

Comparaison des comportements chimiques du neptunium et du plutonium dans des eaux naturelles.

Comparing the chemical behaviours of Neptunium and Plutonium in natural ground-waters.

Pierre Vitorge, Christophe Poinssot

CEA Direction de l'Energie Nucléaire, Saclay Département de Physico-Chimie/SECR,
91191 Gif-sur-Yvette cedex

Unité Mixte de Recherche CEA-Université d'Evry-CNRS "Analyse & Environnement", même
adresse.

Résumé

Quelques généralités sur la chimie des actinides et, d'autre part, sur la composition des eaux souterraines de sites géologiques candidats potentiels pour le stockage de déchets radioactifs, permettent d'expliquer qualitativement la très faible solubilité d'actinides dans ces conditions. Une image plus précise est donnée à l'aide de diagrammes de Pourbaix qui montrent, notamment, la différence de comportement du plutonium et du neptunium, et une estimation de la stabilité de AnO_{2+x} ($An = Np$ ou Pu). La solubilité du neptunium serait sensible à une perturbation oxydante, même amortie par le milieu géologique, en raison de l'oxydation de $Np(IV)$ en $Np(V)$, ce qui est cohérent avec les études américaines du site de Yucca Mountain. Ce ne serait pas le cas dans la formation géologique française du Callovo-Oxfordien, où le neptunium pourrait même être légèrement moins soluble que le plutonium en raison de la possible réduction de $Pu(IV)$ en $Pu(III)$; le transport de particules contaminées à travers la couche argileuse y étant également, a priori, improbable. Quelques indications sont finalement données sur un des développements méthodologiques générés par de telles études en chimie : le calcul des coefficients d'activité.

Mots-clés

Actinides, Pourbaix, coefficient d'activité, déchets.

Abstract

General comments are given on actinide chemistry, and on the chemical compositions of the ground-waters in geological sites, that could be used for disposing radioactive wastes. These two pieces of information allow qualitative explaining of the very low solubilities of actinides in such conditions. This is more precisely shown on Pourbaix diagrams, typically for differences in the behaviours of Plutonium and Neptunium, and including the possible formations of AnO_{2+x} ($An = Np$ or Pu). Even when regulated by the geologic medium, an oxidative perturbation would typically oxidise $Np(IV)$ to $Np(V)$, which is consistent with US studying Yucca Mountain. This type of oxidation is not specially expected in the French Callovo-Oxfordien geological formation, where Neptunium would even be slightly less soluble than Plutonium as a result of the possible –slight-reduction of $Pu(IV)$ to $Pu(III)$. Furthermore, contaminated particles are not likely to be carried through the clayey site. A few methodologies were set up for these chemical studies, and one of them is here finally outlined: calculating activity coefficients.

Keywords

Actinides, Pourbaix, activity coefficients, wastes.