisation**

##### **III.3.1.1. Définition**

L'immobilisation des déchets radioactifs est une étape de conditionnement importante qui consiste en une conversion des déchets en solide stable par solidification (incorporation ou encapsulation).

Elle est nécessaire pour minimiser le potentiel de migration ou de dispersion des radionucléides dans l'environnement lors de l'entreposage, la manutention, le transport

### ***CHAPITRE III. Conditionnement des déchets radioactifs***

---

et le stockage définitif des déchets. Les constituants radioactifs, chimiquement dangereux, peuvent être immobilisés dans un matériau à travers deux mécanismes : l'incorporation chimique et l'encapsulation.

L'immobilisation constitue, donc, la barrière primaire dans le système confinement des radionucléides [14, 23-25].

#### ***III.3.1.2. Critères de choix des systèmes d'immobilisation***

Les systèmes d'immobilisation des déchets radioactifs peuvent être évalués, planifiés et installés suivant les critères ci-après [15] :

- Simplicité du système ;
- Accès à l'intervention (contamination, incendie et explosion) ;
- Performance élevée ;
- Possibilité de contrôle ;
- Minimisation des déchets secondaires ;
- Possibilité d'échantillonnage et/ou de contrôle de qualité.

#### ***III.3.1.3. Caractérisation du système d'immobilisation***

Les aspects à considérer dans la sélection du système d'immobilisation des déchets sont [15] :

- Les caractéristiques de la matrice solidifiante, qui sont parfois affectées par les conditions d'entreposage et de stockage définitif ;
- La compatibilité des déchets traités avec les matériaux de la matrice ainsi que la relation pondérale résidu/matrice ;
- L'activité spécifique du produit solidifié, les phénomènes de radiolyse, stabilité aux radiations ainsi que les normes de transport.

#### ***III.3.1.4. Propriétés des produits immobilisés***

Les conditions d'immobilisation sont très importantes vis-à-vis de l'évacuation des déchets et de leur comportement à long terme, vu que c'est le produit immobilisé qui réduit, dans une large mesure, la migration des radionucléides [15].

En matière d'économie et de sûreté, la connaissance de certaines propriétés des produits solidifiés est très importante, à savoir : la lixiviation, rugosité, stabilité chimique à long terme, stabilité thermique, compatibilité avec le contenu et le contenant, la composition d'eau de mélange et le volume du produit solidifié.

**a- Propriétés physiques**

Les propriétés physiques dépendent, essentiellement, des conditions imposées par le système d'évacuation (superficielle ou en profondeur) ainsi que du transport et de l'entreposage.

Les variations des conditions extérieures (température, pression, climat, durée d'entreposage, transport et évacuation) peuvent conduire à des modifications des propriétés physiques, qui peuvent provoquer la libération des radionucléides.

Les propriétés considérées sont interprétées à travers le rapport déchet/matrice d'immobilisation [24].

L'exemple de ce rapport est donné par les pourcentages de certains déchets incorporés dans la matrice du ciment et donnés au Tableau 4.

Il ressort de ce tableau que le rapport en question est fonction du traitement subi et de la nature du déchet.

**- Homogénéité/hétérogénéité**

La solidification est constituée de deux ou plusieurs phases, donc, la dispersion du déchet ou du radionucléide dans la matrice, même uniformément, peut affecter les caractéristiques mécaniques ou physico-chimiques du produit final.

**- Densité**

La densité du produit doit être évaluée à cause des effets de la pression hydrostatique due à une accumulation d'eau dans les sites d'évacuation.

**- Porosité**

La porosité est l'état dans lequel se trouve une substance dont la texture n'est pas continue, c'est-à-dire présentant des trous.

**- Propriétés mécaniques**

Les propriétés mécaniques des produits sont déterminées par leur résistance à l'irradiation intrinsèque et à l'environnement extérieur. Dans les propriétés mécaniques, on considère, généralement, la force de la pression qui est une résistance à la cassure, qui dépend de la nature et de la quantité de produits additifs.

### CHAPITRE III. Conditionnement des déchets radioactifs

#### - Conductivité thermique

La conductivité thermique n'est pas une propriété exigée, vu qu'il n'y a pas de génération de chaleur significative dans les déchets de faible et moyenne activité.

#### - Gonflement-gel

Le gonflement est l'augmentation des dimensions d'une substance trempée dans un liquide susceptible de la pénétrer sans la dissoudre. Ce phénomène se produit lorsqu'il y a rupture du conteneur,

Pour les pays ayant un climat froid, les conditions de gel doivent être, nécessairement, déterminées avant l'entreposage du produit.

**Tableau 4.** Pourcentages de déchets incorporés dans la matrice de ciment

Type de déchets	Pourcentage en poids du produit solidifié (%)	
	Déchet sec	Ciment + Eau
25% (en poids) de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8	67 + 25
70% (en poids) de NaNO <sub>3</sub> en suspension	30	57 + 13
30% (en poids) de NaNO <sub>3</sub> en solution	21	58 + 21
20 à 25% (en poids) des solides résultants de traitement de l'eau des boues	5-12	50 à 79 + 16 à 38
30 à 40% (en poids) des solides d'évaporation	15 à 21	48 à 63 + 22 à 31
Déchets concentrés des BWR	10	60 + 30
400 g/L de concentrat d'évaporation	15	52 + 33
Résidus du processus de digestion acide	8	67 + 25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> produits de calcination	66	27 + 7
Cendres volantes	20	62 + 18
Boues d'hydroxyde de Fe/Al (58% en poids d'eau)	51	16 + 33
Terre diatomique (67% en poids d'eau)	17	40 + 43
Zéolite (Linde AW-500) (40% en poids d'eau)	38	31 + 31
Cations de résine (Amberlite-200) (50% en poids d'eau)	28	34 + 38

#### *b- Propriétés chimiques*

Les caractéristiques chimiques les plus importantes à considérer sont : la résistance au feu et la lixiviation par les eaux environnantes.

#### - Résistance au feu (Tenue à l'oxydation)

Il est important de connaître l'inflammabilité d'un produit immobilisé et ce, pour la sûreté de manipulation.

**- Taux de lixiviation**

La lixiviation est un important phénomène dans la dispersion de la radioactivité. Elle peut se produire quand l'eau est en contact avec le déchet solidifié. Cette partie sera détaillée dans le prochain chapitre.

**c- Propriétés radiochimiques**

Les propriétés physiques et chimiques des produits immobilisés peuvent subir des changements en fonction des irradiations :  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ .

A des doses élevées, plusieurs matrices utilisées (ciment, bitume et polymères) subissent des changements significatifs tels que la résistance mécanique et les propriétés chimiques.

**III.3.1.5. Procédés d'immobilisation**

Un certain nombre de matériaux sont utilisés pour l'immobilisation des déchets radioactifs. Tous ces matériaux ont leurs avantages et inconvénients, à la fois en terme de types de déchets, qui peuvent être immobilisés et les propriétés des déchets solidifiés obtenus.

Le choix de la matrice d'immobilisation dépend de la nature physique et chimique des déchets et des critères d'acceptation de l'installation de stockage définitif vers laquelle les déchets seront expédiés [23, 24].

Les trois principaux procédés d'immobilisation des déchets de faible et moyenne activités sont : bitumage ; polymérisation; cimentation ou bétonnage.

**III.3.1.5.1. Cimentation ou bétonnage [23, 24, 26]**

Les ciments sont des matériaux inorganiques qui prennent et durcissent à la suite de réactions d'hydratation.

Ils sont appelés liants hydrauliques (ciments Portland, ciments de laitiers, clinckers, ciments pouzzolaniques). Ils sont à base de silicates de calcium ( $\text{CaO.SiO}_2$ ) et d'aluminates de calcium ( $\text{CaO.Al}_2\text{O}_3$ ). Les plus communément utilisés sont les ciments Portland (CP), en raison de leur bonne résistance mécanique.

La cimentation est une méthode largement employée. Elle est adaptée à la solidification des principaux types de déchets de faible et moyenne activités. En effet, le ciment a de nombreuses propriétés chimiques et physiques favorables, ce qui en fait une barrière intéressante ou matrice pour l'encapsulation des déchets radioactifs et toxiques.

### ***CHAPITRE III. Conditionnement des déchets radioactifs***

---

Il présente des propriétés de pH tampon et, par conséquent, contrôle la mobilité de la plupart des radionucléides dans le milieu d'immersion. Il est efficace pour l'immobilisation de déchets contenant des émetteurs  $\alpha$ . La qualité de déchets cimentés est en permanente amélioration.

Le côté problématique du ciment est son éventuelle réaction chimique avec certains déchets et sa porosité, relativement, élevée ainsi que le comportement à la lixiviation de certains radionucléides à partir du produit final.

En effet, sur le long terme, l'eau libre contenue dans les pores du ciment au moment de la préparation ou entrant, par la suite, à travers le milieu environnant est piégée et peut, donc, produire le craquage et la dégradation du produit final.

De plus, la cimentation engendre une augmentation de volume, d'où un facteur de réduction de volume relativement faible.

#### **III.3.1.5.2. Bitumage**

Le nom bitume est donné à une large gamme d'hydrocarbures de poids moléculaire élevé. Le bitumage consiste à mélanger à 150 - 230°C les déchets et le bitume liquide. Le produit, ainsi obtenu, est coulé dans un conteneur métallique puis refroidi jusqu'à l'obtention d'un solide.

L'immobilisation des déchets radioactifs dans le bitume est utilisée depuis les années 1960 et le volume total actuel des déchets bitumés dépasse 200 000 m<sup>3</sup>.

Les déchets sont généralement, sous la forme d'une suspension (slurry) tels les concentrats de sels aqueux ou des résines échangeuses d'ions liquides. L'eau est évaporée du mélange et le produit final est un mélange homogène de bitume et de matières solides appelé bitume composé.

Ses propriétés de rétention dépassent généralement, ceux des ciments pour des quantités de déchets plus élevées. Le bitumage est, particulièrement, adapté pour des déchets hydrosolubles tels que les résidus de traitement d'évaporation et des résines échangeuses d'ions usées.

Cependant, l'inconvénient majeur du bitume étant le risque d'incendie, d'où certaines restrictions dans son utilisation comme matrice d'immobilisation.

Différents types de bitumes sont utilisés comme le bitume à distillation directe, de soufflage, de craquage [23-25].

**III.3.1.5.3. Polymérisation**

Le principe de la polymérisation consiste à mélanger, dans une cuve, le déchet avec le polymère et un catalyseur de polymérisation pour obtenir un bloc solide. Les longues chaînes polymériques forment alors un réseau qui piège les particules du déchet. Les principaux polymères sont: polyesters, résines époxy, urée formaldéhyde, etc.

Le développement de ces polymères, comme alternative dans les installations de cimentation et de bitumage déjà existantes, vise à améliorer la qualité du ciment et du bitume, réduire le volume dans le cas du ciment, immobiliser certains déchets spécifiques (difficilement destructibles par incinération) [23-25].

**III.3.1.5.4. Géopolymérisation**

Les géopolymères sont une classe de matériaux cimentaires qui peuvent être décrits comme des ciments alcalins activés. Ils sont fabriqués par réaction à température ambiante d'aluminosilicates (métakaolin, cendres volantes ou scories de hauts fourneaux) avec des solutions alcalines de silicates.

Les géopolymères ont été utilisés comme matériaux de construction depuis les années 1960 en Ukraine, mais c'est dans les années 1970 que leur utilisation a été généralisée aux divers domaines en Europe tels que les traverses de chemin de fer, les canalisations et l'immobilisation des déchets radioactifs aussi bien de FMA que de haute activité.

Les principaux avantages des géopolymères pour l'immobilisation des déchets de FMA sont :

- L'absence de problèmes de gel-dégel ;
- La meilleure résistance à la lixiviation ;
- L'excellente résistance au feu ;
- L'alcalinité des géopolymères, qui renforce la formation intrinsèque des hydroxydes insolubles pour de nombreux produits de fission et actinides.

Toutefois, la dissolution aqueuse des géopolymères contenant une variété de déchets de faible et moyenne activité, aux alentours d'eaux souterraines, doit être plus largement étudiée pour assurer la stabilité à long terme des déchets de FMA immobilisés.

La recherche est particulièrement, nécessaire dans l'évaluation des géopolymères comme barrières ouvragées dans les installations de stockage de déchets nucléaires et

chimiquement dangereux. Les géopolymères sont également, utilisés pour l'immobilisation des DFA [18, 23].

#### **III.3.1.5.5. Vitrification**

La vitrification est une technique d'immobilisation attrayante en raison de l'excellente forme finale et du faible volume du colis de déchet qui en résulte, du grand nombre d'éléments qui peuvent y être incorporés et de sa durabilité. La résistance chimique du verre lui permet de rester stable dans des environnements corrosifs pendant longtemps.

Depuis plus de 40 ans, la vitrification a été utilisée pour l'immobilisation des déchets nucléaires de haute activité, mais, actuellement, elle est aussi utilisée pour l'immobilisation de déchets de faible et moyenne activités et plus, particulièrement, des concentrats. Cependant, les inconvénients majeurs de ce procédé sont sa complexité et son coût relativement élevé [18, 23].

#### **III.3.2. Emballage et suremballage [18, 24].**

##### **III.3.2.1. Définition**

L'emballage est la préparation des déchets radioactifs en vue de leur manipulation, leur transport, leur entreposage et leur stockage définitif, en les enfermant dans un conteneur approprié.

Un suremballage est un conteneur secondaire ou externe enfermant un ou plusieurs colis de déchets, utilisés pour la manutention, le transport, l'entreposage ou le stockage définitif.

L'emballage est un lien indispensable dans la chaîne d'une gestion correcte des déchets. Les principales fonctions de l'emballage sont :

- Récepteur du déchet immobilisé et dans certains cas, il sert, également, de récipient de mélange ;
- Il facilite les opérations de manutention, et permet d'optimiser le temps et l'espace ;
- Il permet la réduction de la dispersion des radionucléides durant les différentes opérations que ce soit dans le cas normal ou accidentel (conditions chimiques et physiques anormales) ;

### ***CHAPITRE III. Conditionnement des déchets radioactifs***

---

- Forme une barrière contre la libération des radionucléides à partir des déchets immobilisés, après stockage final du colis (attaques chimiques ou physiques) ;
- Joue, dans certains cas, le rôle d'écran contre les irradiations.

#### ***III.3.2.2. Caractéristiques de l'emballage***

Les emballages utilisés, de par le monde, sont des conteneurs ayant différentes formes, dimensions et fabriqués avec différents matériaux.

Le volume interne de ces conteneurs est compris entre quelques litres à plusieurs mètres cubes, et le poids de la charge peut être de quelques kilogrammes à des dizaines de tonnes.

Les matériaux employés sont, généralement, de l'acier au carbone doux, acier inoxydable, et le béton avec une épaisseur allant de un à quelques milliers de millimètres. Le conteneur peut avoir une couche de protection et inclure un écran contre les irradiations.

Selon la structure et le matériau, les conteneurs sont répertoriés comme suit :

- Fût métallique ;
- Conteneurs métalliques de différentes formes ;
- Fûts métalliques avec revêtement interne en béton ;
- Fûts métalliques, liés entre eux avec du béton ;
- Tonneau de béton avec tonneau métallique à l'intérieur ;
- Conteneur en béton de forme rectangulaire.

Le choix d'un conteneur doit être fait sur la base de conditions techniques concernant son utilisation, vu que c'est une des principales caractéristiques qui améliore la sûreté de la gestion des déchets radioactifs. De plus, la situation de chaque pays ou institution pourrait avoir une grande influence sur le choix.

### **III.4. Généralités sur le ciment**

#### **III.4.1. Rappel**

Les différents types de ciment ont tous une composition de base commune, constituée par : la chaux (CaO), la silice (SiO<sub>2</sub>) et l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Les ciments les plus communément utilisés dans l'immobilisation des déchets radioactifs sont les ciments *Portland* (CP), en raison de leur bonne résistance méca-

### CHAPITRE III. Conditionnement des déchets radioactifs

nique. Les tableaux 5 et 6 donnent, respectivement, la principale composition chimique et les principales phases anhydres du ciment *Portland* [15].

**Tableau 5.** Composition chimique (%) du ciment Portland

Oxydes	Ciment Portland (%)		
	Standard	Résistant aux sulfates	A haute résistance initiale
CaO	64	63	65
SiO <sub>2</sub>	21	22	20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.5	5	5.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.5	4	3
FeO	-	-	-
MgO	2.5	3	2.3
SO <sub>3</sub>	2.1	1.5	2.5

**Tableau 6.** Principales phases du ciment Portland

Phase	Formule chimique	Abréviation	Type de ciment (% en poids)				
			I	II	III	IV	V
			Normal	Modifié	A haute résistance initiale	A faible dégagement de chaleur	Résistant aux sulfates
Silicate tricalcique	3CaO.SiO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S	45 - 50	45 - 50	53 - 60	20 - 26	38 - 40
Silicate dicalcique	2CaO.SiO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> S	24 - 27	31 - 33	13 - 19	50 - 52	40 - 43
Aluminate tricalcique	3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> A	11	5 - 7	9 - 10	5 - 6	4
Alumino ferrite tétracalcique	4CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> AF	8	13	7 - 8	12 - 14	7 - 8
Autres			7	7	10	7	9

C=CaO ; S=SiO<sub>2</sub> ; A=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; F=Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La pâte de ciment hydratée passe par trois phases :

- **Phase d'hydratation**

Pendant l'absorption d'eau, les composés minéraux hydratés forment des substances colloïdales dispersées, appelées : sols saturés.

- **Phase de prise**

Les colloïdes s'enroulent chimiquement en une gelée et précipitent. Le début de la prise correspond approximativement au début de la gélification et sa fin à celle de la précipitation des floccules.

- **Phase de durcissement**

Cette phase correspond au séchage et au durcissement du ciment.

#### III.4.2. Mécanismes d'hydratation et structure de la pâte du ciment

Les principaux hydrates, formés par réaction entre l'eau et les constituants du ciment, sont : les silicates de calcium hydratés (S-C-H), l'hydroxyde de calcium ou por-

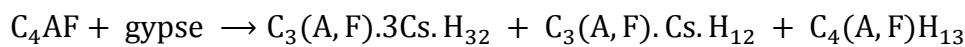
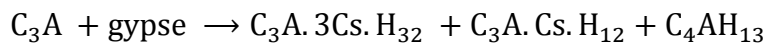
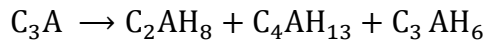
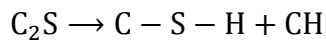
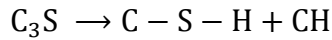
### CHAPITRE III. Conditionnement des déchets radioactifs

tlandite (CH), l'ettringite ( $C_3A.3CS.H_{32}$ ) et le monosulfoaluminate de calcium hydraté ( $C_3A.CS.H_{12}$ ).

Les principales réactions d'hydratation des ciments sont résumées comme suit [27] :

Phases anhydres

Phases hydratées



avec: H =H<sub>2</sub>O ; s=SO<sub>3</sub>

- la portlandite est issue de l'excès de calcium dans l'hydratation du C<sub>3</sub>S et du C<sub>2</sub>S. Son rôle est de tamponner un pH élevé et de fournir des groupes hydroxydes nécessaires pour promouvoir certains mécanismes d'immobilisation.
- Les C-S-H sont des matériaux amorphes. Ils proviennent principalement de la réaction d'hydratation du C<sub>3</sub>S, et sont à l'origine des principales propriétés de la pâte de ciment durcie (résistance mécanique). Ils recouvrent progressivement les grains de ciment anhydres formant un revêtement (membrane) et remplissent peu à peu l'espace intergranulaire. Ces hydrates sont considérés comme la véritable « colle » de la pâte de ciment durcie.
- L'hydratation du C<sub>3</sub>A, en présence de gypse, conduit à la formation d'un trisulfoaluminate de calcium hydraté, appelé ettringite, d'un monosulfoaluminate de calcium hydraté et d'un aluminat de calcium C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>. L'ettringite recouvre dans un premier temps les grains de ciment anhydres, puis se dissout, pour, finalement, recristalliser sous forme d'aiguilles hexagonales. Elle piège les anions par substitution

La pâte de ciment durcie est un milieu poreux dans lequel coexistent des phases solides anhydres et hydratées, et une solution interstitielle à pH basique remplissant plus ou moins abondamment les pores suivant le degré d'humidité du milieu environnant.

La formation des produits d'hydratation affectent les mécanismes de liaison des radiocontaminants [28-31].

Les figures 8 et 9 illustrent un grain de ciment en cours d'hydratation et les différentes phases d'hydratation du ciment *Portland*, respectivement.

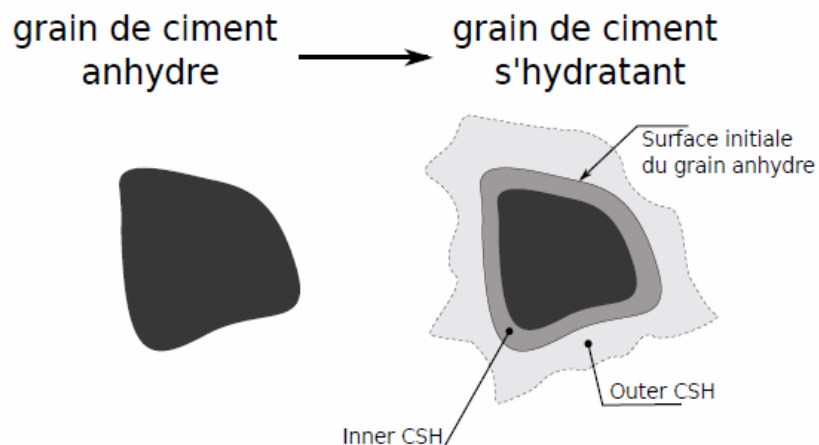


Figure 8. Schéma d'un grain de ciment en cours d'hydratation [32]

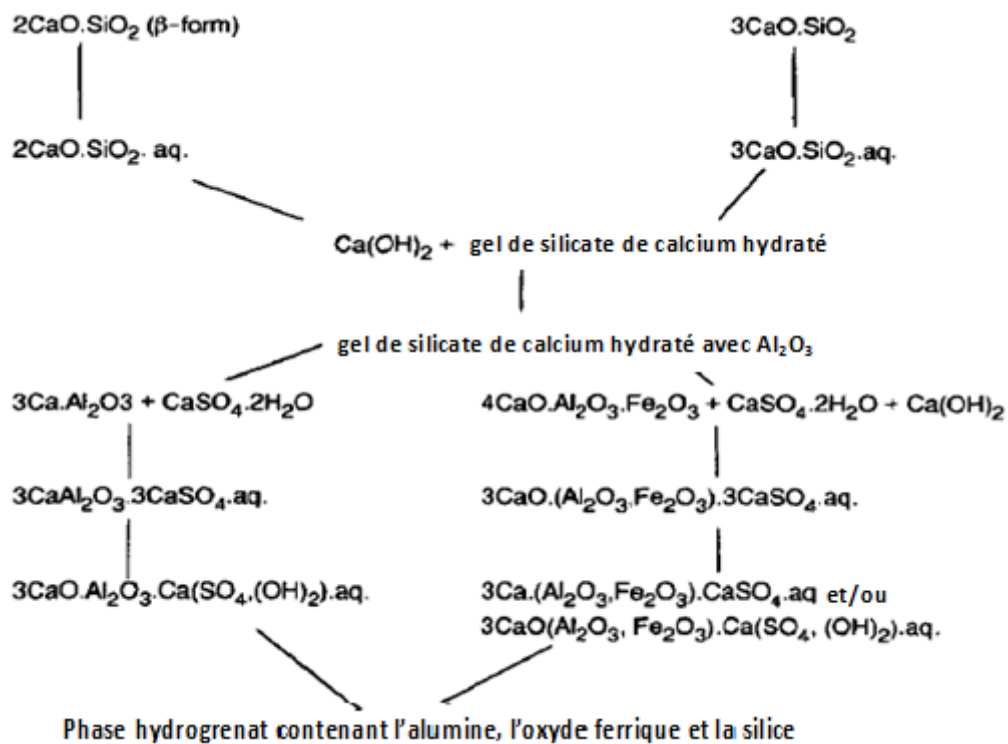


Figure 9. Phases d'hydratation du ciment *Portland* [29]

### III.4.3. Mécanismes d'immobilisation dans une matrice de ciment ou de béton

L'hydratation du ciment, en présence des déchets contenant des polluants, est complexe. Ceci est dû, en partie, à la riche nature chimique des déchets dangereux et aux interactions physico-chimiques qui peuvent se produire dans un système solidifié.

### CHAPITRE III. Conditionnement des déchets radioactifs

Pendant l'hydratation du ciment, deux principaux phénomènes ont lieu. Initialement, les espèces polluantes sont piégées dans la structure du ciment, cela diminue physiquement leur mobilité ; ensuite, elles peuvent réagir avec une autre espèce cimentière pendant l'hydratation, cela peut changer leur spéciation chimique et les rendre moins solubles et moins mobiles [29-31].

Les principaux phénomènes d'immobilisation des constituants des déchets sont les suivants :

- Absorption et adsorption des ions par le C-S-H ;
- Précipitation des hydroxydes insolubles à cause de l'alcalinité élevée de la matrice cimentaire ;
- Incorporation dans des composés cristallins du ciment hydraté ;
- Développement de silicates hydratés, de sels basiques contenant du calcium, etc.

Cependant, en pratique, la présence simultanée de plusieurs de ces situations est la plus probable. De ce fait, la connaissance de la nature des déchets radioactifs à immobiliser est très importante, vu la complexité chimique du rapport eau/ciment et sa sensibilité vis-à-vis de la composition physico-chimique.

Le Tableau 7 résume les principales réactions d'immobilisation possibles et la figure 10 illustre la complexité du problème, en présentant plusieurs types d'interactions pouvant se produire dans un système solidifié [31].

**Tableau 7.** Principales réactions d'immobilisation

Mode d'incorporation	Exemple
Substitution du calcium	Sr, Ba, Pb
Substitution de l'hydroxyle	F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>
Substitution du SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , etc.
Substitution d'Al, Fe	M <sub>3</sub> <sup>+</sup> , Cr <sub>3</sub> <sup>+</sup> , etc.
Occupation dans les micropores	Petites molécules organiques

En raison des propriétés de la matrice cimentaire, les cations métalliques sont piégés dans le C-S-H, et sous forme de composés peu solubles (hydroxydes métalliques). Les anions sont piégés par substitution dans l'ettringite.

Ces phénomènes de fixation permettent de réduire la fraction lixiviable ; lorsque les déchets immobilisés sont en contact avec l'eau, les cations et les anions sont piégés durablement dans la structure de composés dérivés.

### CHAPITRE III. Conditionnement des déchets radioactifs

Pour améliorer les caractéristiques du produit solidifié, des additifs peuvent être ajoutés tels que [31] :

- Vermiculite, silice, diatomées et autres pour absorber l'excès d'eau ;
- Zéolites, Vermiculite et autres argiles pour améliorer la rétention des cations ;
- Dérivés organiques pour améliorer les caractéristiques de fluidité et d'étanchéité à l'eau ;
- Formaldéhyde pour prévenir le développement des bactéries qui peuvent causer l'augmentation de la pression des gaz ;
- Agrégats (sable, gravier, etc.) pour diminuer la quantité de ciment à utiliser et augmenter la résistance mécanique.

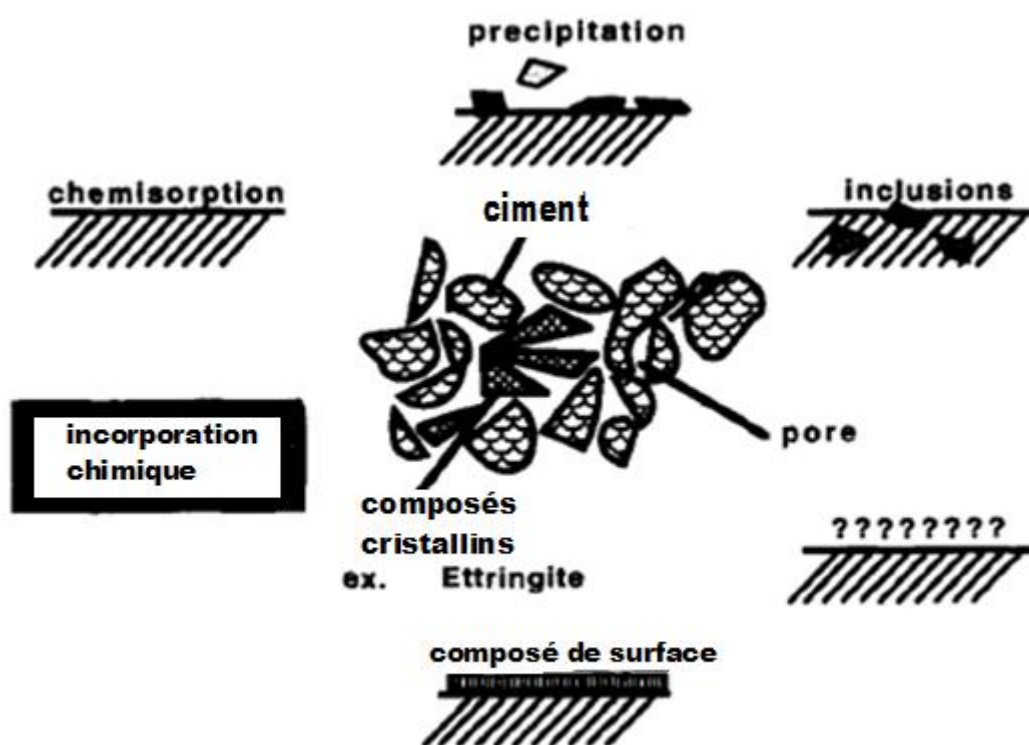


Figure 10. Différentes possibilités d'interactions dans la matrice cimentaire [30]

### **III.5. Lixiviation de la matrice de ciment (béton)**

#### **III.5.1. Introduction**

L'immobilisation a pour but d'éviter ou de réduire la mobilité des radionucléides durant le transport, l'entreposage et le stockage des déchets.

Le phénomène important contre lequel cette matrice doit être efficace est la lixiviation au contact de l'eau. En effet, la lixiviation des éléments radioactifs par l'eau au contact des déchets solidifiés peut être à l'origine d'une dispersion radioactive dans l'environnement [33].

La matrice ciment présente l'inconvénient de libérer des radionucléides solubles, après son contact avec l'eau. La pénétration de cette eau est facilitée par l'importance de la porosité de la matrice.

#### **III.5.2. Mécanismes de la lixiviation**

La libération des espèces solubles contenues dans les monolithes de ciment poreux en contact avec l'eau est le résultat de phénomènes complexes et couplés [34] :

- Transfert d'eau dans le milieu poreux jusqu'à saturation aqueuse ;
- Dissolution d'espèces dans l'eau des pores en fonction des conditions chimiques locales ;
- Changement de solubilité des espèces dans l'eau interstitielle (précipitation), si les conditions chimiques sont modifiées en raison de la libération d'espèces contrôlant le pH (portlandite).
- Transport des espèces du milieu poreux vers la solution de lixiviation par effet de gradients de concentration ;
- Transport d'espèces dans la solution de lixiviation.

En général, le phénomène de lixiviation du matériau cimentaire est considéré comme une combinaison des mécanismes de diffusion et de dissolution [35]. Cependant, diverses études ont divisé le phénomène de lixiviation en trois étapes : étape de lessivage de surface, étape de dissolution de surface et étape de diffusion [31], (figure 11).

#### **- Lessivage de surface (« surface wash off »)**

Du fait du procédé de conditionnement ou de la fabrication, la surface des matériaux peut être couverte par une couche contenant des produits relativement solubles.

### ***CHAPITRE III. Conditionnement des déchets radioactifs***

---

Lors d'un premier contact avec une solution de lixiviation, cette couche peut se dissoudre.

#### **- Dissolution de la surface**

La solubilité des espèces de structure entraîne la dissolution de la surface de la matrice. Ce processus est, relativement, plus rapide que la diffusion dans les pores de la matrice.

#### **- Diffusion**

Lorsque la matrice poreuse est en contact avec l'eau ou une solution agressive dans l'environnement, deux phénomènes principaux se produisent :

- diffusion des espèces solubles dans la matrice vers la solution extérieure du fait des gradients de concentration ;
- réaction chimique dans la matrice et dans la solution extérieure.

### **III.5.3. Evaluation du taux de lixiviation**

La lixiviation consiste à quantifier l'activité susceptible d'être entraînée dans le temps par l'eau à travers la matrice solide

Les facteurs qui peuvent affecter le taux de lixiviation sont : les caractéristiques du radionucléide ou du déchet d'intérêt, la fréquence de changement du lixiviant, les caractéristiques du lixiviant, le temps de lixiviation, le pH et la température.

Généralement, et indépendamment de l'agent d'immobilisation utilisé, la lixiviation des radionucléides diminue avec l'augmentation de l'état de valence. Le césium ( $\text{Cs}^+$ ), par exemple, est plus lixiviable que le strontium ( $\text{Sr}^{2+}$ ) qui est lui-même plus lixiviable que le cobalt ( $\text{Co}^{3+}$ ) [33].

La lixiviation est influencée par l'adsorption des radionucléides. Les matrices adsorbantes (résines échangeuses d'ions, argiles ou boues) présentent un taux de lixiviation plus faible. L'augmentation de ce taux peut être contrôlée par la porosité du produit solidifié et l'effet d'adsorption. Le Sr est d'un à deux fois moins lixivié que le Cs [15].

Le Tableau 8 donne le taux de lixiviation de certains radioéléments monovalents et divalents dans différentes matrices.

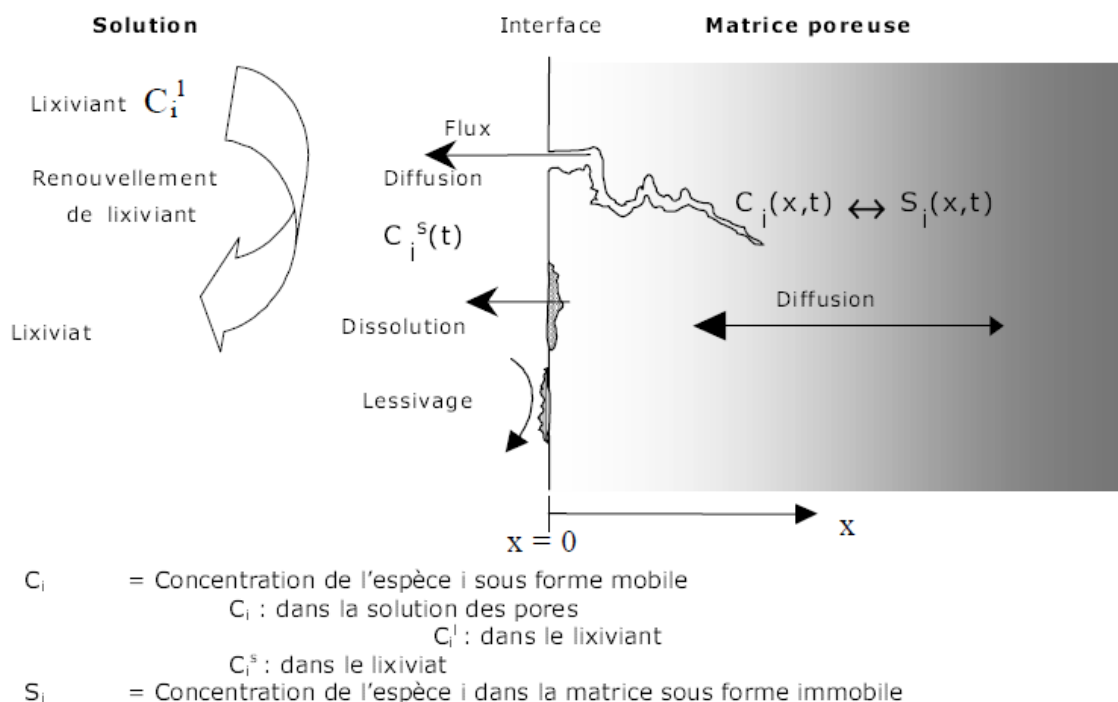


Figure 11. Les différents mécanismes de lixiviation [31]

Tableau 8. Taux de lixiviation des ions monovalents et divalents dans différentes matrices [33]

Taux de lixiviation ( $\text{g.cm}^{-2}.\text{j}^{-1}$ )	Agent d'immobilisation		
	Ciment	Polymères (urée formaldéhyde)	Bitume
Intervalle de valeurs	$10^{-9}$ à $10^{-1}$	$10^{-1}$ à 1	$8.10^{-7}$ à $10^{-2}$
Valeurs estimées :			
Ions monovalents ( $\text{Cs}^+$ )	$10^{-3}$	$10^{-1}$	$10^{-4}$
Ions divalents ( $\text{Sr}^{2+}$ )	$10^{-4}$	$10^{-2}$	$10^{-4}$

Dans la littérature [33], les taux de lixiviation varient de  $10^{-9}$  à  $10^{-1} \text{g.cm}^{-2}.\text{j}^{-1}$ . Cependant, dans la majorité des cas, ils oscillent entre  $10^{-3}$  et  $10^{-4} \text{g.cm}^{-2}.\text{j}^{-1}$ . Dans la matrice de béton, ces taux dépendent fortement de la nature des déchets eux-mêmes. Dans certains cas, les effets des colloïdes sont importants, du fait de la structure, de la composition et de la chimie du ciment.

### III.5.4. Tests de lixiviation

La résistance d'un mélange déchet-matrice à la lixiviation des radionucléides dans l'eau est, généralement, estimée par l'utilisation des différents tests de lixiviation au laboratoire, en utilisant l'eau distillée ou l'eau du site d'évacuation (Tableau 9).

### *CHAPITRE III. Conditionnement des déchets radioactifs*

---

Les principaux tests de lixiviation sont [24] :

- Méthode de lixiviation à long terme, appliquée à des échantillons de laboratoire suivant les recommandations de l'AIEA (Agence Internationale à l'Energie Atomique). Cette méthode est aussi prise par l'ISO (Organisation Internationale de Normalisation) comme standard de base. Un test similaire a été développé aux USA, mais à court terme.
- Méthode de lixiviation à long terme, appliquée à grande échelle sur des conteneurs suivant les recommandations de l'AIEA.
- Test statique, appliqué à l'échelle laboratoire, proposé par le Centre de Caractérisation des Matériaux (MCC, USA). Dans cette méthode, il n'y a pas de circulation ni de renouvellement d'eau.
- Test de lixiviation rapide, appliqué à l'échelle laboratoire suivant les recommandations de l'ISO. Cette méthode utilise un extracteur de type " Soxhlet " ayant un temps de résidence de 72 heures à 100°C.

Les tests de lixiviation représentent des techniques primaires d'évaluation de la fiabilité des déchets solidifiés.

Cependant, les évaluations des taux de lixiviation sont difficiles à cause des raisons suivantes [24] :

- La contribution relative de chaque mécanisme de lixiviation (diffusion, dissolution, etc.) peut changer en fonction du temps, de la température, des impuretés de l'eau, des matériaux de la matrice, du radionucléide concerné, etc.
- Les conditions de lixiviation d'un déchet solidifié ne sont pas connues avec précision.
- La variation des procédures des tests utilisés par les chercheurs rend la corrélation des données de lixiviation difficile.

Pour établir une base d'extrapolation des données de lixiviation à long terme, des modélisations des principaux mécanismes de migration des radionucléides ont été développées.

Ces modèles sont utilisés pour savoir, par exemple, si la diffusion avec la solubilité ou la diffusion avec l'adsorption est le mécanisme de contrôle de la lixiviation [15].

Tableau 9. Résultats des tests de lixiviation par différentes méthodes et matrices [24]

Méthode de lixiviation	Radioélément	Taux de Lixiviation (cm.j <sup>-1</sup> )				
		Ciment	Ciment +additifs	Bitume	Polyester	Urée formaldéhyde
Méthode d'extraction au Soxhlet	Césium	10 <sup>-1</sup> à 10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	-	-	-
	Cobalt	5.10 <sup>-1</sup>	5.10 <sup>-3</sup>	en étude	-	-
Méthode à long terme à l'échellelaboratoire (AIEA)	Césium	10 <sup>-3</sup>	1.2.10 <sup>-5</sup>	3.10 <sup>-6</sup>	1.3.10 <sup>-7</sup> à 5.10 <sup>-6</sup>	8.10 <sup>-3</sup>
	Strontium	10 <sup>-5</sup>	3.2.10 <sup>-7</sup>	2.10 <sup>-5</sup>	3.10 <sup>-6</sup> à 5.10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-4</sup>
	Cobalt	-	1.5.10 <sup>-5</sup>	7.10 <sup>-5</sup>	7.10 <sup>-7</sup> à 10 <sup>-5</sup>	1.8.10 <sup>-5</sup>
	Plutonium	10 <sup>-5</sup>	< 10 <sup>-5</sup>	-	-	-
Méthode à long terme à grande échelle	Césium	10 <sup>-2</sup> à 10 <sup>-3</sup>	-	1.5.10 <sup>-6</sup>	-	-
	Strontium	<10 <sup>-3</sup>	-	-	-	-
	Plutonium	<10 <sup>-6</sup>	6.10 <sup>-7</sup>	-	-	-

### III.5.5. Formulation du taux de lixiviation

Les paramètres considérés importants dans l'évaluation de la lixiviation sont [33] :

- La masse du produit solidifié ;
- La surface du produit ;
- La quantité (activité) du matériau radioactif contenu dans le produit ;
- Le taux de lixiviation du radionucléide concerné.

La lixiviation au cours du temps est exprimée en taux de lixiviation  $L(t)$  ou en fraction lixiviée  $F(t)$  [36, 37].

Le taux de lixiviation est défini comme la masse d'une espèce qui traverse l'interface solide/liquide par unité de surface et de temps. Il est lié à la fraction lixiviée comme suit :

$$L(t) = \frac{M}{S} \cdot \frac{dF}{dt} \quad (5)$$

$$\text{ou bien } L'(t) = \frac{V}{S} \cdot \frac{dF}{dt} \quad (6)$$

où:  $F = \frac{A_i}{A_0}$ ;  $L$ : Taux de lixiviation ou le flux massique par unité de surface (g.cm<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>.);

$L'$ : Taux ou vitesse de lixiviation (cm.j<sup>-1</sup>.);  $M$ : Masse du produit solidifié (g);  $S$ : Surface du produit solidifié (cm<sup>2</sup>);  $V$ : Volume du produit solidifié (cm<sup>3</sup>);  $t$ : Temps de lixiviation (j).

Pour un radionucléide donné, les expressions, généralement, utilisées sont [33] :

$$L = \frac{A \cdot M}{A_0 \cdot S \cdot t} \quad (7)$$

$$\text{ou bien : } L' = \frac{A \cdot V}{A_0 \cdot S \cdot t} \quad (8)$$

**III.5.6. Modèles de lixiviation****Introduction**

Différents modèles et leurs équations mathématiques ont été développés pour représenter la libération des radionucléides à partir des matrices d'immobilisation à base de ciment. Ces équations sont utilisées pour estimer les paramètres de lixiviation des résultats expérimentaux obtenus lors des tests de lixiviation.

Les équations, qui sont présentées dans ce paragraphe, ne sont valables que si les temps d'expériences sont beaucoup plus courts par rapport à la demi-vie des radionucléides. Le cas échéant, des formules plus complexes sont utilisées [38].

Ils sont, principalement, basés sur la diffusion et la résistance de masse à l'interface. Celle-ci est représentée par la dissolution de surface et la réaction d'échange de premier ordre entre la surface et la solution lixiviante [37-39].

Les différents modèles sont résumés dans ce qui suit. Les expressions entre parenthèses représentent leurs synonymes respectifs en anglais.

**1- Modèle de diffusion (DM)**

Ce modèle suppose que les radiocontaminants soient initialement et uniformément répartis dans la matrice et le mécanisme contrôlant leur libération est la diffusion à travers celle-ci. La fraction de la radioactivité lessivée est donnée par :

$$\frac{\sum(A_i)}{A_0} = 2 \left( \frac{S}{V} \right) \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}} \quad (9)$$

où:  $\sum(A_i)$ : Quantité de radioactivité cumulée lixiviée (Bq);  $A_0$ : Radioactivité initiale du monolithe (Bq) ;  $t$  : Temps de lixiviation (j) ;  $S$  : Surface exposée à la lixiviation ( $\text{cm}^2$ ) ;  $V$  : Volume du monolithe ( $\text{cm}^3$ ) ;  $D$  : Coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2 \cdot \text{j}^{-1}$ ).

La valeur du coefficient de diffusion( $D$ ) peut être estimée à partir de la pente ( $m$ ) de la droite de  $\frac{\sum(A_i)}{A_0}$  en fonction de la racine du temps ( $t^{1/2}$ ).

$$D = \pi \left( \frac{mV}{2S} \right)^2 \quad (10)$$

**2- Modèle de réaction de 1er ordre (FRM)**

Dans ce modèle, les radionucléides solubles sont repartis à la surface de la matrice et leur lixiviation est contrôlée par la cinétique d'échange entre cette surface et la

solution de lixiviation. La vitesse de réaction est proportionnelle à la quantité des radionucléides dans la matrice [39] :

$$\frac{dQ}{dt} = k \cdot t \quad (11)$$

La quantité initiale du radionucléide soluble dans le déchet  $Q$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) et la constante de vitesse  $k$  ( $\text{j}^{-1}$ ) sont déterminés en ajustant les données expérimentales de la fraction lixiviée cumulée (CLF) ou profondeur de pénétration, à l'équation du modèle :

$$CLF = Q_0(1 - \exp(-kt)) \quad (12)$$

avec :  $Q_0 = (V/S)Q$  et où CLF est donné par :

$$CLF = \frac{\sum(A_i)}{A_0} \left( \frac{V}{S} \right) \quad (13)$$

### 3- Modèle de dissolution (DIM)

Ce modèle suppose que la libération des radionucléides congruent à une vitesse dépendante de la vitesse de dissolution de la matrice.

Si la concentration du radionucléide dans le lixiviant est très inférieure à celle de saturation, la vitesse de dissolution est supposée constante.

Les cinétiques de dissolutions ont représentées par une vitesse de dissolution du réseau ( $U$ ), définie comme le volume de matière solide dissoute par unité de temps et de surface. La vitesse maximale de dissolution  $U_0$  peut être estimée par la pente de l'équation suivante :

$$CLF = \left( \frac{S}{V} \right) U_0 t \quad (14)$$

Généralement, la lixiviation des radioéléments est régie par plusieurs mécanismes, pour cela d'autres modèles sont dérivés par combinaison des équations des modèles ci-dessus :

- Modèle de réaction de premier ordre, couplé au modèle de diffusion (FRDM) ;
- Modèle de dissolution, couplé au modèle de diffusion (DDIM) ;
- Modèle de réaction de premier ordre, couplé au modèle de dissolution (FRDIM) ;
- Modèle de réaction de premier ordre, couplé au modèle de diffusion et de dissolution (FRDDIM)

**4- Modèle de réaction de premier ordre couplé au modèle de diffusion (FRDM)**

Dans ce modèle, la lixiviation pourrait est due à une combinaison d'une cinétique d'échange entre la surface de la matrice et la solution lixiviante, puis diffusion des radionucléides à travers la matrice.

La quantité initiale des radionucléides solubles  $Q_0$ , la constante de vitesse  $k$ , et le coefficient de diffusion  $D$  sont déterminés par un ajustement non linéaire de CLF expérimental à l'équation du modèle:

$$CLF = Q_0(1 - \exp(-kt)) + 2\left(\frac{S}{V}\right)\sqrt{\frac{D.t}{\pi}} \quad (15)$$

**5- Modèle de dissolution couplé au modèle de diffusion (DDIM)**

Le taux de lixiviation des radioéléments immobilisés est supposé obtenu par la dissolution des principales espèces et par leur diffusion à travers la matrice.

La vitesse maximale de dissolution du réseau  $U_0$  et le coefficient de diffusion  $D$ , sont évalués en effectuant une régression non linéaire de l'équation suivante :

$$CLF = \left(\frac{S}{V}\right)\left(2\sqrt{\frac{D.t}{\pi}} + U_0 t\right) \quad (16)$$

**6- Modèle de réaction de premier ordre couplé au modèle de dissolution (FRDIM)**

Les taux de lixiviation des déchets immobilisés pourraient être dus à une combinaison d'une cinétique d'échange entre la surface de la matrice et la solution de lixiviation, puis la dissolution des principales espèces.

La vitesse maximale de dissolution du réseau  $U_0$  et la constante de vitesse  $k$  sont évaluées en effectuant une régression non linéaire de l'équation suivante :

$$CLF = Q_0(1 - \exp(-kt)) + \left(\frac{S}{V}\right) U_0 t \quad (17)$$

**7- Modèle de réaction de premier ordre couplé aux modèles de diffusion et de dissolution (FRDDIM)**

Les taux de lixiviation pourraient être dus au lessivage des radiocontaminants existant à la surface, facilement solubles, à leur diffusion à travers la matrice et enfin à leur dissolution. Les paramètres du modèle peuvent être estimés par ajustement non linéaire des données expérimentales à partir de l'équation du modèle suivant :

$$CLF = Q_0(1 - \exp(-kt)) + \left(\frac{S}{V}\right)\left(2\sqrt{\frac{D.t}{\pi}} + U_0 t\right) \quad (18)$$

**CHAPITRE IV. PARTIE EXPERIMENTALE****IV.1. Introduction**

La première barrière de confinement de la radioactivité est le système d'immobilisation des déchets dans différentes matrices. Ce système a pour but d'éviter ou de réduire la mobilité des radionucléides durant le transport, l'entreposage et le stockage des déchets. Le phénomène important contre lequel cette matrice d'immobilisation doit être efficace est la lixiviation au contact de l'eau.

Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, la lixiviation des déchets radioactifs est évaluée par des tests aussi bien de laboratoire qu'in situ. Plusieurs tests existent dont les principes diffèrent les uns des autres. Dans le cas de notre étude, le test utilisé est un test semi-dynamique de laboratoire pour l'évaluation de la lixiviation du radium-226 (Ra-226) contenu dans un déchet radioactif immobilisé dans la matrice en ciment. Le travail a été réalisé au laboratoire des déchets radioactifs du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA).

Les matrices sont préparées à partir du ciment auquel nous avons ajouté du sable comme agrégat et la bentonite comme additif et, enfin, le déchet radioactif d'intérêt.

**IV.2. Matériels et méthodes****IV.2.1. Préparation des constituants des matrices*****a- Le ciment***

L'échantillon de ciment utilisé au cours de cette étude provient de l'entreprise CHEMEL. C'est un ciment de type *Portland Composé*, de référence : CPJ-CEMII/B32.5N, NA442. Des fractions représentatives ont été prélevées de l'échantillon global pour analyse. Ces fractions n'ont subi aucun traitement particulier avant utilisation.

***b- Le sable***

Le sable entrant dans la constitution des matrices provient du service de maçonnerie. Pour l'homogénéisation des monolithes, celui-ci a subi un tamisage avec un calibre de 300 µm diamètre. Le sable utilisé a donc une granulométrie inférieure ou égale à 300 µm.

***c- La bentonite***

La bentonite utilisée se présente sous la forme industrielle, livrée par l'ENOF (Entreprise Nationale des Produits Miniers Non Ferreux et des substances Utiles) d'El-Harrach. Comme pour le ciment, des fractions représentatives ont été prélevées de l'échantillon global pour expérience et n'ont subi aucun traitement particulier.

***d- Le déchet radioactif (NORM)***

Le déchet radioactif solide contenant des NORM utilisés, provient d'un champ pétrolier du sud algérien. C'est le produit du procédé de décontamination d'équipements utilisés dans l'industrie pétrolière et gazière.

Pour les besoins d'expériences, les quantités de déchet prélevées sont soumises à un séchage sous lampe infrarouge, suivi d'un broyage pour l'obtention d'une poudre.

***e- L'eau de mélange***

L'eau utilisée pour le mélange des constituants des différentes matrices d'immobilisation provient du robinet du laboratoire.

**IV.2.2. Autres matériels utilisés**

Tamiseuse ; broyeur ; verrerie de laboratoire ; balance ; distillateur ; lampe à infrarouge ; moules de forme cylindrique :  $\varnothing = 4.4$  cm et  $h = 1.6$  cm ; centrifugeuse ; filtres.

**IV.2.3. Préparation des matrices d'immobilisation (monolithes)**

Pour les besoins d'expériences, deux séries de monolithes sont préparées. La première série de 5 monolithes destinée à l'analyse par : spectrométrie de fluorescence X (FRX), diffraction X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB) et la deuxième série contenant 4 monolithes a subi le test de lixiviation semi-dynamique à l'eau distillée.

Des matrices ont été préparées avec des mélanges : ciment, sable dans des rapports ciment/sable de 1/3 et auxquels ont été ajoutées 15% de déchet radioactif et des quantités de bentonite à des proportions de : 0; 1; 5 et 10%. A chaque mélange, un volume d'eau nécessaire est ajouté pour former un coulis (Tableau 10).

Celui-ci est, alors, mis dans des moules cylindriques et laissé pour séchage à température ambiante dans un endroit aéré pendant 24 à 48 heures avant d'être démoulé et laisser durcir dans les mêmes conditions pendant 28 à 30 jours. Les monolithes ont une surface moyenne de  $52.53 \text{ cm}^2$  et un volume moyen de  $24.33 \text{ cm}^3$ .

**Tableau 10.** Composition des matrices d'immobilisation

Masse du monolithe (g)		Masse des constituants (g)					
		Ciment	Sable	Ciment+sable (%)	Déchet	Bentonite	Eau
42,01	Inerte + 0% bentonite	10.11	30.36	100	0	0	12
43.15	0% bentonite	8.63	25.86	85	6.1	0	11.5-12
42.74	1% bentonite	8.49	25.48	84	6.1	0.347	11.5
42,05	5% bentonite	8.11	24.30	80	6.1	2.043	12.5
42,40	10% bentonite	7.61	22.85	75	6.1	4.083	14

#### **IV.2.4. Application du test de lixiviation « semi-dynamique » aux monolithes**

Les monolithes, ainsi durcis, sont soumis à un test de lixiviation selon une procédure standard de l'AIEA [40].

Quatre béciers ont été préparés pour recevoir ces monolithes. Une quantité d'eau distillée a été versée dans chacun d'eux. Cette quantité est choisie de sorte à ce que le rapport volume d'eau /surface du monolithe soit de 10 cm, quand celui-ci est immergé dans l'eau.

Un renouvellement de celle-ci est effectué quotidiennement pendant les trois premiers jours, ensuite une fois par semaine pendant un mois et, enfin, une fois par mois pendant trois mois.

Après chaque période de lixiviation, le lixiviat est centrifugé, et le surnageant est filtré sur filtre Whatman de calibre  $0.45 \mu\text{m}$  et de diamètre 5cm. Le liquide ainsi obtenu est analysé par spectrométrie gamma pour le calcul de l'activité du Ra-226 passé dans l'eau. Le retentât est remis dans les béciers, et une nouvelle période de lixiviation commence.

**IV.3. Procédures d'analyse****IV.3.1. Analyses avant le test de lixiviation**

Après échantillonnage, les constituants solides sont soumis à des analyses minéralogique et chimique par spectrométrie de fluorescence X (FRX) et diffraction X (DRX). L'échantillon solide brut des NORM a, aussi, subi une analyse radioactive par spectrométrie gamma. Enfin, l'eau de robinet, quant à elle, a subi des analyses chimiques conventionnelles.

**IV.3.1.a. La fluorescence X (FRX)**

Le spectromètre de fluorescence X utilisé est de type *Panalytical PW 2440 MagiX Pro*, sous les conditions suivantes : anode en rhodium ; puissance du tube : 2.5 kW ; détecteurs : flux gazeux à scintillation.

**IV.3.1.b. La diffraction X (DRX)**

L'analyse des échantillons du ciment, de bentonite et du déchet radioactif ainsi que celle des matrices d'immobilisation, est effectuée sur des fractions de poudre respectives à l'aide d'un appareil à rayons X, tube à anticathode de Cu ( $K\alpha$  de Cu  $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ).

**IV.3.1.c. La spectrométrie gamma**

Tous les échantillons radioactifs de cette étude ont été analysés par spectrométrie gamma, en utilisant un détecteur de type *Germanium Hyper Pur (Ge(HP))* (figure 12) dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Efficacité relative de 30%,
- Résolution de 1,8 KeV pour la raie à 1332 KeV du  $^{60}\text{Co}$ ;
- Tension de polarisation de 3500 volts.

**IV.3.1.d. L'analyse chimique d'eau de mélange**

L'eau utilisée est celle du robinet. L'analyse chimique de cette dernière a été réalisée par des méthodes chimiques conventionnelles (Tableau 11, § IV.4.1.1.).

**IV.3.1.e. Le microscope électronique à balayage (MEB)**

Les observations des échantillons de matrices ont été effectuées à l'aide du microscope électronique à balayage de type *SEM/FEG, XL30, Philips*. Ce dernier est doté d'un analyseur de rayons X, par dispersion d'énergie.

**IV.3.2. Analyse radioactive du lixiviat**

Les mesures d'activités de l'eau de lixiviation ont été effectuées par la chaîne de spectrométrie gamma à Germanium *Hyper Pur Ge(HP)*, selon le mode d'acquisition de mesure des rayonnements gamma. Cette chaîne est composée de :

- Détecteur Ge(HP), avec son électronique associée ;
- PC pour traitement des données ;
- Azote liquide à  $-196^{\circ}\text{C}$ .



**Figure 12.** Détecteur gamma Ge(HP) de laboratoire

**IV.3.2.1. Calibration de la chaîne de mesure**

Toute mesure de radioactivité doit être précédée d'une calibration de la chaîne de mesure. Cette calibration doit se faire en énergie et en efficacité.

**a- Calibration en énergie**

Afin de pouvoir identifier les différents radioéléments présents dans un échantillon, il est nécessaire d'identifier avec exactitude les pics présents dans le spectre. Les impulsions enregistrées par le détecteur, à la suite d'une émission de rayonnement gamma,

## ***CHAPITRE IV. PARTIE EXPERIMENTALE***

---

sont classées selon l'énergie par l'analyseur multicanaux dont chaque canal représente une fenêtre d'énergie.

Une calibration en énergie traduit, donc, la correspondance qui existe entre les canaux et leur énergie. Elle est effectuée à l'aide d'une source standard présentant une large gamme d'énergie (50 à 2000 KeV). Pour cela, trois sources étalons couvrant cette gamme d'énergie sont utilisées :

- Source de Cobalt-60 ( $^{60}\text{Co}$ ) : activité de 2.03  $\mu\text{Ci}$  à la date de 03/02/1986 ;
- Source d'Américium-241 ( $^{241}\text{Am}$ ) : activité de 0.92  $\mu\text{Ci}$  à la date de 03/02/1986 ;
- Source de Césium-137 ( $^{137}\text{Cs}$ ) : activité de 1.09  $\mu\text{Ci}$  à la date de 03/02/1986 ;

### ***Procédure de calibration en énergie***

- Introduire les trois sources étalons dans le détecteur, en fixant un temps de comptage et démarrer l'acquisition ;
- après l'arrêt de l'acquisition, marquer les pics visualisés et les faire correspondre à ceux donnés par le logiciel intégré *Genie2000*. Celui-ci fournit la droite de calibration en énergie.

### ***b- Calibration en efficacité***

La détermination de l'activité contenue dans un échantillon nécessite la connaissance de l'efficacité de détection qui dépend de la nature de la source, de la géométrie de comptage et de l'énergie du rayonnement.

Pour déterminer l'efficacité de détection, on doit disposer d'une source standard ayant les mêmes caractéristiques que l'échantillon à mesurer (densité, volume), en se plaçant dans les mêmes conditions de mesure.

#### ***- Procédure de calibration en efficacité***

Dans le cas de notre étude, la détermination de la courbe d'efficacité de détection comprend les étapes suivantes :

- Préparation d'un échantillon standard dans lequel est injectée une solution radioactive d'euporium-152 ( $^{152}\text{Eu}$ ), d'activité connue (105 Bq/mL à la date du 15/11/1995) ;

## CHAPITRE IV. PARTIE EXPERIMENTALE

- Introduction de l'échantillon dans le détecteur et lancement de l'acquisition pendant un temps de comptage déterminé ;
- Détermination de la courbe d'efficacité de détection aux énergies spécifiques de l'<sup>152</sup>Eu, et ce, à partir du spectre mesuré et des données de référence de l'échantillon standard utilisé.

Le calcul de l'efficacité aux différentes énergies d'intérêt est effectué à partir de :

$$\varepsilon = \frac{N}{A \cdot I \cdot t} \quad (19)$$

où : t (s) : temps de comptage ; A (Bq/L ou kg) : activité de l'échantillon standard corrigée à la date de comptage ; I (%) : probabilité d'émission de l'énergie E (tabulée) ; N (coups) : surface nette du pic correspondant à l'énergie E (déduction faite du bruit de fond)

### IV.3.2.2. Calcul de l'activité totale des échantillons étudiés

$$A = \frac{N}{\varepsilon \cdot I \cdot t} \quad (20)$$

où : N (coups) : surface nette du pic d'énergie du Ra-226 (186.1 KeV) (déduction faite du bruit de fond:  $N = N_{ech} - N_{BF}$ ) ; t (s): temps de comptage (entre 57600 et 86400s) ; I (%) : probabilité d'émission du pic du Ra-226 : 3.6% ;  $\varepsilon$  (%) : efficacité de détection du Ra-226

Pour le déchet solide :  $\varepsilon = 3.33\%$  ; pour les solutions liquides :  $\varepsilon = 5.14\%$

## IV.4. RESULTATS ET DISCUSSION

### IV.4.1. Résultats d'analyse avant le test de lixiviation

#### IV.4.1.1. Résultats d'analyse d'eau du mélange

La composition de l'eau de robinet utilisée pour le mélange dans les matrices de conditionnement est donnée au tableau 11.

**Tableau 11.** Composition chimique de l'eau du mélange

Ions	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
(mg.L <sup>-1</sup> )	50	66.4	78	56.4	76.9	205	167.7	6.6

**CHAPITRE IV. PARTIE EXPERIMENTALE****IV.4.1.2. Résultats d'analyse des échantillons solides**

Les différents matériaux solides utilisés (ciment, bentonite et déchets NORM) et les matrices ou monolithes en résultant, ont fait l'objet d'analyse par spectrométrie de fluorescence X (FRX), diffraction X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB).

**a- Résultats de la spectrométrie de fluorescence X (FRX)**

La fluorescence X a permis de déterminer la composition élémentaire et chimique des échantillons de ciment, de bentonite et du déchet radioactif de NORM. Les tableaux 12 et 13 présentent, respectivement, les compositions élémentaire et chimique.

**Tableau 12.** Composition élémentaire des matériaux et du déchet radioactif

Composant	Bentonite (%)	Ciment (%)	Déchet (NORM) (%)
C	38.405	37.838	51.894
O	38.593	42.222	24.489
Na	0.068	-	-
Mg	0.258	0.081	0.027
Al	1.480	0.249	0.217
Si	6.205	1.209	5.334
P	0.097	0.069	0.091
S	0.024	0.491	0.656
Cl	0.063	0.015	0.095
K	0.862	0.227	0.152
Ca	1.968	15.773	0.4
Ti	0.178	0.048	-
Cr	0.004	0.003	0.007
Mn	0.025	0.011	0.014
Fe	1.680	0.732	1.076
Co	0.003	11.5 ppm	13.1 ppm
Ni	0.002	12.6 ppm	14.6 ppm
Cu	0.002	10.9 ppm	0.007
Zn	0.004	14.7 ppm	0.133
As	-	-	0.061
Ga	0.001	-	-
Rb	0.006	9.1 ppm	-
Sr	0.022	0.027	0.157
Y	0.003	4 ppm	-
Zr	0.009	-	0.007
Ba	0.034	-	4.374
Pb	0.004	-	0.794
Mo	-	-	0.002
Ag	-	-	0.004
Cd	-	-	0.003
Hg	-	-	0.004

**Tableau 13.** Composition chimique (%) du ciment, de la bentonite et du déchet NORM

Eléments principaux	Ciment	Bentonite	Déchet NORM
SiO <sub>2</sub>	20.93	55.7	28.21
CaO	64.51	0.23	11.85
Na <sub>2</sub> O	0.28	0.486	7.78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.23	14.5	6.37
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.59	1.25	3.29
K <sub>2</sub> O	0.50	0.800	1.51
TiO <sub>2</sub>	0.251	0.075	0.32
BaO	-	0.044	0.61

Le tableau 12 montre que le déchet radioactif est très riche en éléments chimiques, particulièrement en minéraux et en métaux lourds.

Le tableau 13 indique aussi que le ciment a une composition qui entre dans la gamme des valeurs standards [41], et que la bentonite est, principalement, composée de silice (SiO<sub>2</sub>), d'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et d'hématite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Nous constatons, aussi, que le déchet a une composition équivalente à celle d'un sol [8] qui est la nature même du déchet. De plus, celui-ci est un produit de décontamination d'équipements d'industries pétrolière et gazière du sud algérien. Ces équipements sont exposés aux différents phénomènes climatiques, entre autres les vents de sable.

#### ***b- Résultats de la diffraction X (DRX)***

##### ***- Le ciment***

Le ciment portland est de couleur grise. Les résultats de la diffraction X révèlent qu'il est, principalement, composé de calcite et de tricarbonate de silicium (C<sub>3</sub>S). La calcite serait formée par la carbonatation du C<sub>3</sub>S, en présence d'humidité. Le C<sub>3</sub>S étant le principal composé de base du ciment.

##### ***- La bentonite***

Les échantillons de bentonite brute utilisée sont de couleur blanc-grisâtre. Cette bentonite est composée de montmorillonite et de calcite. Certains pics ont été identifiés comme impuretés. On note la présence de quartz comme impureté majeure et le feldspath[42].

### - Le déchet radioactif NORM

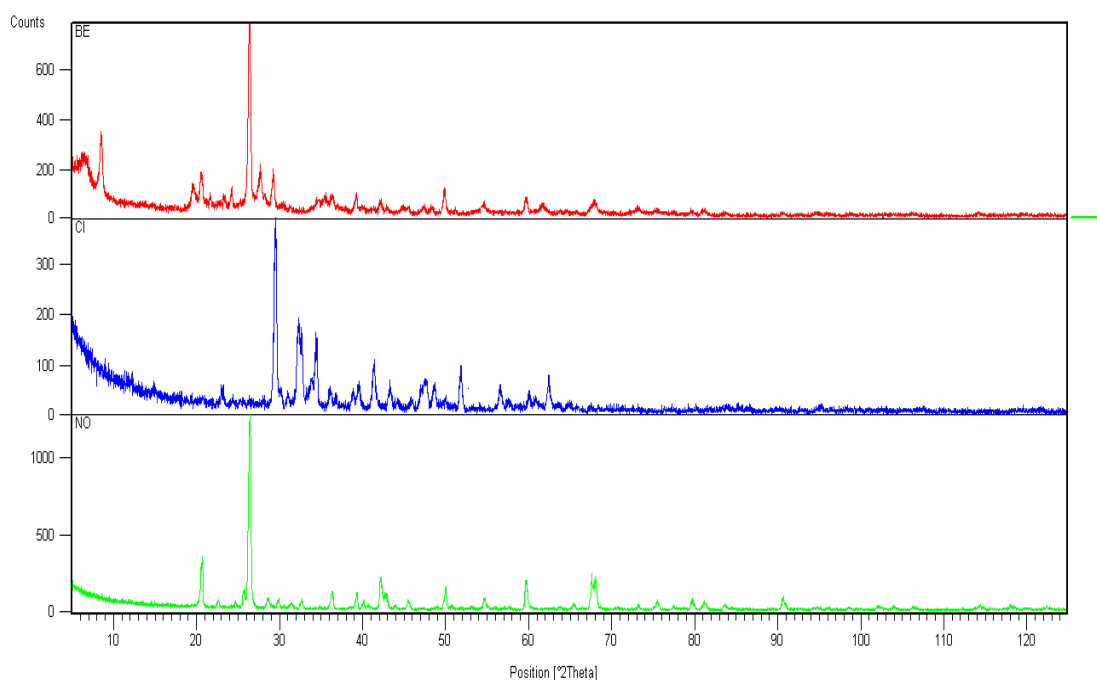
L'échantillon du déchet radioactif contenant des NORM est de couleur brun foncé. Son analyse par diffraction X a confirmé la présence de baryte ou sulfate de baryum ( $\text{BaSO}_4$ ), produit principal des déchets NORM, où seraient incrustées des traces de radium-226 [8].

La présence du quartz et de la calcite est due à la composition chimique même du déchet (sol).

Les diagrammes de la DRX permettent d'identifier les différents minéraux qui constituent chaque échantillon.

La figure 13 présente les 3 diffractogrammes du ciment, de la bentonite et du déchet radioactif solide NORM.

Le traitement des spectres de diffraction de tous les éléments analysés est réalisé à l'aide des données des fichiers ASTM (*American Standards Testing Material*).



**Figure 13.** Diffractogrammes du ciment (CI), de la bentonite (BE) et du déchet solide NORM (NO)

**- Les matrices monolithiques**

Après avoir analysé les différents matériaux les formant, les matrices d'immobilisation ont été soumises à la DRX. Cependant, pour les besoins d'analyse, les matrices ont fait l'objet d'un broyage pour l'obtention d'une poudre fine.

La figure 14 regroupe les diffractogrammes des matrices avec différents pourcentages de bentonite. Les résultats montrent que les principales phases sont : la calcite, le quartz et la baryte.

Le spectre de la matrice stable, c'est-à-dire sans ajout de déchet ni de bentonite, montre que les principales phases formées sont la calcite et le quartz.

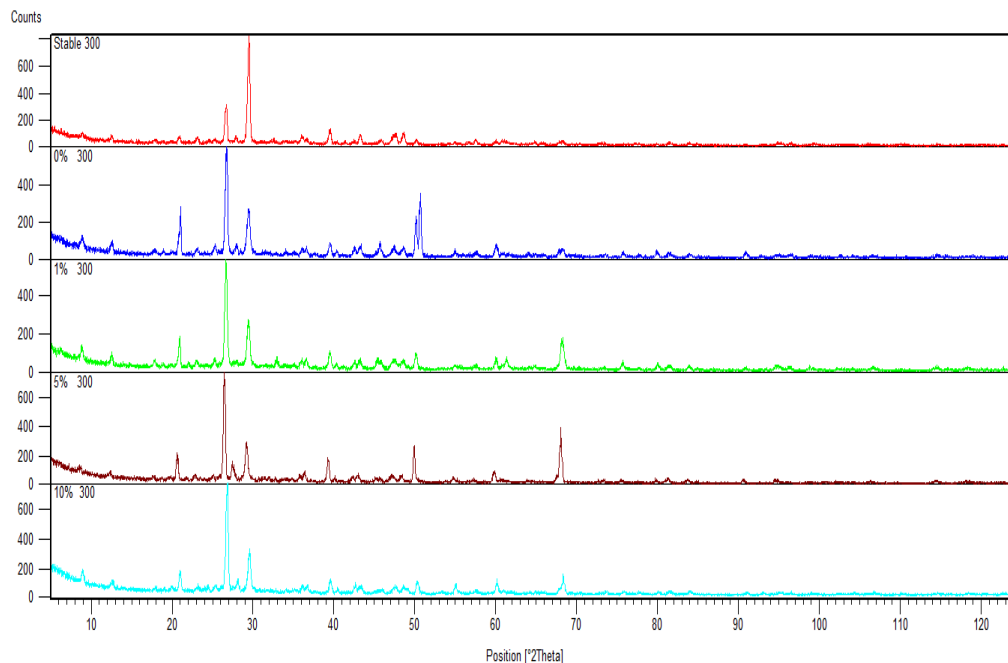
La calcite est formée par carbonatation des produits d'hydratation du ciment, à savoir : la portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) et le silicate de calcium hydraté (S-C-H) [43].

Le quartz provient des composés du ciment ( $\text{C}_2\text{S}$  et  $\text{C}_3\text{S}$ ) et du sable, qui n'ont pas réagi avec l'eau, preuve que le système ne s'est pas complètement hydraté [44].

Après ajout de 15% de déchet NORM et, donc, contenant du ( $\text{Ra}(\text{BaSO}_4)$ ), les phases précédentes réapparaissent en plus des pics de  $\text{BaSO}_4$  de la figure 13. Ce qui suggère que le  $\text{BaSO}_4$  présent dans le déchet n'a pas abouti à la formation de nouvelles phases d'hydratation avec le ciment, ce qui est en accord avec des études effectuées sur l'influence de la baryte sur les produits d'hydratation du ciment. En effet, celles-ci ont montré qu'aucune nouvelle phase n'a été observée en mélangeant jusqu'à 18% de  $\text{BaSO}_4$  avec du ciment [44].

Le pic attribué à la phase calcite a diminué d'intensité. Des travaux ont démontré que l'augmentation jusqu'à 60% de la quantité de  $\text{BaSO}_4$  ajoutée au ciment Portland (pour simuler les déchets NORM) faisait diminuer la quantité de calcite produite [45].

De même, les spectres de l'apport en bentonite montrent que la nature des phases n'a pas subi de changement, et ce, jusqu'à 10%. Donc, il n'y a pas eu formation de nouvelles phases d'hydratation. Des travaux sur un analogue chimique du radium et du baryum, à savoir : le strontium (Sr), ont montré que l'ajout de 15% de bentonite au ciment n'a pas fait apparaître de nouvelles phases d'hydratation par rapport à celles du ciment seul [35].



**Figure 14.** Diffractogrammes des matrices d'immobilisation

### ***c- Résultats de microscopie électronique à balayage (MEB)***

Cette technique nous a permis d'observer la structure des différentes matrices d'étude. Ces observations sont réalisées sur des fractions de monolithes avec un agrandissement de 5000X (figure 15).

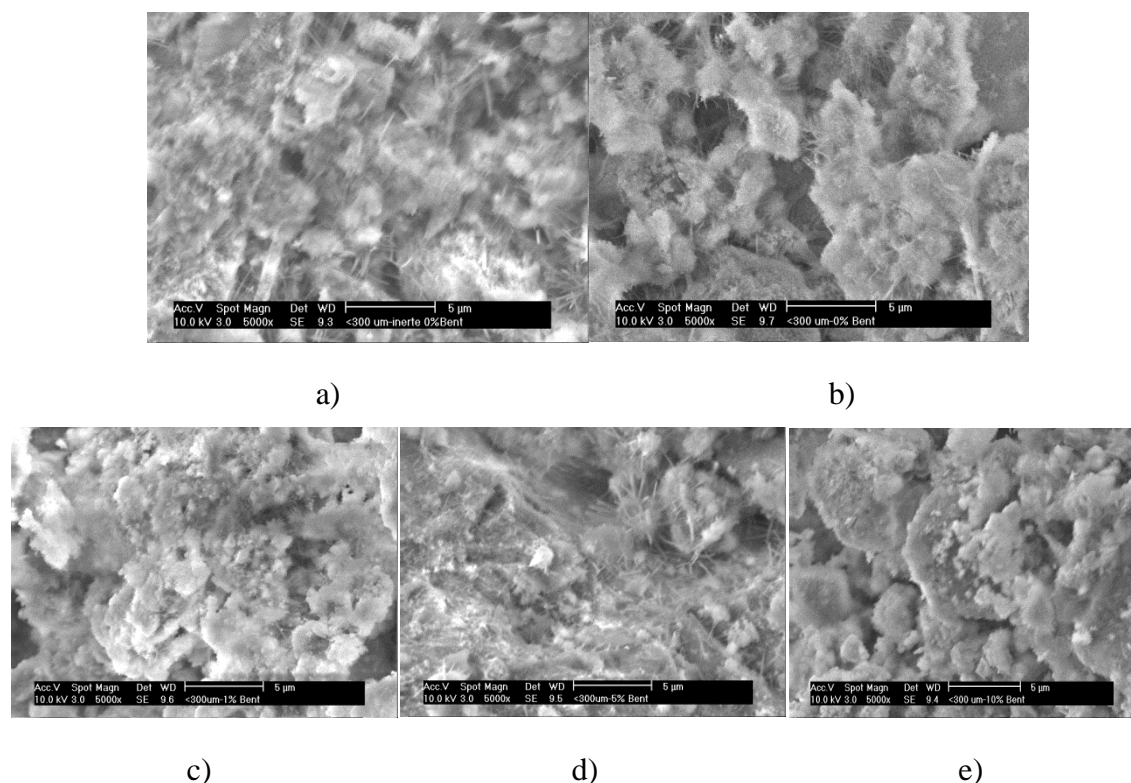
Les figure 15a) et 15b) représentent les fractions de matrices sans bentonite (inerte et 0% bentonite, respectivement), alors que les figures 15c), 15d) et 15e) représentent les matrices avec 1, 5 et 10% de bentonite, respectivement.

Toutes les figures présentent, à quelques différences près, des cristaux en forme d'aiguilles, qui correspondraient à de l'ettringite, des flocs qui représenteraient le CSH et des cristaux sous forme de fibres qui peuvent être attribués à l'hydroxyde de calcium ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) [46, 47] et, enfin, certains grains qui n'ont pas réagi et largement couvert par de petits cristaux, et qui sont à peine reconnaissables (exemple du quartz) [48].

L'autre observation est que les pores sont, relativement, denses, ceci pourrait être attribué à la calcite qui a la particularité de remplir les pores dans les matrices cimentaires, ce qui contribuerait à l'augmentation de la résistance à l'eau du béton [48].

## CHAPITRE IV. PARTIE EXPERIMENTALE

Des formes cotonneuses sont aussi observées sur les figures 15c), 15d) et 15e), qui correspondent aux formes de la bentonite obtenues au MEB à 5000X [49].



**Figure 15.** Images au MEB à 5000X des matrices d'immobilisation a) inerte, b) 0% bentonite, c) 1% bentonite, d) 5% bentonite, e) 10% bentonite

### d- Résultats de spectrométrie gamma pour le déchet solide NORM

Les résultats du déchet NORM par spectrométrie gamma sont donnés au tableau 14.

**Tableau 14.** Principaux radioéléments contenus dans le déchet NORM

Elément	E (KeV)	I (%)	A <sub>0</sub> (Bq)
Ra-226	186	3.6	258,00
Pb-214	352	36	1893,25
Bi-214	609.4	45	2431,73
Pb-212	238	45	2213,54
Ac-228	911	29	1124,70
K-40	1460	10.7	48,37

D'après les données du tableau 14, le déchet est riche en principaux radioéléments naturels dont l'activité est, relativement, importante. Ceci est dû à l'origine même du déchet, qui provient de produits de décontamination des équipements d'industries pétrolière et gazière, industrie extractive, qui a la particularité de concentrer la radioactivité naturelle [8].

#### IV.4.2. Résultats d'analyses après le test de lixiviation

Après chaque période de lixiviation, l'activité du radium-226 dans l'eau est mesurée par spectrométrie gamma. De cette activité, on a déterminé les valeurs du taux de lixiviation en termes de vitesse de lixiviation  $L$  ( $\text{cm.j}^{-1}$ ) ainsi que des activités cumulées lixiviées (%) ( $\sum(A_i)/A_0$ ) et les fractions cumulées lixiviées (FCL) ou profondeurs de pénétration (cm) correspondantes. Les résultats sont présentés au tableaux 15-18.

Pour déterminer les paramètres de lixiviation, nous avons eu recours aux différents modèles mathématiques pour vérifier le ou les mécanismes qui contrôlent ce phénomène dans le cas de notre étude.

##### IV.4.2.1. Résultats d'analyses du lixiviat

**Tableau 15.** Résultats d'analyses radioactives du monolithe sans bentonite (0%)

Echantillon	Bentonite (0%)				
	Temps (j)	$A_i$ (Bq)	$L$ ( $10^{-3} \text{ cm.j}^{-1}$ )	$\sum(A_i)/A_0$ (%)	FCL ( $10^{-2} \text{ cm}$ )
1	1	2,607	4.504	1.010	0.450
2	2	2,842	2.455	2.112	0.941
3	3	2,295	1.322	3.002	1.340
4	6	2,952	0.850	4.146	1.850
5	9	2,697	0.518	5.191	2.314
6	16	2,402	0.259	6.122	2.729
7	27	2,681	0.125	7.161	3.192
8	62	2,527	0.0704	8.141	3.629
9	92	2,707	0.0508	9.190	4.096

**Tableau 16.** Résultats d'analyses radioactives du monolithe avec 1% de bentonite

Echantillon	Bentonite (1%)				
	Temps (j)	$A_i$ (Bq)	$L$ ( $10^{-3} \text{ cm.j}^{-1}$ )	$\sum(A_i)/A_0$ (%)	FCL ( $10^{-2} \text{ cm}$ )
1	1	2,309	4.144	0.895	0.414
2	2	2,474	2.220	1.855	0.858
3	3	2,398	1.435	2.784	1.289
4	6	2,695	0.806	3.827	1.773
5	9	2,795	0.557	4.910	2.274
6	16	2,405	0.270	5.842	2.706
7	27	2,715	0.132	6.895	3.193
8	62	2,785	0.0806	7.941	3.678
9	92	2,573	0.0502	9.036	4.185

**Tableau 17.** Résultats d'analyses radioactives du monolithe avec 5% de bentonite

Echantillon	Bentonite (5%)				
	Temps (j)	A <sub>i</sub> (Bq)	L (10 <sup>-3</sup> cm.j <sup>-1</sup> )	Σ(A <sub>i</sub> )/A <sub>0</sub> (%)	FCL (10 <sup>-2</sup> cm)
1	1	2,812	5.227	1.090	0.523
2	2	2,527	2.348	2.069	0.992
3	3	2,268	1.405	2.948	1.414
4	6	1,960	0.607	3.708	1.778
5	9	2,477	0.511	4.668	2.238
6	16	2,287	0.265	5.554	2.663
7	27	2,239	0.112	6.422	3.079
8	62	2,560	0.0767	7.414	3.555
9	92	2,321	0.0469	8.314	3.986

**Tableau 18.** Résultats d'analyses radioactives du monolithe avec 10% de bentonite

Echantillon	Bentonite (10%)				
	Temps (j)	A <sub>i</sub> (Bq)	L (10 <sup>-3</sup> cm.j <sup>-1</sup> )	Σ(A <sub>i</sub> )/A <sub>0</sub> (%)	FCL (10 <sup>-2</sup> cm)
1	1	2,426	4.510	0.9405	0.451
2	2	2,394	2.225	1.868	0.896
3	3	2,633	1.631	2.889	1.385
4	6	2,489	0.771	3.854	1.848
5	9	1,651	0.341	4.494	2.155
6	16	2,492	0.289	5.460	2.618
7	27	2,436	0.122	6.404	3.071
8	62	2,242	0.0672	7.273	3.488
9	92	2,196	0.0443	8.125	3.895

Pour toutes les matrices d'étude, le taux de lixiviation est compris entre  $10^{-3}$  et  $10^{-5}$  cm.j<sup>-1</sup>. Ceci est en accord avec les données de la littérature concernant les taux de lixiviation des cations divalents dans la matrice de ciment [33], le radium étant lui-même un cation divalent (Ra<sup>2+</sup>).

Le pourcentage de radioactivité cumulée, entraînée dans la solution ( $\Sigma(A_i)/A_0$ ) est un indice de l'ampleur de la lixiviation d'un élément [50]. Dans notre cas, les résultats des différents tableaux donnent des valeurs inférieures à 10% pour toutes les matrices étudiées. Le travail expérimental a été réalisé dans des conditions ambiantes avec des constituants bruts pour les matrices (non traités). On pourrait donc, considérer que dans cette étude, la matrice du ciment retient de façon, relativement, satisfaisante le radium.

Le graphe de la figure16 montre que le taux de lixiviation diminue au cours du temps. Ce qui suggère que les matrices du ciment retardent la libération du radium pendant toute la durée du test. De plus, les matrices ont le même comportement vis-à-vis de l'entraînement du Ra-226 vers la solution lixiviante puisque les courbes des différentes matrices ont la même allure, et que La bentonite jusqu'à 10% n'a eu, relativement, aucune influence sur la vitesse de lixiviation du radium par rapport à la matrice du ciment seul.

## CHAPITRE IV. PARTIE EXPERIMENTALE

Ceci pourrait être dû au fait qu'il n'y ait pas eu d'autres produits d'hydratation comme montré par la DRX.

La figure 17 montre une légère baisse de  $\sum(A_i)/A_0$  pour les monolithes contenant de la bentonite (5 et 10%), ce qui met en évidence la bonne rétention du radium par les argiles entre autres la bentonite et la grande capacité d'échange ionique (CEC) de celle-ci.

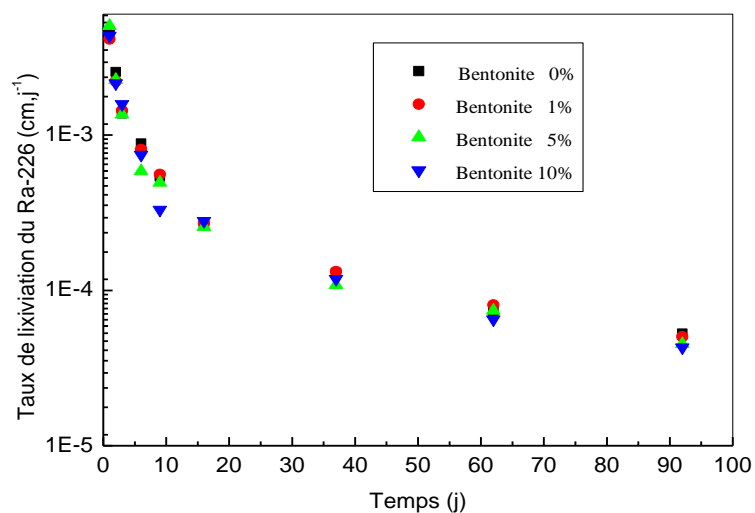


Figure 16. Taux de lixiviation des différentes matrices

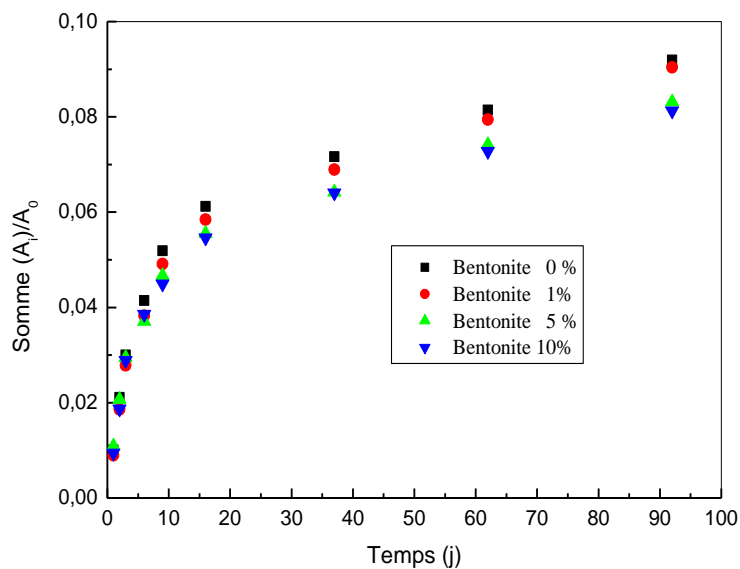


Figure 17. Radioactivité cumulée lixiviée des différentes matrices

**IV.4.2.2. Mécanismes et paramètres de lixiviation**

Les résultats du test sont utilisés pour estimer les paramètres de lixiviation par ajustement des données expérimentales à des modèles mathématiques qui représentent les différents mécanismes de lixiviation. Comme la période du test est courte, nous utiliserons les équations des modèles, données dans la partie bibliographique.

Pour évaluer les mécanismes qui régissent le phénomène de lixiviation des matrices monolithiques étudiées, les données expérimentales de la fraction lixiviée cumulée (FLC) ont été ajustées à la forme non-linéaire du modèle de réaction de premier ordre (FRM) et du modèle de dissolution (DIM) (Equations 11 et 13, respectivement), comme illustré par les figures 18 et 19, et à la forme linéaire du modèle de diffusion (DM) de l'équation 8 et figure 20 [38, 39].

En examinant les figures 19-21, on peut déduire que pour toutes les matrices étudiées, le modèle de dissolution ne peut représenter de façon adéquate les données expérimentales, alors qu'elles peuvent l'être par le modèle de réaction de premier ordre et par le modèle de diffusion.

Cependant, on constate que ces deux modèles surestiment et sous-estiment les valeurs expérimentales. De plus, en raison de l'existence simultanée des 2 mécanismes, ils ne peuvent représenter individuellement et valablement le phénomène de lixiviation des matrices. Celui-ci pourrait être le résultat d'une combinaison des différents mécanismes [38].

Comme la période d'expérimentation est beaucoup plus courte par rapport à la période de demi-vie du radioélément d'intérêt, les modèles mathématiques combinés suivants : FRDM, DDIM, FRDIM, FRDDIM peuvent être utilisés pour la détermination des mécanismes du phénomène et l'estimation de leur paramètres respectifs.

Parmi tous ces modèles, le seul qui s'ajuste de la meilleure manière aux données expérimentales est le modèle FRDIM (figure 21) avec un coefficient de corrélation très proche de l'unité (0.999) et un  $\chi^2$  très faible, de  $3,37 \cdot 10^{-7}$ . Les paramètres estimés par ce modèle sont regroupés au tableau 19.

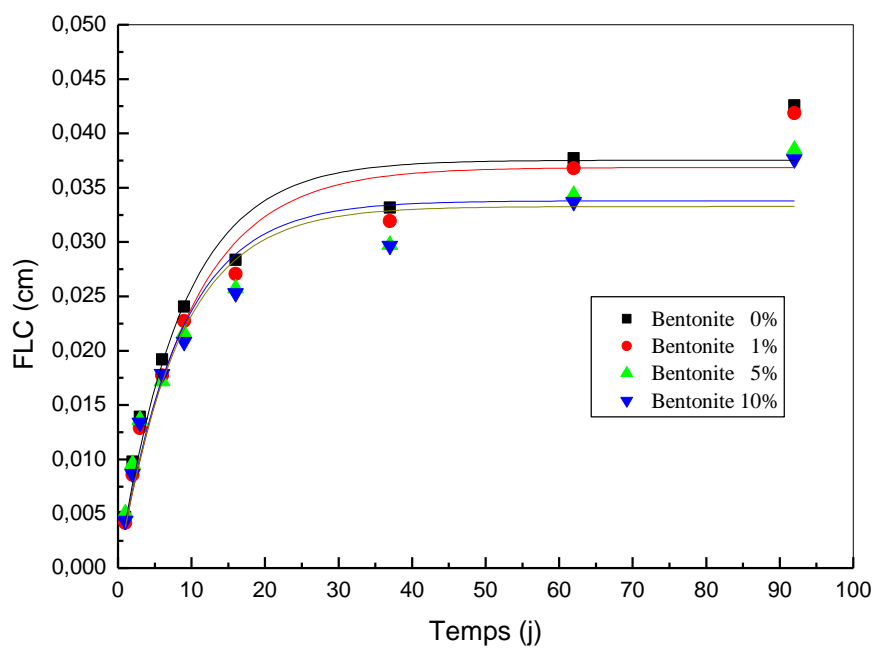


Figure 18. Régression non linéaire du modèle FRM

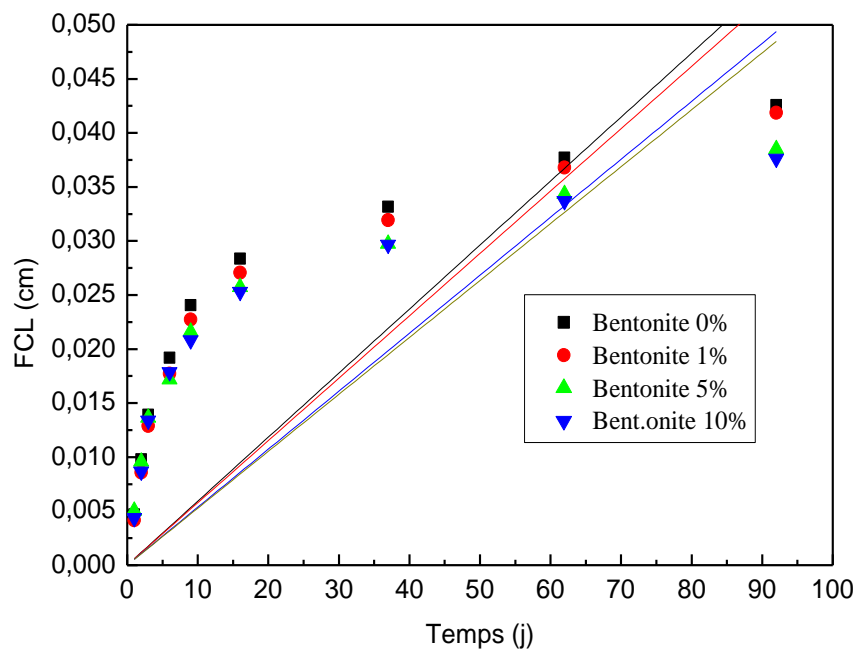


Figure 19. Régression non linéaire du modèle DIM

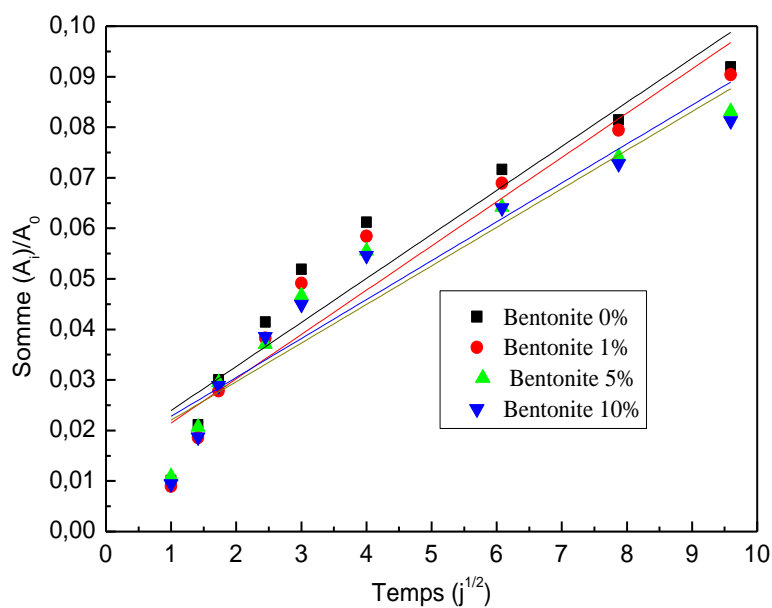


Figure 20. Régression linéaire du modèle DM

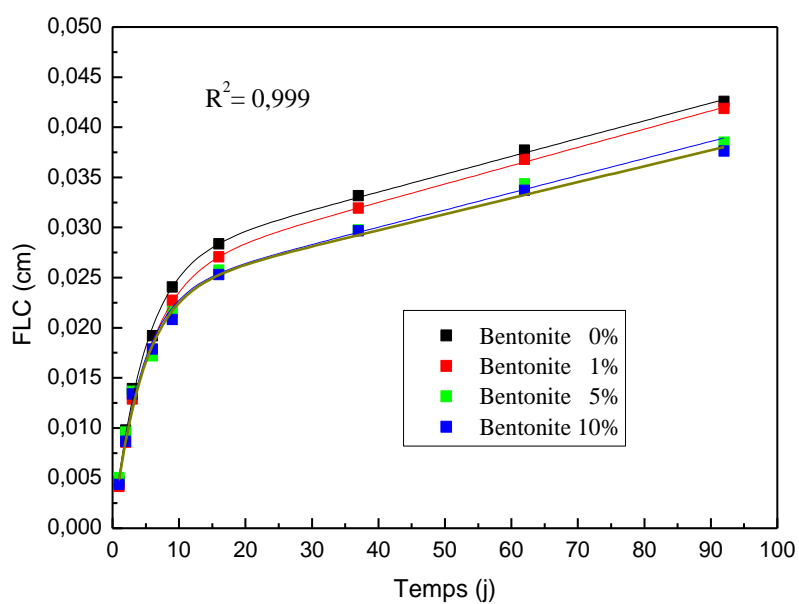


Figure 21. Régression non linéaire du modèle FRDIM

Tableau 19. Paramètres du modèle FRDIM

Modèle	Bentonite (0%)	Bentonite (1%)	Bentonite (5%)	Bentonite (10%)
<b>FRDIM</b>	-	-	-	-
Q(mg.g <sup>-1</sup> )	0,057	0,055	0,050	0,050
k (j <sup>-1</sup> )	0,211	0,197	0,2384	0,225
U (cm.j <sup>-1</sup> )	1,78 10 <sup>-4</sup>	1,82 10 <sup>-4</sup>	1,71 10 <sup>-4</sup>	1,60 10 <sup>-4</sup>

Pour les autres modèles, certains n'ont pas convergé (FRDM, DDIM), le dernier (FRDDIM) a donné des valeurs négatives des paramètres, ce qui est aberrant dans le cas de cette étude.

A la lumière de ces résultats, la lixiviation de toutes les matrices est attribuée à la réaction d'échange de premier ordre entre la surface du solide et la solution de lixiviation, combinée à une réaction de dissolution de surface. Donc, ce sont les réactions d'interface, entre le lixiviant et la surface des matrices, qui sont mises en jeu dans cette étude.

En effet, de la figure 16, il apparaît que la lixiviation du radium est plus rapide les deux premières semaines. Ce qui correspond au lessivage de surface (« surface wash-off ») estimé par le paramètre Q du modèle, et qui représente la quantité initiale de radioélément qui aurait pu passer en solution.

Au cours de ce lessivage, les constituants solubles de la surface se retrouvent dans l'eau lixiviante, et une réaction de premier ordre a lieu, représentée par le paramètre k du modèle, et le mécanisme se poursuit avec la dissolution du réseau (U), et ce, jusqu'à la fin du test.

La solubilité des espèces constituant la matrice entraîne la dissolution de la surface de celle-ci. Ce phénomène a été observé dans le cas du relargage du calcium à partir de matériaux contenant du gypse (cas des matrices cimentaires) [31].

La libération cumulée du calcium est en rapport avec les différents comportements du phénomène de lixiviation des éléments. En effet, la libération du calcium se produit, principalement, dans les premiers moments de lixiviation par dissolution de la portlandite (Ca(OH)<sub>2</sub>) et du silicate de calcium hydraté (SCH), par modification ou réduction de masse de la surface monolithique [51, 52].

Or, le calcium est un alcalino-terreux du même groupe (II) que le radium et, donc, l'un de ses analogue chimique avec le baryum (Ba), le strontium (Sr) et le magnésium(Mg).

De plus, il a été montré que le baryum remplace le calcium dans les phases d'hydratation du ciment [28, 53].

Des travaux sur la sorption des métaux alcalino-terreux sur les produits d'hydratation du ciment ont montré que le mécanisme engagé est celui d'échange cationique à la surface des particules [54].

L'étude du confinement du strontium dans le ciment a montré qu'il est dû à sa substitution au calcium dans la structure de l'ettringite et à l'échange avec des cations du réseau de la montmorillonite (bentonite) [35].

Ces phénomènes de fixation permettent de réduire la fraction lixiviable. Lorsque les déchets immobilisés sont en contact avec l'eau, les cations et les anions sont piégés durablement dans la structure de composés dérivés [31].

D'autres données de la littérature stipulent que le radium concourt avec d'autres cations alcalino-terreux pour les sites de sorption, et que dans le système eau/sol, les concentrations du radium dans l'eau et sa mobilité dans l'environnement sont, généralement, contrôlées par des interactions avec les surfaces solides par adsorption à travers des échanges ioniques (sur les oxydes et hydroxydes de fer, argiles et matières organiques)[55, 57].

Il est aussi indiqué que le radium est facilement adsorbé sur les argiles et les oxydes minéraux présents dans les sols [55].

La bentonite est, donc, utilisée en tant que revêtement et additif dans les matrices d'immobilisation, en raison de la disponibilité de sites d'échange ionique [35].

La modélisation de la migration du radium-226 dans l'eau souterraine à partir d'un site de stockage des déchets a montré que cette migration est limitée par précipitation en sulfates et carbonates [52].

Le dioxyde de carbone de l'air pourrait jouer un rôle dans le phénomène de lixiviation du radium. En effet, les expériences menées sur les différents types de ciments ont

mis en évidence le développement d'une couche superficielle peu adhérente, en surface des échantillons au cours des essais de lixiviation. Celle-ci est de la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), qui se forme soit à partir des phases hydratées soit de l'eau interstitielle contenant du calcium. A l'air, ces sources potentielles de calcium peuvent réagir avec les ions carbonates qui apparaissent en présence de  $\text{CO}_2$  atmosphérique [55, 57].

De plus, dans les eaux à fortes concentrations de carbonates, les alcalino-terreux peuvent précipiter sous forme de carbonates et dans les eaux riches en  $\text{CO}_2$ , le radium peut passer en solution sous forme de  $(\text{M}, \text{Ra})\text{CO}_3$  [55].

**CONCLUSION**

La protection radiologique de la santé humaine et de l'environnement est le principal objectif de la gestion des déchets radioactifs.

La lixiviation de la radioactivité par l'eau au contact des déchets solidifiés, évacués, peut être l'origine d'une dispersion radioactive dans l'environnement et, donc, possibilité d'accès à l'homme.

L'objectif de ce travail a été d'étudier le conditionnement d'un déchet radioactif de faible activité, issu de l'industrie pétrolière et gazière, contenant des NORM dont le principal élément radioactif est Ra-226. Ce conditionnement consiste en l'immobilisation de ce déchet dans différentes matrices à base de ciment et de bentonite comme adsorbant.

Les analyses des solides ont montré que le déchet est riche en minéraux, en métaux lourds et en éléments radioactifs naturels tel que le Ra-226. Les matrices d'immobilisation quant à elles sont, principalement, composées de calcite et de quartz ainsi que de baryte pour celles contenant le déchet.

Le lixiviat obtenu après application du test de lixiviation semi-dynamique de laboratoire, aux différentes matrices, a subi des mesures de radioactivité par spectrométrie  $\gamma$ .

Les résultats du taux de lixiviation ont montré que pour tous les monolithes, les valeurs sont de l'ordre de  $10^{-3}$  et  $10^{-5}$   $\text{cm.j}^{-1}$ , et que l'ajout de bentonite au ciment n'a pas d'influence significative sur la vitesse de lixiviation, ce qui montre que le ciment, à lui seul, peut retenir le Ra-226 contenu dans les NORM étudiés.

Ces résultats sont confirmés par le calcul du pourcentage de radioactivité cumulée ( $\sum(A_i)/A_0$ ), qui ne dépasse pas les 10% pour toutes les matrices.

Ce travail nous a aussi permis de déterminer le mécanisme par lequel cette lixiviation ait pu avoir lieu et ce, par l'ajustement des résultats expérimentaux aux modèles mathématiques déjà existants.

Le modèle, qui concorde le mieux à ceux obtenus expérimentalement, est celui de dissolution couplé au modèle de réaction d'échange de premier ordre (FRDIM).

## *CONCLUSION*

---

Les résultats de cette contribution peuvent permettre le développement d'autres études dans le domaine.

La recherche et développement au laboratoire consisterait à mener des études de lixiviation des NORM au long cours et déterminer le mécanisme qui régirait le phénomène ainsi que les facteurs géochimiques et thermodynamiques qui pourraient l'influencer.

## ANNEXE RADIUM-226

### A.1. Introduction

Le radium (dont le nom est forgé du latin radius-rayon) fut découvert au même temps que la radioactivité par Pierre et Marie Curie en 1898, par extraction de la pechblende (minerai d'uranium) [58].

Le radium est un métal alcalino-terreux (groupe II). Il a les mêmes caractéristiques chimiques que ces derniers et, comme eux, il est présent dans la nature sous un seul état d'oxydation (+2).

Le comportement du radium est similaire à celui du baryum (Ba), en raison de la similitude de leur rayon ionique. Par conséquent, lorsque les données ne sont pas disponibles pour le radium, le baryum est souvent utilisé comme son analogue chimique [55].

### A.2. Caractéristiques du radium

#### A.2.a. Caractéristiques chimiques

Le radium pur est un métal de couleur blanche, brillant, qui noircit au contact de l'air. Il n'existe pas à l'état pur mais il se combine immédiatement. Il est le plus dense des métaux alcalino-terreux. Il est radioactif et ressemble chimiquement au baryum. Il se trouve en faible quantité, combinée dans la pechblende [58].

Le tableau 20 donne les caractéristiques chimiques du radium et d'autres alcalino-terreux.

**Tableau 20.** Caractéristiques chimiques des éléments alcalino-terreux [55]

Élément	Numéro atomique	Rayon ionique du cristal (Å)	Rayon ionique hydraté (Å)	Electronégativité
Mg	12	0.65	4.28	1.23
Ca	20	0.99	4.12	1.04
Sr	38	1.13	4.12	0.99
Ba	56	1.35	4.04	0.97
Ra	88	1.52	3.98	0.90

### A.2.b. Caractéristiques physiques

Les caractéristiques physiques du radium sont regroupées dans le tableau 21.

**Tableau 21.** Caractéristiques physiques du radium-226

Masse atomique	226,0254 mol/g
Masse volumique	500 kg/m <sup>3</sup>
Volume molaire	41,09 106 m <sup>3</sup>
Structure cristalline	Cubique à corps centré
Température de fusion	973K
Température d'ébullition	2010K
Chaleur massique	94 joule/ (kg. K)
Conductivité thermique	18,6 W/(m. K)
Electronégativité	0,9

### A.2.c. Caractéristiques nucléaires

Parmi les 25 isotopes radioactifs du radium, le <sup>226</sup>Ra est majoritaire. Il résulte de la chaîne de désintégration de l'uranium (<sup>238</sup>U). Par émission alpha, il se désintègre en un gaz, lui-même émetteur alpha, le radon (<sup>222</sup>Rn), de période radioactive de T=3,8 jours. Celui-ci peut conduire à des doses importantes de rayonnement dans les habitations. Le radium-226 est toujours en équilibre avec ses descendants.

**Tableau 22.** Caractéristique radioactives du <sup>226</sup>Ra

Période radioactive (ans)	1600
Activité massique (Bq. g <sup>-1</sup> )	3,66 10 <sup>10</sup>
Emission principales - (rendement d'émission pour 100 désintégrations)	<b>Emission α :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• E=4884 KeV (94%)</li> <li>E=4602 KeV (6%)</li> </ul> <b>Emission γ :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• E=186 KeV (3.6 %)</li> </ul>

### A.3. Les NORM et le radium-226 (Ra-226)

Le radium est présent dans les sols uranifères. L'activité moyenne du <sup>226</sup>Ra dans la roche est de quelques dizaines de Bq/kg. Par contre, dans les eaux d'infiltration des mines d'uranium, sa concentration peut être très importante.

**Tableau 23.** Teneur en radium dans l'environnement

Produit	Activité du <sup>226</sup> Ra [Bq/Kg]
• Engrais phosphatés	10-500
• Charbon	3-30
• Aliments (blé, légumes...)	0,02-0,08
• Eau de rivière	0,07
• Eau minérale	1-2

La radioactivité naturelle, désignée communément par l'acronyme NORM, omniprésente dans l'écorce terrestre provient des chaînes naturelles de l'Uranium et du Thorium. En général, les principaux éléments souvent rencontrés sont le radium et ses descendants, particulièrement le radon. Ces NORM peuvent être concentrées par des activités technologiques et sont appelées TE-NORM, qui est l'acronyme de «*Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials*» [8].

Les activités technologiques qui peuvent concentrer les NORM sont les industries d'extraction et de production. Les principales industries extractives touchées par les NORM sont :

- Industrie pétrolière et gazière ;
- Industrie du phosphate ;
- Installation de traitement des eaux ;
- Extraction de charbon ;
- Extraction et traitement des métaux.

### A.3.1. NORM dans la filière gaz /pétrole

La présence de NORM dans l'industrie pétrolière et gazière a été identifiée à la fin des années 80, lors du détartrage des tubes de puits (Mer du Nord et Mississipi). Ensuite, plusieurs compagnies, notamment aux USA, ont localisé des NORM dans plusieurs installations de production.

Dans l'industrie pétrolière, ces NORM se retrouvent, principalement, dans les dépôts qui s'accumulent au niveau des équipements et des installations de surface. La formation de ces dépôts serait due à l'incompatibilité d'eaux de gisement et d'injection. On distingue trois types de dépôts (scales) :

**1- Dépôt 1 “hard scale”**

Le “hard scale” est déposé dans les tubes proches de la perforation, les têtes de puits, les manifolds de production et dans certains autres endroits (pompes, vannes, etc.)

**2- Dépôt 2 “soft-medium hard scale”**

Le « soft-medium hard scale » se retrouve dans les installations de production (pipes, filtres, cuves, bacs de stockage et bourniers) et équipement associés.

**3- Boues “sludges”**

Les boues sont déposées dans plusieurs endroits (conduites proches des filtres et des équipements volumineux GNL (bacs de stockage), séparateurs, cuves de déshydratation. Ce dépôt peut contenir des particules fines d’argile, de sable, de limon et d’oxyde de fer.

**A.3.2. Formation de précipités dans les dépôts**

La formation d’un précipité contenant les NORM fait appel à trois mécanismes distincts :

- Incorporation du radium dans les treillis du minéral ;
- Précipitation de radium pur dans le minéral ;
- Co-précipitation de radium dans le minéral avec d’autres éléments alcalino-terreux (Baryum, Strontium et Calcium).

La formation de traces de radium avec un sel d’un métal divalent (MX), peut être due à la réaction suivante :  $Ra^{2+} + MSO_4 \rightleftharpoons M^{+2} + RaSO_4$

## REFERENCES

- [1]-Gambini D.J. et Granier R., *Manuel pratique de radioprotection*. Ed. Lavoisier, 1992
- [2]- Agence Internationale de l'Energie Atomique. *Cours post universitaire de radioprotection*. Vienne, 1995.
- [3]- De Choudens H., *Le risque nucléaire*. Ed. Lavoisier, 2001
- [4]- Rekache S. et Rabia N., *Adsorption et désorption du césium -137 par la bentonite algérienne*. Mémoire d'ingénieur, USTHB (Alger), 1998
- [5]- De Choudens H, Troesch E., *Radioprotection dans les installations nucléaires*. Ed. Lavoisier, 1997
- [6]- Proceedings of the International Symposium NORM I. *Radiological Problems with natural radioactivity in the Non-nuclear Industry*. KEMA, Amsterdam, September 08-10, 1997
- [7]- Supernaw IR, Mc Coy A., and Link A. J., *Method for in situ evaluation of the source rock potential of each formation*. U.S. Patent 4, 071, 744, January 31, 1978
- [8]- Hamlat M.S., *Interactions géochimiques des NORM dans l'industrie pétrolière et gazière*. Thèse de doctorat d'éta., Université Mouloud Mammeri (Tizi-Ouzou), 2004
- [9]- Serra O., Baldwin J., Quierin J., *Interpretation and Pratical Applications of Gamma Ray Spectroscopy*. Paper presented at SPWLA, 21<sup>st</sup> annual logging symposium, 1998
- [10]- Technique de l'Ingénieur B-8-2. *Génie énergétique* 5, 1995
- [11]- International Atomic Energy Agency. *Operational Experience in Shallow Ground Disposal of Radioactive Wastes*. Technical Reports Series N° 253, AIEA. Vienna, 1985, 87p.
- [12]- Lowenthal M. D., *Waste-acceptance criteria and risk-based thinking for radioactive-waste classification*. Waste Management, vol. 18 (1998) p. 249-256
- [13]- International Atomic Energy Agency. *Classification and Disposal of Radioactive Wastes Historical, Legal and Regulatory Requirements*. Radiation Protection Management, vol. 7 (1990), p. 58-78
- [14]- Agence Internationale à l'Energie Atomique. *Gestion des déchets radioactifs*. Fondement de la sûreté et normes de sûreté S-1, GOV \ 2769, 9 novembre 1994.
- [15]- International Atomic Energy Agency. *Improved cement solidification of low and intermediate wastes*. Technical Reports Series N° 350. Vienna, 1993
- [16]- Agence Internationale à l'Energie Atomique. *Gestion des déchets radioactifs avant stockage définitif*. Normes de sûreté de l'AIEA pour la protection des personnes et de l'environnement. Prescriptions générales de sûreté. Partie 5. N° GSR Part 5
- [17] - International Atomic Energy Agency. *Classification of radioactive waste*. Safety Series N° 111-G-1.1. A Safety Guide, 1994
- [18]- Ojovan M. I., *Radioactive waste characterization and selection of processing technologies*. Handbook of advanced radioactive waste conditioning technologies, N° 12, UK. Woodhead Publishing Limited, 2011
- [19]- International Atomic Energy Agency. *Technics and practicles for pre-treatment of low and intermediate solid and liquid wastes*. Technical Reports Series N° 272. Vienna, 1984

- [20]- International Atomic Energy Agency. *Treatment of low and intermediate- level liquid radioactive wastes*. Technical Reports Series N° 236, Vienna, 1984
- [21]- International Atomic Energy Agency. *Treatment of low and intermediate- level solid radioactive wastes*. Technical Reports Series N° 223. Vienna, 1983
- [22]- International Atomic Energy Agency. *Management of NORM Residue*. TECDOC-1712, 2013
- [23]- BURCL R, EC-JRC., *Radioactive waste (RAW) categories, characterization and processing route selection*. Radioactive waste management and contaminated site clean-up. Woodhead Publishing Limited, 2013
- [24]- International Atomic Energy Agency. *Conditioning of low and intermediate level radioactive wastes*. Technical Reports Series N° 222, Vienna, 1983
- [25]- International Atomic Energy Agency. *Conditioning of radioactive wastes for storage and disposal*. Proceeding of symposium Urect, 21-25 June 1982, Vienna
- [26]- International Atomic Energy Agency. *The behaviors of cementitious materials in long-term storage and disposal of radioactive waste*. TECDOC-1701. Results of a Coordinated Research Project, Vienna, 2013
- [27]- Hyvert N., *Application de l'approche probabiliste à la durabilité des produits préfabriqués en béton*. Thèse de doctorat. Université Paul Sabatier (Toulouse III), 2009
- [28]- Abdel Rahman R.O., *Cesium binding and leaching from single and binary contaminant cement bentonite matrices*. Chemical Engineering Journal, vol. 245 (2014) p. 276-287
- [29]- COCKE D. L., *The binding chemistry and leaching mechanisms of hazardous substances in cementitious solidification /stabilization systems*. Journal of Hazardous Materials, vol. 24 (1990) p. 231-253
- [30]- Gougar M. D. L., Scheetz B. E. and Roy D. M., *Ettringite and C-S-H Portland Cement Phases for Waste Ion Immobilization: a Review*. Waste Management, vol. 16 (1996) p. 295-303
- [31]- Imyim A., *Méthodologie d'évaluation environnementale des déchets stabilisés/solidifiés par liants hydrauliques*. Thèse de doctorat Sciences et techniques du déchet. Ecole Doctorale de Chimie de Lyon, 2000
- [32]- Morandea A., *Carbonatation atmosphérique des systèmes cimentaires à faible teneur en portlandite*. Thèse de doctorat en génie civil. Université Paris-Est, 2013
- [33]- Dames C. and Moore J. W., *Generic methodology for assessment of radiation doses from groundwater migration of radionuclides in LWR waste in shallow land burial trenches*. Prepared for Atomic Industrial Forum. Inc. Revision 3, January 1979.
- [34]- Abdel Rahman R.O., El Kamash A. M. and Zaki A. A., *Modeling the long-term leaching behavior of  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$ , and  $^{152,154}\text{Eu}$  radionuclides from cement-clay matrices*. Journal of Hazardous Materials, vol. 145 (2007), p. 372-380.
- [35]- Abdel Rahman R.O., Zin El Abidin T.H.A. and Abou-Shady H., *Assessment of strontium immobilization in cement-bentonite matrices*. Chemical Engineering Journal, vol. 228 (2013) p. 772-780
- [36]- Mended J. E., *The measurement of leach rates: a review*. Nuclear and Chemical Waste Management, vol. 3, (1982) p. 117-123

- [37]- Coté P. L. and Constable T. W., *An evaluation of cement-based waste forms using the results of approximately two years of dynamic leaching*. Nuclear and chemical waste management, vol. 7, (1987) p. 129-139
- [38]- Abdel Rahman R.O. and Zaki A.A., *Comparative study of leaching conceptual models: Cs leaching from different ILW cement based matrices*. Chemical Engineering Journal, vol. 173 (2011) p. 722– 736
- [39]- Abdel Rahman R.O. and Zaki A. A., *Assessment of the leaching characteristics of incineration ashes in cement matrix*. Chemical Engineering Journal, vol. 155 (2009) p. 698–708
- [40]- Hespe E.D., *Leach testing of immobilized radioactive waste solids, Proposal for a Standard Method*. Atomic Energy Review 9, (1971) p. 195-207
- [41]- Bureau de Normalisation des liants hydrauliques. *Ciment étalon N° 6*. Centre d'études et de recherche de l'industrie des liants hydrauliques (Paris).
- [42]- Amirouche L., *Etude du pouvoir de sorption du cuivre(II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes*. Mémoire de magister. Université Mouloud Mammeri (Tizi-Ouzou), 2011.
- [43]- Trussell S. and Spence R. D., *A review of solidification/stabilization interferences. Original contribution*. Waste Management, vol.14, n°6, (1994) p. 507-519
- [44]- Hussein O.H., Ojovan M. and Kinoshit H., *Immobilization of BaSO<sub>4</sub>: Phases and microstructure of OPC-BaSO<sub>4</sub> system cured at an elevated temperature*. WM2011 Conference, February 27 – March 3, 2011, Phoenix, AZ.
- [45]- Hussein O., Utton C., Ojovan M. and Kinoshita H., *The effects of BaSO<sub>4</sub> loading on OPC cementing system for encapsulation of BaSO<sub>4</sub> scale from oil and gas industry*. Journal of Hazardous Materials, vol. 261 (2013) p. 11– 20
- [46]- Telesca A. Marroccoli M., Pace M. L., Tomasulo M., Valenti G. L. and Monteiro P. J. M., *A hydration study of various calcium sulfoaluminate cements*. Cement & Concrete Composites, vol.53 (2014) p. 224–232.
- [47]- Katsioti M., Katsiotis N., Rouni G., Bakirtzis D. And Loizidou M., *The effect of bentonite/cement mortar for the stabilization/solidification of sewage sludge containing heavy metals*. Cement & Concrete Composites, vol. 30 (2008) p. 1013–1019
- [48]- Varlakova G. A., Golubeva Z. I., Barinov A. S., Roshchagina S. V. and Dmitriev S. A., *Evaluation of the properties of cemented radioactive wastes with prolonged testing in mound type repository*. Atomic Energy, vol. 107, N° 1(2009)
- [49]- Memon S. A., Arsalan R., Khan S., and Yiu Lo T., *Utilization of Pakistani bentonite as partial replacement of cement in concrete*. Construction and Building Materials, vol. 30 (2012) p. 237–242
- [50]- El-Kamash A. M., El-Naggar M. R. and El-Dessouky M. I., *Immobilization of cesium and strontium radionuclides in zeolite-cement blends*. Journal of Hazardous Materials, vol. B136 (2006) p. 310–316
- [51]- De Windt L., Badreddine R. and Lagneau V., *Long-term reactive transport modelling of stabilized/solidified waste: from dynamic leaching tests to disposal scenarios*. Journal of Hazardous Materials, B139 (2007) 529–536

- [52]- Dong-Jin L., *Effect of calcite on Pb-doped solidified waste forms in leaching*. Chemosphere, vol. 63 (2006) p. 1903–1911
- [53]- Evans N. D. M., *Binding mechanisms of radionuclides to cement*. Cement and Concrete Research, vol. 38 (2008) p. 543–553
- [54]- Tits J., Wieland E., Müller C. J., Landesman C. and Bradbury M. H., *Strontium binding by calcium silicate hydrates*. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 300 (2006) p. 78–87
- [55]- International Atomic Energy Agency. *The Environmental Behavior of Radium: Revised Edition*. Technical Reports Series N° 476, 2014
- [56]- Mark J. J., *Reactions of radium and barium with the surfaces of carbonate minerals*. Applied Geochemistry, vol. 26 (2011) p. 1231–1238
- [57]- Moudilou E., *Cinétiques et mécanismes de relargage des métaux lourds présents en traces dans les matrices cimentaires*. Thèse de doctorat en génie de l'environnement. Université d'Orléans, 2000
- [58]- Chamerette V. C., *Radium-226 et ses descendants à l'équilibre*. Fiche technique. Département de protection de la santé de l'homme et de dosimétrie. IPSN, 2001