Document technique

Etat des connaissances sur le contenu radiologique des déchets de graphite du CEA et de EDF relevant du stockage en subsurface FAVL.

Focus particulier sur le chlore 36

(Rapport PNGMDR 2013-2015)

	Nom	Fonction	Visa	Date
Rédacteurs		EDF/CIDEN/DIE – Expert Déchets Radioactifs du CIDEN CEA/DEN/DPAD - Chef de Projet Exutoires Futurs		30/1/2015
Vérificateurs		CEA/DADN/GFDM EDF/CIDEN/Dir CEA/DAM/DME		30/1/2015
Emetteur		CEA/DADN/Dir EDF/CIDEN/Dir		30/1/2015

Mots clefs

Déchets de graphite, UNGG, stockage subsurface FAVL, inventaire radiologie

Résumé / Conclusions

CEA et EDF ont déployé un argumentaire scientifique commun pour proposer :

1. la meilleure interprétation possible des mesures effectuées tant sur les déchets graphite du CEA que sur les déchets graphite d'EDF,
2. et les meilleures valeurs d'inventaire radiologique à prendre en compte dans les études en cours du site de stockage FAVL de subsurface.

Sur la base d'observations, de calculs, de mesures et de raisonnements statistiques, EDF et CEA proposent donc, en attendant des mesures complémentaires, qui seront réalisées, de prendre en compte pour les calculs de sûreté du stockage de subsurface FAVL l'inventaire conservatif en Chlore 36 égal à 1,71 TBq.

LISTE DE DIFFUSION

CEA/DEN/DADN/Dir
DEN/DADN/
DPAD/
DPAD/CMDT

DEN/DADN/GFDM
CEA/DAM
CEA/DEN/DISN/ACA
DEN/DANS/DPC
DEN/DEC/SA3C
SA3C/LARC
CEA/DEN/DEIM/SISN

EDF/CIDEN/Dir

EDF/DCN

Table des matières

1 INTRODUCTION 7
2 SPECIFICATIONS DU GRAPHITE NUCLEAIRE 7
2.1 Répartition des 21500 tonnes de graphite CEA+EDF 8
2.2 Fabrication du graphite artificiel de pureté nucléaire 8
2.3 Pureté obtenue en conséquence sur le Chlore 36 9
3 INVENTAIRES RADIOLOGIQUES DES EMPILEMENTS CEA 9
4 INVENTAIRES RADIOLOGIQUES DES EMPILEMENTS EDF 13
4.1 Le graphite très pur aux impuretés difficiles d'accès 13
4.2 Variabilité des mesures inexplicable par le seul flux neutron 14
4.3 Les quatre étapes générales de la caractérisation 17
4.4 Résultats principaux sur quelques radionucléides 19
4.5 Conclusion sur le ^{36}Cl et la redécouverte du coke 20
5 INVENTAIRES RADIOLOGIQUES DES CHEMISES ENTREPOSEES SUR LE SITE DE MARCOULE 21
6 INVENTAIRE RADIOLOGIQUE DES CHEMISES DES SILOS DE SLA 22
7 METHODES DE MESURE DU CHLORE 36 23
7.1 Méthode de 1990 et méthode en vigueur depuis 1997 23
7.2 Arguments de la surévaluation du ^{36}Cl mesuré avant 1997 24
8 IMPACT SUR LES INVENTAIRES DE RESPONSABILITE CEA 24
8.1 Réacteur G2 24
8.2 Autres réacteurs CEA : G1 et G3 29
8.3 Historique des valeurs sur les inventaires déclarés par le CEA sur les empilements en ^{36}Cl 30
9 IMPACT SUR LES INVENTAIRES DE RESPONSABILITE EDF 31
9.1 Mesures effectuées sur les chemises EDF ou similaires 31
9.1.1 Mesures SLA 31
9.1.2 Mesures VANDELLOS (similaire à SLA) 32
9.1.3 Mesures BUG1 34
9.2 ENSEIGNEMENTS TIRES DES CHEMISES EDF OU SIMILAIRES 35
9.2.1 Chemises de SLA ou de VANDELLOS 35

9.2.2 Chemises de BUG1 35
9.2.3 Conclusions sur les chemises et sur les empilements EDF 36
9.3 REEVALUATION DE L'INVENTAIRE ^{36}Cl DU GRAPHITE EDF 36
9.3.1 Correction des mesures des chemises de SLA1 36
9.3.2 Application de la proportionnalité aux moyennes des mesures 37
10 INVENTAIRE GLOBAL CEA+EDF 37
11 SYNTHESE ET PERSPECTIVES 38

1 INTRODUCTION

Le Décret n°2013-1304 du 27 décembre 2013, pris pour application de l'article L. 542-1-2 du code de l'environnement et établissant les prescriptions du Plan national de gestion des matières et des déchets radioactifs demande, au titre de l'article 19-II-1°, que « *Le CEA et EDF remettent, avant le 31 décembre 2014, aux ministres chargés de l'énergie, de la défense et de la sûreté nucléaire le bilan de leurs études permettant de consolider la connaissance du contenu radiologique de leurs différents types de déchets de graphite. L'ASN et l'ASND sont saisies pour avis sur ces bilans.* »

La présente note fournit les inventaires radiologiques prévisionnels établis à ce jour pour les empilements de graphite des réacteurs UNGG du CEA (G1, G2 et G3 du site de Marcoule) et d'EDF (CHA1, CHA2, CHA3, SLA1, SLA2 et BUG1), ainsi que les chemises graphites des combustibles irradiés dans les réacteurs UNGG, entreposés sur le site de Marcoule et sur le site de Saint-Laurent. Ces inventaires représentent à ce jour des valeurs enveloppe, qui seront réduites grâce à des travaux complémentaires programmés. Les marges de réduction d'activité sont notamment attendues pour :

- L'inventaire des empilements graphite des réacteurs CEA
- L'inventaire des chemises graphite d'EDF.

Les données d'inventaires radiologiques disponibles à ce jour constituent l'inventaire de base communiqué à l'ANDRA, en vue de démontrer la faisabilité du projet de stockage de sub-surface FAVL sous l'angle notamment de la sureté long terme. L'inventaire a bien été établi sur les 144 RN demandés par l'ANDRA mais une attention particulière est portée sur le chlore 36. Le chlore 36 constitue en effet le radionucléide à vie longue principal susceptible d'induire un impact radiologique à long terme.

Les perspectives d'aboutir à des d'inventaires radiologiques encore plus faibles que ceux considérés jusqu'à présent sont à retenir pour la conduite des calculs d'impact en stockage des colis de déchets graphite. Les études en cours du projet de stockage FAVL doivent le permettre dans la mesure où elles relèvent à ce jour du stade d'une pré-esquisse.

2 SPECIFICATIONS DU GRAPHITE NUCLEAIRE

Le graphite « artificiel » utilisé comme modérateur des réacteurs UNGG est un matériau d'une **très grande pureté**.

Les caractéristiques spécifiées pour le graphite artificiel nucléaire étaient très précises et relatives à des critères de densité, de section efficace, de taux de cendre, de teneur en Bore, de résistance à sollicitations mécaniques, de résistivité électrique, de dilatation et de texture.

Le CEA a effectué, à l'issue de chaque « graphitation » d'empilements, le contrôle de la section efficace de capture (installations « ZOE » et « MIREILLE ») qui permettait de garantir une pureté suffisante.

Le procédé de fabrication mis en œuvre a permis de fabriquer un matériau très pur, c'est-à-dire contenant **très peu d'impuretés**, dont l'élimination complète n'était pas possible, du fait de leur très faible concentration moyenne et de leur **répartition stochastique** dans la matrice.

Le radionucléide sur lequel focalise ce document (le Cl-36) est issu de l'activation des impuretés de chlore résiduelles présentes en fin de procédé de fabrication. La répartition de l'activité en ^{36}Cl dans la matrice de graphite, apparue sous l'effet du flux sur les impuretés de Chlore d'origine, présente donc les mêmes **caractéristiques de très faible concentration et de répartition aléatoire** dans la matrice graphite après irradiation.

2.1 Répartition des 21500 tonnes de graphite CEA+EDF

Tableau 1. Inventaire des graphites CEA et EDF

	Réacteur	Graphite	Coke d'origine	Tonne
CEA	G1	Empilement	Spécial	1200
	G2-G3	Empilement	Spécial et Lockport L	2604
	CHA2-CHA3	Chemises broyées mélangées	Lockport L, M ou Gilsonite	730
EDF	CHA1	Empilement	Lockport L	1120
	CHA2	Empilement	Lockport L	2200
	CHA3	Empilement	Lockport (74%L et 26%M)	2670
	SLA1	Emp + Pbio	Lockport M	3272
	SLA2	Emp + Pbio	Lima	3220
	BUG1	Emp + Pbio	Lima	2585
	SLA1-SLA2	Chemises mélangées	Lima	1900

2.2 Fabrication du graphite artificiel de pureté nucléaire

Le graphite artificiel de pureté nucléaire, utilisé dans les réacteurs UNGG Français, a été obtenu par cuisson pendant quelques semaines, d'un mélange de **coke de pétrole** et de **brai** préalablement malaxé et filé. Quelques variétés différentes de coke (**LIMA, LOCKPORT**...) ont été utilisées et sont clairement identifiées.

Après broyage du coke et tamisage, l'opération de malaxage s'effectuait à une température de l'ordre de 165°C de manière que le brai soit suffisamment fluide pour recouvrir toute la surface des grains de coke. Pendant l'opération de filage qui suivait, la pâte conditionnée à 110°C environ était introduite dans une presse à filer et les particules de coke s'orientaient de façon que leur grande dimension soit parallèle à la direction du filage, d'où l'apparition, après « graphitation », d'une anisotropie plus ou moins marquée suivant la nature du coke utilisé.

Au cours de la cuisson, qui durait plusieurs semaines (3 à 5) le brai fondait, se ramollissait, perdant une quantité importante de matières volatiles, puis se transformant, vers 480°C, en coke. Jusqu'à la température de cuisson finale de 800° le produit se contractait et continuait à perdre des matières volatiles, constituées surtout d'hydrogène. La perte de poids était de l'ordre de 10% et la contraction volumique de 3%.

Les produits chauds étaient ensuite introduits dans un autoclave et soumis au vide pour évacuer l'air de la porosité, puis recouverts par le brai liquide. L'application d'une pression de l'ordre de 1 MPa forçait le brai à pénétrer dans la porosité, ce traitement améliorant la densité et les caractéristiques mécaniques.

La phase de graphitation qui suivait, consistait à porter les produits à température élevée, de l'ordre de 2500 à 3000°C. La durée totale de cette opération (enfournement, durée sous tension, refroidissement, défournement) était de 21 à 27 jours, la durée sous tension étant de 4 à 5 jours. Cette phase à haute température a contribué à **l'élimination des impuretés**.

2.3 Pureté obtenue en conséquence sur le Chlore 36

Les travaux de caractérisation radiologique menés par EDF et le CEA ont confirmé la faible teneur en ^{36}Cl formé par irradiation dans les réacteurs.

En effet, comme le présent document va le montrer, la proportion moyenne en ^{36}Cl pour les 21500 tonnes de graphite correspond à environ **65 parties par milliard** (ppb).

3 INVENTAIRES RADIOLOGIQUES DES EMPILEMENTS CEA

Les empilements graphite de G1, G2 et G3 représentent respectivement une masse de 1200 tonnes, 1302 tonnes et 1302 tonnes.

Tableau 2 Inventaire des empilements UNGG du CEA

en 2013 1TBq=10^{12}Bq	Masse (t)	^{3}H	^{10}Be	^{14}C	^{36}Cl	^{41}Ca	^{60}Co	^{63}Ni	^{137}Cs
G1	1200	25.33	0.006	40.44	**0.0114**	0.0131	0.0294	0.4344	0.0176
G2	1302	73.29	0.0065	32.9	**0.2299**	0.0078	0.8303	12.064	0.1015
G3	1302	84.89	0.065	34.37	**0.6249**	0.0036	1.3410	10.754	0.1217
Total	3804	183.51	0.0775	107.71	**0.8662**	0.0245	2.2007	23.2524	0.2408

L'inventaire radiologique des empilements de G1 disponible à ce jour résulte d'une amélioration très importante réalisée en 2008, suite à l'analyse de nouveaux échantillons provenant de ce réacteur et des évolutions des protocoles d'analyses radiochimiques. En effet, préalablement à cette évolution, l'inventaire prévisionnel en chlore 36 pour G1 était égal à 1,56 TBq sur la base soit d'estimateurs soit d'une extrapolation réalisée à partir des mesures d'échantillons du réacteur G2. Celui de G2-G3 était de 1,59 TBq sur la base d'une activité moyenne de 611 Bq/g en ^{36}Cl appliquée sans distinction au modérateur et au réflecteur, pour les deux réacteurs. La compilation et la synthèse de nouveaux résultats, ou de résultats non présentés dans le dossier de connaissances de 2009, permettent de faire baisser l'inventaire en ^{36}Cl du réacteur G2.

Par ailleurs, un programme prévisionnel complémentaire de mise à disposition de données radiochimiques des empilements de G1 a été établi (schéma ci-dessous). Il vise dans un premier temps à procéder à une modélisation de l'activation par les flux neutroniques des impuretés de chlore (cartographie des flux), et à confronter ces calculs aux données de l'inventaire radiologique actuellement établi. Par modélisation 3D de la répartition des niveaux d'activation dans le bloc réacteur, un programme complémentaire de prélèvement d'échantillons est identifié.

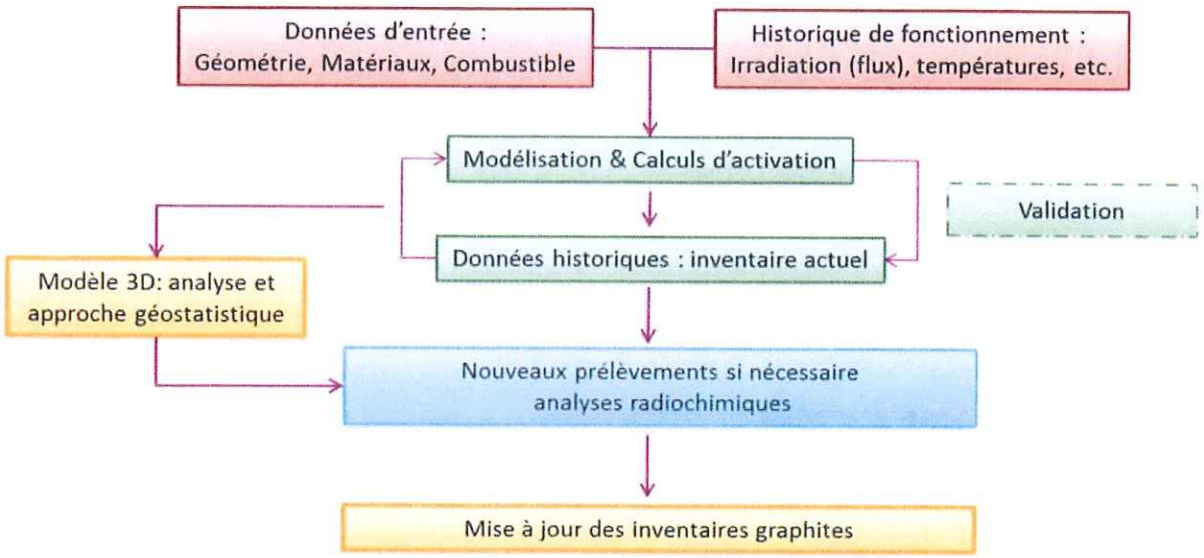


Figure 1. Schéma de détermination de la mise à jour des inventaires radiologiques des empilements du réacteur G1.

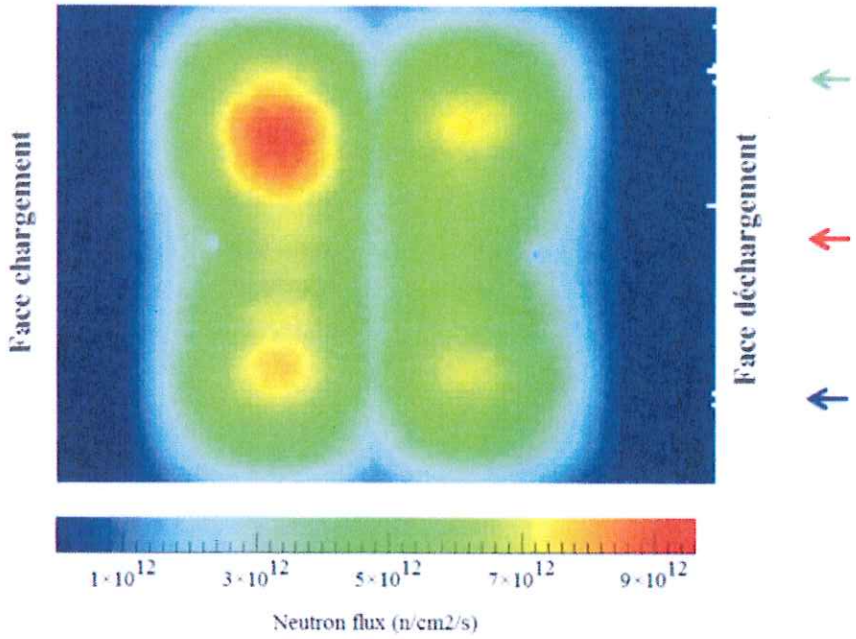


Figure 2. Distribution horizontale des flux neutroniques dans l'empilement graphite du réacteur G1 selon un plan à la cote 0 (milieu de l'empilement).

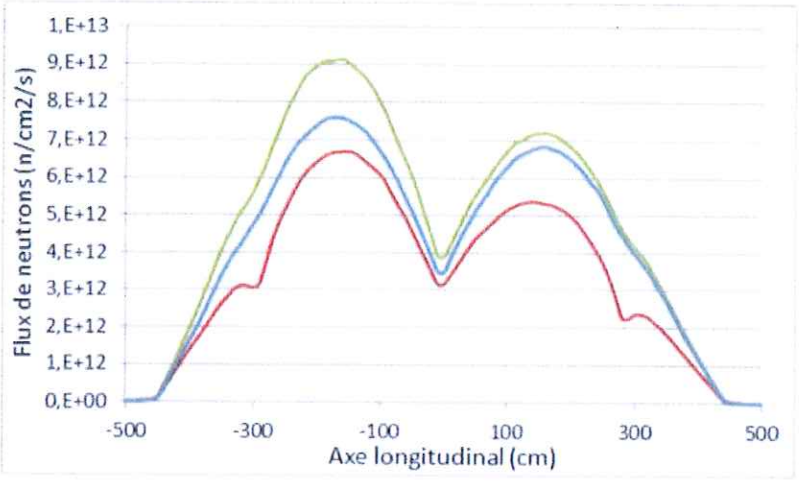


Figure 3. Flux de neutrons dans l'empilement graphite de G1 selon le même plan qu'à la Figure 2 et pour les trois emplacements symbolisés par les flèches.

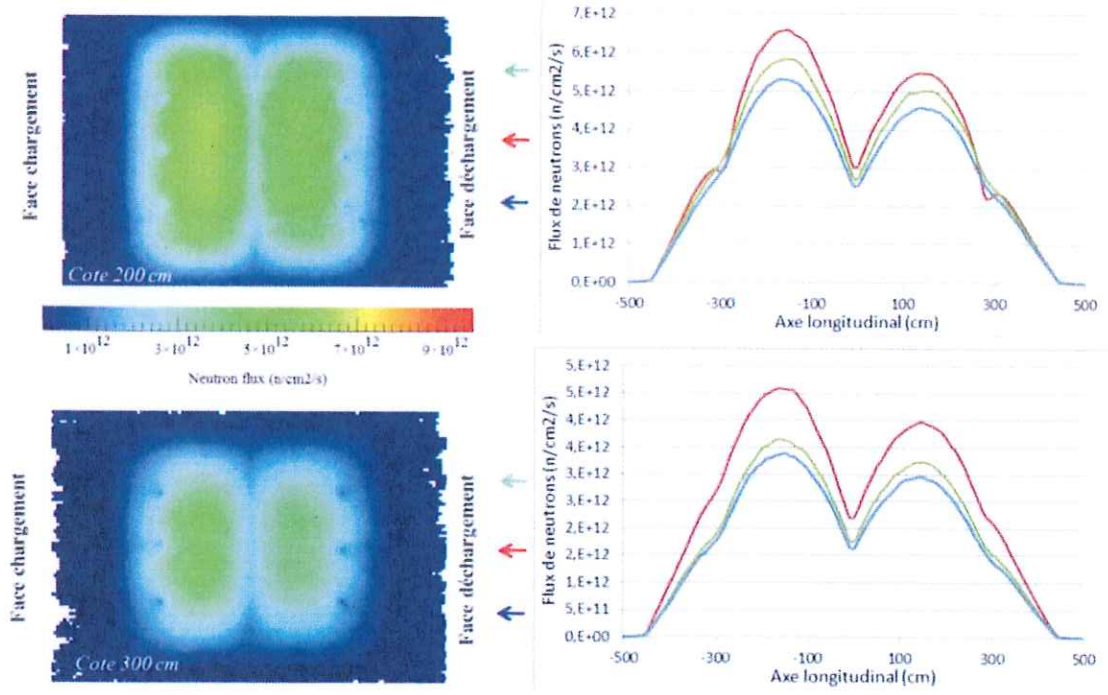


Figure 4. Distribution du flux de neutrons dans les empilements graphite de G1 selon le plan horizontal à la cote supérieure +3m.

A titre d'illustration, la Figure 2 et la Figure 3 représentent la distribution des flux de neutrons, calculés avec le code MCNPX (Monte Carlo N-Particle eXtended, code de transport de particules), selon un plan horizontal situé à la côte médiane du bloc réacteur G1. La figure 4 montre la distribution des flux neutroniques, plus faibles, sur la cote supérieure du réacteur. Les calculs démontrent que l'activation neutronique des impuretés résiduelles du graphite, telles que le Chlore 35, ne conduit pas à une distribution des teneurs en ^{36}Cl homogène dans tout le volume des empilements, et qu'elle varie au moins d'un ordre de grandeur. D'autre part, il faut prendre en compte le fait que le rendement d'activation neutronique des impuretés n'est jamais égal à 100% (généralement inférieur à 80% au plus).

Par hypothèse, il a été considéré jusqu'à ce jour une répartition homogène des impuretés dans le graphite des empilements de G1, ce qui a conduit à une estimation très enveloppe de l'inventaire radiologique. La réalité physique de la distribution des impuretés est très différente (et quantitativement plus basse), selon le principe d'une localisation ponctuelle stochastique avec un fort effet de « pépite », comme démontrée par les travaux de recherche conduits par EDF-CIDEN sur les empilements graphite de ses réacteurs UNGG.

Le CEA conduira en conséquence des campagnes de prélèvements par carottage traversant de la surface jusqu'au cœur du bloc réacteur G1, ainsi que des prélèvements de fragments de graphite à partir des canaux du bloc réacteur, pour analyses chimiques et radiochimiques. Les dossiers de demande d'autorisation de sureté pour réalisation de ces opérations ont été envoyés par le CEA à l'ASND en 2014. Sous réserve de l'obtention des autorisations, le CEA pourra démarrer les opérations de carottage et prélèvement dès 2015.

En parallèle, la démarche de recueil des données historiques de fonctionnement des réacteurs G2 et G3 sera initiée en 2015. Des calculs d'activation des deux blocs des réacteurs (G2 puis G3) seront réalisés d'ici 2017, suivis par l'étude géostatistique pour fin 2018. L'inventaire radiologique sera mis à jour à l'horizon 2019.

4 INVENTAIRES RADIOLOGIQUES DES EMPILEMENTS EDF

4.1 Le graphite très pur aux impuretés difficiles d'accès

Avec l'uranium naturel employé comme combustible nucléaire, pour garantir la criticité, le graphite doit être dense pour modérer et pur pour ne pas absorber les neutrons. Le graphite a été sélectionné par rapport aux mesures de masse volumique et de section efficace de capture, mais sans prise en compte du détail de toute sa composition chimique.

Alors que pour les éléments radioactifs, il est relativement facile d'atteindre des limites de détection de l'ordre du Bq/g, c'est à dire de l'ordre de quelques milligrammes par tonne de graphite (mg/t), pour les éléments qui ne produisent aucun rayonnement, leur détection par des procédés chimiques classiques est souvent limitée à des niveaux de l'ordre du milligramme par kilogramme de graphite (mg/kg), lesquels dépassent ceux d'un graphite de pureté nucléaire.

4.2 Variabilité des mesures inexplicable par le seul flux neutron

Sur les prélèvements d'un empilement, entre 20 et 30 carottes de graphite irradié ont été analysées par radiochimie. Par exemple, la variabilité du flux de neutrons à l'origine du ^{36}Cl ne peut pas expliquer seule la variabilité de plusieurs ordres de grandeur des mesures. Sur l'exemple de Bugey 1, la variabilité d'un facteur 1000 de ces mesures ne correspond :

- ni à celle du flux neutronique selon l'altitude (facteur<10),
- ni à celle de la température qui varie de 280°C à 530°C entre le haut et le bas de l'empilement.

Ainsi, EDF CIDEN a constaté que ses graphites présentent une grande variabilité mais que celle-ci ne dépend pas de l'endroit où ils ont été positionnés dans les réacteurs. Valant pour tous les radionucléides, ceci n'est en lien, ni avec la qualité de l'échantillonnage, ni avec la qualité de la méthode d'analyse. La variabilité est expliquée par la pureté élevée du graphite nucléaire, matériau finement divisé auquel le concept géostatistique d' « effet de pépite » s'applique. L'absence d'auto-corrélation spatiale (pour expliquer le vocable d'effet de pépite) du ^{36}Cl montre qu'il n'y a ni dépôt significatif sur la surface, ni migration dans le graphite, car ces phénomènes induiraient une auto-corrélation spatiale visible du ^{36}Cl. Ainsi, ni le champ de température, ni le gainage du combustible parfois mentionné, ne sont explicatifs des valeurs mesurées.

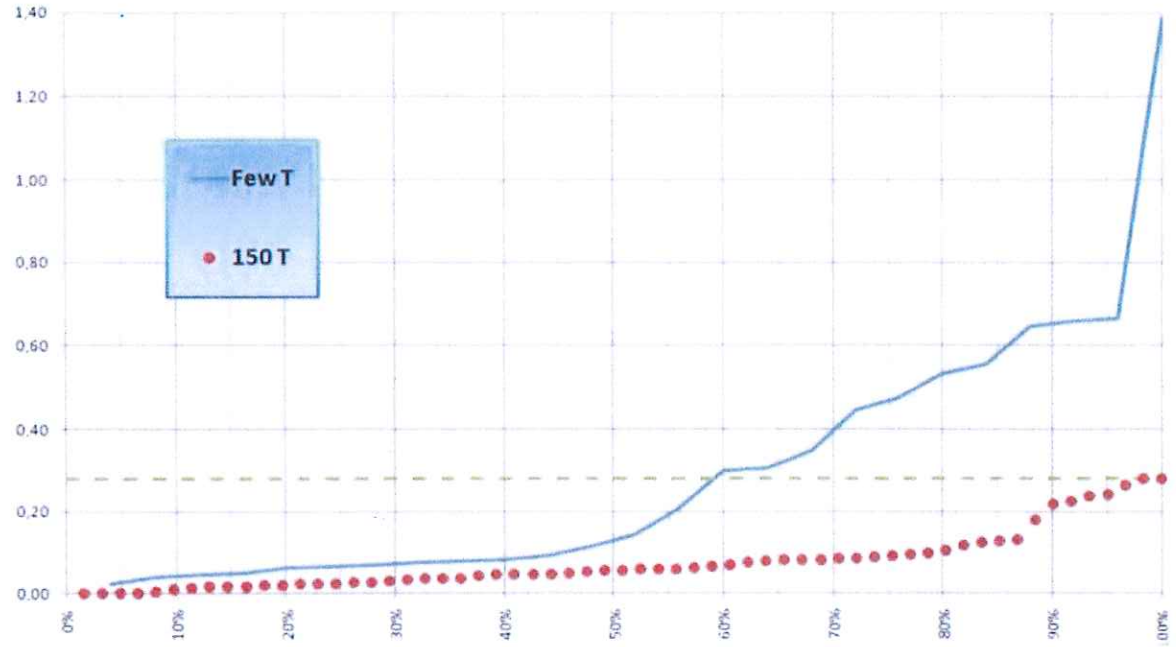


Figure 5. Fonction de répartition des différences de teneurs en ^{36}Cl mesurées, selon la technique de préparation par broyage des échantillons de graphite

Une façon de mettre en évidence cet « effet de pépite » significatif consiste à relever, après broyage et mélange de la carotte, la différence maximale mesurée entre les prises d'essai, cette différence étant divisée par la moyenne de la carotte considérée. Les carottes ont été analysées par deux laboratoires différents du CEA appliquant le même procédé d'analyse mais utilisant des presses pour le broyage avec des puissances différentes, à savoir, 150 tonnes dans le cas d'un premier laboratoire et quelques tonnes dans le cas du second. Seulement en raison d'un plus faible broyage, pour plus de 40% des carottes, les différences sont plus élevées que la différence maximale obtenue sur les carottes broyées à 150 tonnes et peuvent même atteindre 140% de la moyenne de la carotte.

Malgré le mélange d'une poudre obtenue avec une presse de quelques tonnes, seul un « effet de pépite » accentué peut expliquer tant de prises d'essai éloignées de la moyenne carotte au-delà de l'erreur relative de mesure, i.e. environ 20% pour le ^{36}Cl. Avec un plus faible broyage et donc des prises d'essai moins bien mélangées, la variabilité serait encore plus grande. L'échantillonnage dans le graphite est donc stochastique et sa variance conforme à la formule de Gy. Cette formule fournit la variance relative d'un échantillon primaire représentant le contenu d'un lot donné (ici l'empilement de graphite, soit plus de 2000 t) en fonction de la masse de 20 g de l'échantillon primaire (la carotte) et son contenu en composant d'intérêt (par exemple le ^{36}Cl). Elle explique également, en fonction du broyage, la variance relative d'un sous-échantillon (la prise d'essai) pour représenter le contenu d'un échantillon primaire (la carotte) donné de 20 grammes, selon la masse de la prise d'essai correspondant à moins de 1 gramme et son contenu en composant d'intérêt. Le phénomène de la variance à une échelle de « échantillon de 20 grammes et 1 gramme de sous-échantillon » a été montré ci-dessus et la variance à l'échelle de « 2000 tonnes d'empilement entier et 20 grammes d'échantillon » est révélée parce que l'activation seule ne suffit pas à l'expliquer. L'utilisation d'une valeur moyenne garantit la division de la variance observée par le nombre de mesures, tandis que les valeurs extrêmes (minimum et maximum) peuvent représenter des valeurs très éloignées de la réalité moyenne.

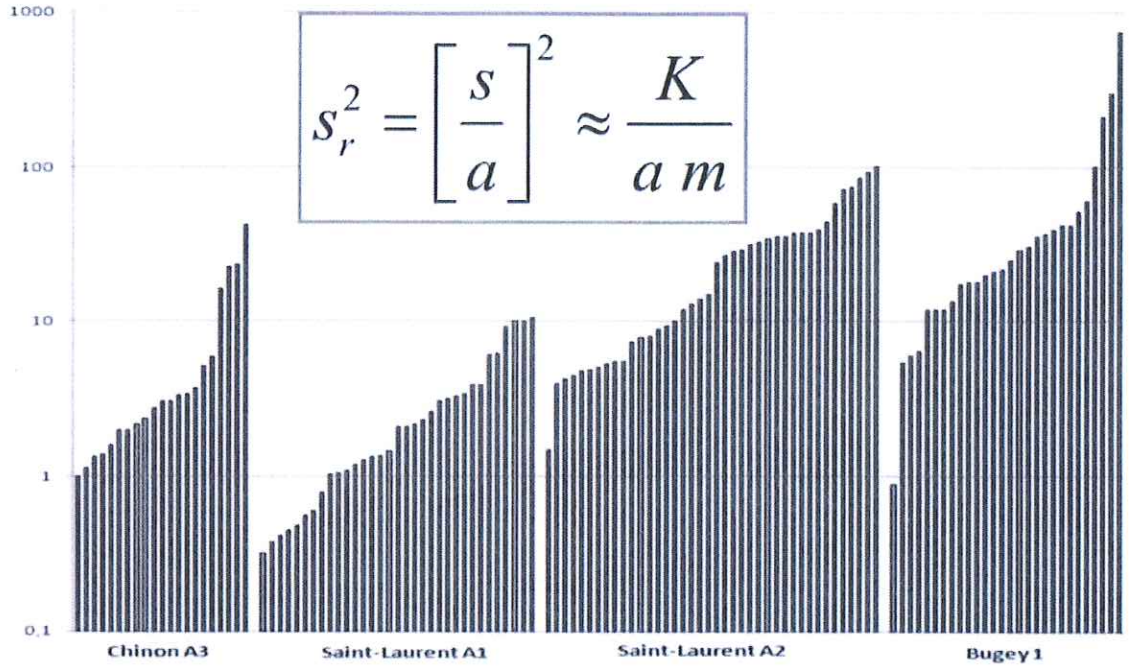


Figure 6. Mesures (Bq/g) ^{36}Cl pour les carottes de graphite des empilements des réacteurs UNGG EDF

4.3 Les quatre étapes générales de la caractérisation

Face à l'absence de corrélation spatiale, EDF-CIDEN a développé une méthode de caractérisation qui permet d'exploiter au mieux les mesures et de produire un inventaire majorant :

1. Calculer la carte « 3D » du flux de neutrons sur la géométrie de l'empilement.

   Sur le cas BUG1, chaque boule de couleur représente une cellule de calcul du flux.

   N.B. : La distribution d'activité visualisée est celle du ^{60}Co

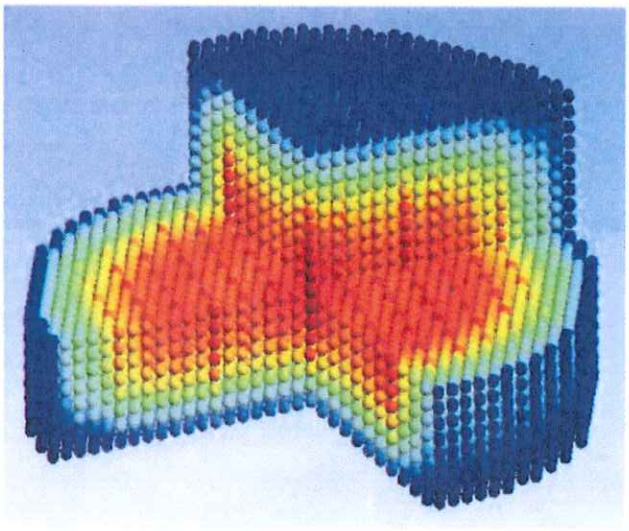


Figure 7.Carte 3D calculée de la distribution d'activité en ^{60}Co de l'empilement graphite de BUG1.

2. Partant de cette carte et avec l'historique d'exploitation du réacteur, calculer les impuretés qui réalisent l'ajustement en moyenne des calculs d'activation et des mesures d'activités (même radionucléide, même emplacement, même date), puis calculer l'inventaire global.

   Les courbes suivantes montrent cet ajustement pour le réacteur de BUG1 pour le ^{36}Cl et le ^{60}Co à travers les valeurs moyennes de 81 ppb de Chlore explicatif et de 20 ppb de Cobalt explicatif. A cette occasion, on notera ici combien l'explication récurrente du caractère très variable du ^{36}Cl qui serait dû à la nature gazeuse ou mobile du Chlore est gratuite et peu fondée car le comportement du ^{60}Co est tout à fait comparable en variabilité à celui du ^{36}Cl bien que la nature gazeuse ou mobile de Cobalt soit loin d'être avérée.

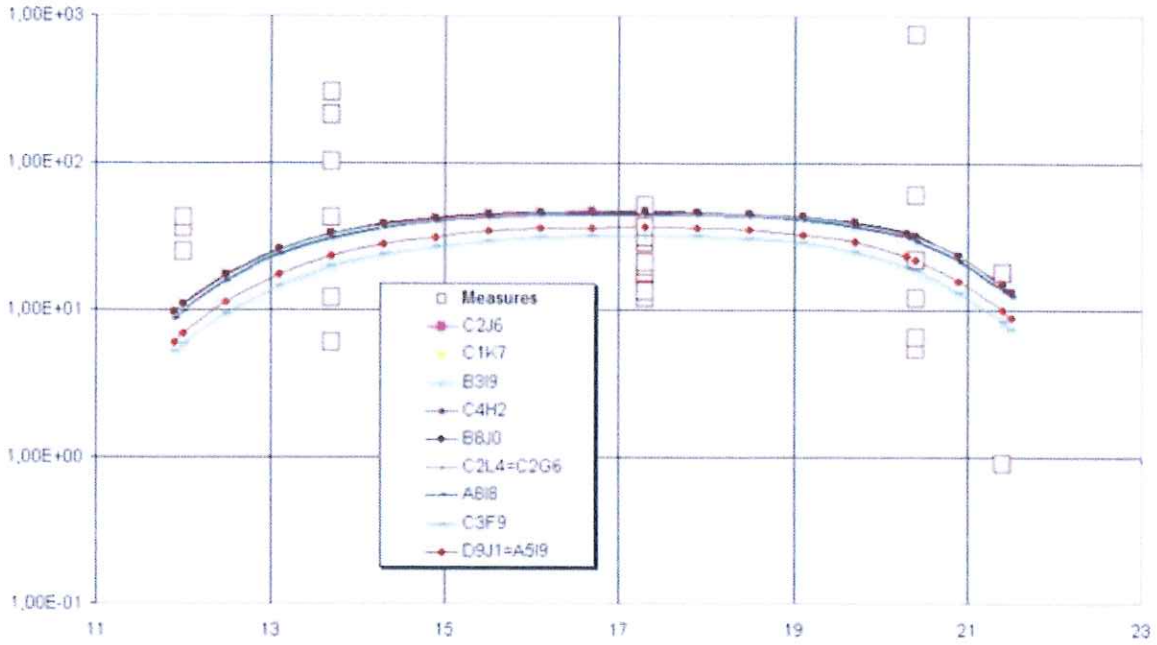


Figure 8. Ajustement du Chlore à 80 ppb pour expliquer les mesures de ^{36}Cl sur BUG1 (altitude en x).

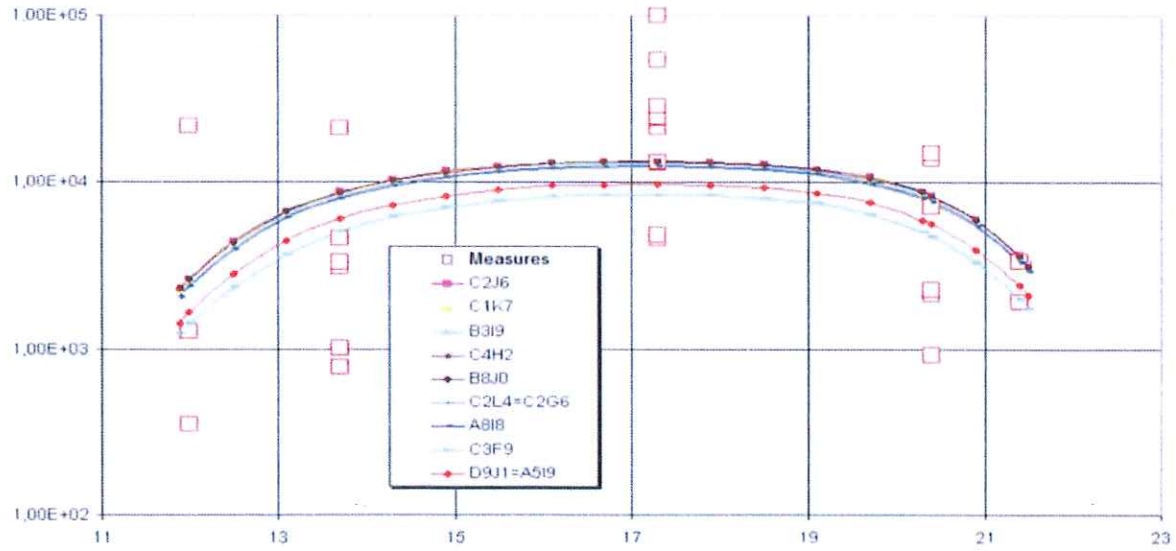


Figure 9. Ajustement du Cobalt à 20 ppb pour expliquer les mesures de ^{60}Co sur BUG1 (altitude en x).

3. Pour chaque radionucléide mesuré, calculer son écart-type et calculer la valeur supérieure de l'intervalle de confiance de son ratio par rapport au ^{60}Co correspondant à un risque à 2,5% de le sous-évaluer. (L'intervalle de confiance n'a rien à voir avec le calcul des Min et Max).
4. Calculer la valeur supérieure de l'intervalle de confiance du ^{60}Co lui-même, ce qui consiste à prendre une autre marge correspondant à un risque de 2,5% de sous-évaluation et multiplier cette valeur supérieure par la valeur supérieure du ratio calculé lors de l'étape 3.

Cette caractérisation est basée sur un nombre suffisant de mesures des radionucléides et pour chaque empilement, EDF a choisi environ 30 échantillons de graphite pour l'analyse de quelques 30 radionucléides, le retrait de l'un des points ne modifiant pas sensiblement l'estimation de la moyenne. Environ 900 analyses de prises d'essai ont ainsi été effectuées pour chacun des quatre empilements de Chinon A3, Saint-Laurent A1, Saint-Laurent A2 et Bugey 1. Les carottes sur les autres empilements de Chinon ont été prélevées et les analyses sont en cours.

4.4 Résultats principaux sur quelques radionucléides

Tableau 3. Chlore moyen ajusté pour différents types de graphite

Réacteurs UNGG	Puissance spécifique (W_{th}/g_U)	Coke d'origine du graphite	Chlore explicatif moyen (mg/t)
Chinon A3	3,2	Lockport L (74%) et M (26%)	14
Saint-Laurent A1	3,7	Lockport M	6.6
Saint-Laurent A2	3,8	Lima	83
Bugey 1	5,7	Lima	81

- *Relâchement :* Le calcul d'activation inverse à partir du ^{36}Cl mesuré indique un phénomène de relâchement initial de chlore, tout à fait cohérent avec le fait que le relâchement de chlore se produit sous l'effet de la température avant même que d'être activé.
- *Paramètres d'origine du graphite :* L'inventaire des radionucléides est plus élevé dans le graphite produit à partir de coke Lima (Saint-Laurent A2 et Bugey 1). Les réacteurs de Saint-Laurent A1 et de Saint-Laurent A2 sont très semblables et ont été exploités dans des conditions très similaires en termes de température, flux et durée. Saint-Laurent A1, coke Lockport M, a un inventaire ^{36}Cl plus faible d'un ordre de grandeur que Saint-Laurent A2, coke Lima. Mais avec le même coke Lima d'origine, on constate sur le tableau 2, la même concentration en chlore entre Saint-Laurent A2 et Bugey 1 malgré des conditions bien différentes de fonctionnement. La méthode de caractérisation permet donc de retrouver les cokes d'origine.
- *Produits de fission et noyaux lourds :* Les résultats obtenus pour le ^{137}Cs montrent que les opérations de décontamination effectuées suite aux accidents impliquant la fusion de combustible dans les

réacteurs de Saint-Laurent A1 et Saint-Laurent A2, ont été efficaces. Dans tous les réacteurs d'EDF, qu'une fusion de combustible s'y soit produite ou non, les niveaux de ^{137}Cs sont plus ou moins équivalents. Le ^{137}Cs et les noyaux lourds mesurés proviennent des traces d'uranium présentes dans le graphite d'origine et mises en évidence par la méthode d'identification qui fournit la valeur explicative de l'impureté uranium. Vraisemblablement, la variabilité des mesures issues de l'activation de cette impureté située dans la masse du graphite masquent les contaminations surfaciques résiduelles liées aux accidents de fusion de combustible.

Le tableau suivant fournit les 8 RN à titre d'illustration des inventaires des 6 empilements mais le résultat est disponible sur les 144 RN demandés par ANDRA et évalués par EDF.

Tableau 4. Inventaire radiologiques des empilements UNGG d'EDF

TBq en 2017 (1TBq=10^{12}Bq)	^{3}H	^{10}Be	^{14}C	^{36}Cl	^{41}Ca	^{60}Co	^{63}Ni	^{137}Cs
CHA1	12	0.015	20	0.004	0.03	0.2	14	0.02
CHA2	56	0.040	85	0.015	0.14	1.7	60	0.12
CHA3	82	0.047	101	0.018	0.17	2.8	72	0.07
SLA1	70	0.038	102	0.007	0.17	2.2	50	0.15
SLA2	217	0.047	187	0.092	0.2	9.7	84	0.12
BUG1	192	0.063	260	0.17	0.41	14.6	153	0.18
Empilements	629	0.25	755	0.306	1.12	31.2	433	0.66

4.5 Conclusion sur le ^{36}Cl et la redécouverte du coke

Avec une approche basée sur la moyenne des mesures en lieu et place d'une approche basée sur la mesure maximale, les données mesurées deviennent représentatives.

Pour les 15000 tonnes de graphite des empilements, partant d'un estimatif ^{36}Cl antérieur de 15 TBq évalué probablement à partir des maxima mesurés à l'époque, la caractérisation EDF CIDEN conduit à 300 GBq (soit 50 fois moins) tout en garantissant une estimation enveloppe. Notons que ces 300 GBq correspondent à 75% de la capacité radiologique du CSFMA (400 GBq) et à 20 Bq/g en moyenne.

Enfin, un résultat particulièrement remarquable couronne la caractérisation EDF-CIDEN, à savoir, sur huit impuretés chimiques explicatives, la redécouverte du coke à l'origine des graphites de chaque empilement. Aucun compte n'ayant été tenu de l'origine du coke dans les calculs ou les mesures,

l'influence constatée du paramètre « coke » fournit une validation supplémentaire de la pertinence de la caractérisation développée par EDF CIDEN.

Uniquement par mesure et calcul on voit apparaitre le coke LIMA (intervalles de confiance à 95% de couleur rouge) d'une part et des variantes de Lockport (même IC en bleu) :

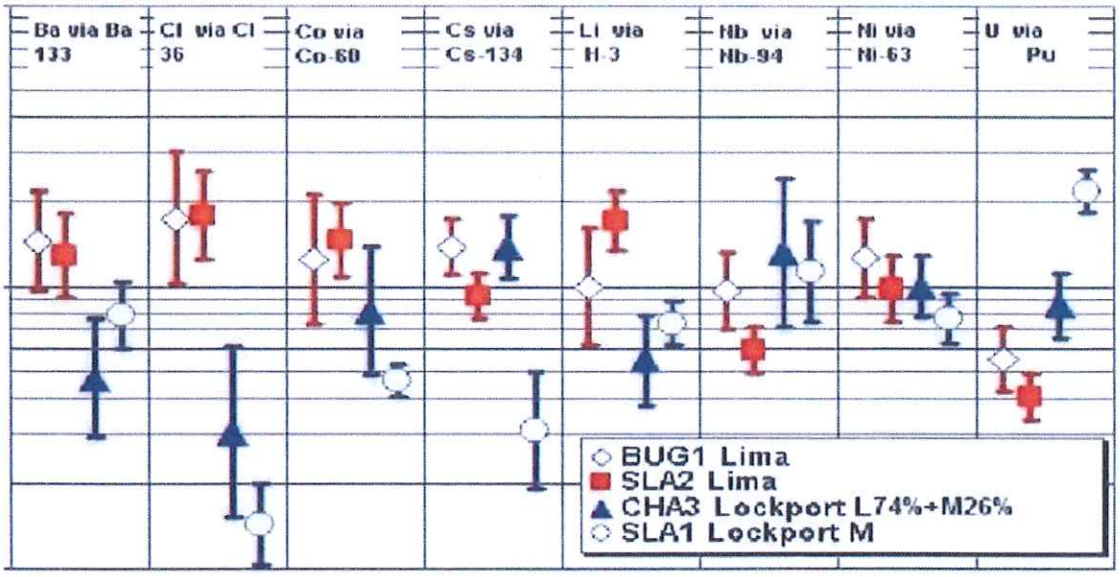


Figure 10. Intervalles de confiance des impuretés explicatives des empilements UNGG d'EDF.

Compte tenu de la proximité des cokes de CHA1 et CHA2 de ceux de CHA3, une évaluation d'inventaire en a été faite sur la base des compositions explicatives de CHA3 en attendant d'exploiter les mesures effectuées sur les carottes CHA1 et CHA2 et d'une extrapolation des flux neutroniques de CHA3 à CHA1 et CHA2, les calculs de la carte de flux 3D n'étant pas disponibles sur CHA1 et CHA2.

5 INVENTAIRES RADIOLOGIQUES DES CHEMISES ENTREPOSEES SUR LE SITE DE MARCOULE

Les chemises graphite de Chinon A2 et A3 représentent une masse de 730 tonnes ; Elles se présentent sous la forme de fragments, car issues d'opérations de broyages avant leur mise en entreposage dans les 5 fosses de l'installation MAR 400 du site de Marcoule. L'activité en ^{36}Cl déterminée par analyse est égale à 0,008TBq.

Tableau 5. Inventaire radiologique des chemises graphite entreposées sur le site CEA de Marcoule

TBq en 2013 (1TBq=10^{12}Bq)	Masse (t)	^{3}H	^{10}Be	^{14}C	^{36}Cl	^{41}Ca	^{60}Co	^{63}Ni	^{137}Cs
Chemises broyées	730	19.9	-	5.836	0.0084	-	0.19	0.23	0.0251

6 INVENTAIRE RADIOLOGIQUE DES CHEMISES DES SILOS DE SLA

Le cas des chemises graphite des silos de SLA (1900 t) a été traité d'une façon analogue aux empilements, sur la base de mesures effectuées sur des chemises extraites des réacteurs. Concernant le ^{36}Cl par exemple, 5 échantillons issus de 5 chemises de SLA1 d'historique connu et 3 échantillons issus de 3 chemises de SLA2 d'historique connu ont servi de base aux inventaires des silos. La connaissance des historiques (chargements et rechargements) respectifs des chemises utilisées pour les prélèvements se substitue ainsi à la connaissance de l'emplacement des carottes pour traiter des empilements.

Tableau 6. Chemises graphite entreposées sur site EDF à SLA (avec correction du biais ^{36}Cl)

TBq en 2017	Masse (t)	^{3}H	^{10}Be	^{14}C	^{36}Cl	^{41}Ca	^{60}Co	^{63}Ni	^{137}Cs
Chemises	1900	379	0.033	34	0.53	0.06	0.8	67	0.56

L'inventaire radiologique des silos SLA résulte ici de la prise en compte d'une amélioration très importante des protocoles d'analyses radiochimiques. En effet, préalablement à cette évolution, l'inventaire prévisionnel en chlore 36 des silos de SLA était égal à 5 TBq du fait d'un biais de mesure explicité ci-après.

Les réflexions méthodologiques développées dans le chapitre suivant mettent en évidence la présence d'un biais des mesures de ^{36}Cl datant de 1990 d'une valeur minimale de 20 (pour toujours rester enveloppe), ceci se répercutant sur l'inventaire initial de 5 TBq qui se trouve réduit à 0.53 TBq.

Le détail du raisonnement qui met en évidence le biais des mesures datant de 1990 est traité au chapitre suivant.

7 METHODES DE MESURE DU CHLORE 36

7.1 Méthode de 1990 et méthode en vigueur depuis 1997

Dans le cas de la méthode de 1990, la méthode de purification ne concerne que la séparation du chlore vis à vis du carbone 14. Suite à l'oxydation du graphite lors de la minéralisation, le carbone 14 se trouvent sous forme de CO_2 qui est piégé dans les barboteurs basiques comme le chlore.

Le mode opératoire précise bien que l'élimination du carbone 14 est faite par acidification. Toutefois, dans ces mêmes barboteurs, des radionucléides potentiellement volatils lors de la dissolution peuvent être piégés simultanément avec le carbone 14 et le chlore 36. Parmi les isotopes radioactifs potentiellement volatils, on peut citer les isotopes de l'antimoine, du sélénium, du ruthénium ou du rhodium. Cette méthode de purification n'est pas sélective de ces isotopes.

Il est à noter que la majorité de ces isotopes sont à vie courte :

Ru 103 (période 39j), Ru 106 (période 366j), Sb 124 (période 60j) et Se 75 (période 120j)

Il est également possible qu'une partie de la solution d'attaque contenant l'ensemble des radionucléides soit mécaniquement entrainée vers les flacons laveurs et contamine ceux-ci. Cette faible contamination ne remet pas en cause les activités déterminées pour les isotopes gamma ou beta non volatil, mais peut avoir généré des interférences qui majorent l'activité lors de la mesure du chlore 36.

Ce point est important car les campagnes de caractérisation des chemises de graphite provenant de SLA1 effectuées en 1990, ont été réalisées quelques mois après la fin de l'irradiation. Les spectrométries gamma réalisées indiquent la présence des isotopes à vie courte et potentiellement volatils comme ^{134}Sb et ^{103}Ru en activité quantifiable notamment avant les mises en solution.

L'activité gamma déterminée par spectrométrie gamma sur solide est disponible et ces résultats montrent que l'on détecte moins d'activité en antimoine 124 après mise en solution. La mise en solution a donc pu conduire à la volatilisation partielle de cet émetteur. Les chlorures d'antimoine, comme ceux du sélénium, se volatilisent à basse température (<100°C). Piégés dans les solutions de potasse, ces émetteurs ont pu interférer la mesure du chlore 36. Il est également probable que les solutions de lavage des gaz et de piégeage soient légèrement polluées cela en raison d'un entrainement mécanique de la solution d'attaque qui contient une activité élevée (présence d'isotope à vie courte).

Cette pollution infime ne modifie pas les activités initiales du graphite mais peut contribuer à gêner la mesure en chlore 36, car la méthode de séparation employée n'est sélective que du carbone 14.

A partir de 1997, la méthode de séparation utilisée avec la minéralisation en bombe de Parr a été dimensionnée de façon à séparer des niveaux d'activités plus élevés permettant d'atteindre typiquement des facteurs de décontamination supérieurs à 10^5 pour tous les radionucléides. Il est également à noter que compte tenu de la date d'arrêt des réacteurs UNGG et de la date d'analyses des échantillons, les isotopes à vie courte ne sont plus présents, ce qui explique qu'il n'y ait pas de majoration du même type sur le chlore 36 des empilements EDF.

7.2 Arguments de la surévaluation du ^{36}Cl mesuré avant 1997

Le CEA a effectué un travail d'analyse de données qui montre que les inventaires en chlore 36 des échantillons de graphites peuvent être revus à la baisse car la préparation de la poudre de graphite et la méthode d'analyse utilisée de 1989 à 1997 surestimait effectivement les activités en chlore 36. La raison de cette surestimation est due à la présence d'isotopes à vie courte qui ont contaminé la solution de récupération du chlore 36 et une méthode de purification de la solution avant mesure insuffisante. Il en résulte une surestimation de valeurs mesurées d'autant plus grande qu'a été court le délai séparant l'interruption du flux de neutron à l'origine de l'activation du graphite et la date effective d'analyse de ce graphite.

Il n'est donc pas possible de déterminer un unique facteur correctif pour l'ensemble des échantillons analysés puisque l'activité des isotopes interférents dépend manifestement du délai entre l'arrêt de l'irradiation et la mesure.

Le constat fait par le CEA démontre l'existence de ce fait nouveau de nature à prendre en compte une surestimation des activités mesurées et des inventaires qui découlent de ces mesures. Concernant les chemises, celles de MARCOULE également, dont l'irradiation de rejet a été la plus constante possible pour des raisons de gestion économe du combustible par l'exploitant EDF, ces inventaires sont des fonctions sensiblement linéaires de la moyenne des mesures.

8 IMPACT SUR LES INVENTAIRES DE RESPONSABILITE CEA

8.1 Réacteur G2

Des analyses des échantillons de graphite issus du carottage horizontal du réacteur G2 ont été réalisées en 1989-1990, soit environ 9 ans après l'arrêt du réacteur. Ces analyses ont été réalisées sur des chutes de découpe d'échantillons utilisés dans le cadre des essais de comportement (lixiviation, imprégnation). Ces échantillons ne contiennent donc plus d'émetteurs à vie courte (^{51}Cr 27j, ^{58}Co 71j, ^{59}Fe-45j ^{103}Ru,

^{124}Sb...). A partir de ces analyses, on obtient par type de graphite les valeurs moyennes suivantes (Tableau 7)

Tableau 7 : Activité moyenne en ^{36}Cl en Bq/g du carottage radial de G2
Valeurs rendues avec un intervalle de confiance de 95% (k=2)

	Modérateur	Réflecteur
Type Coke	Spécial	Lockport
Nb de valeur	8	1
Moyenne	**570±680**	**400±100**
Médiane	**400**	**400**
Valeur Min	400±100	400±100
Valeur Max	1275±300	400±100

Depuis 1998, des analyses des échantillons issus du carottage vertical prélevé dans le plan médian du réacteur G2 (85 % du flux maximal) ont été réalisées.

Les échantillons G2-13-27-32-36-42 sont issus du modérateur à base de coke Spécial. L'échantillon 46 provient du réflecteur à base de coke Lockport. Par carotte de 600 g environ, plusieurs sous-échantillons ont été analysés soit pour des besoins de caractérisation soit en soutien aux études de comportement. Les activités en chlore 36 sont indiquées dans les tableaux 8 suivants en Bq/g.

Tableau 8 : Activité en ^{36}Cl en Bq/g de l'échantillon G2-13 carottage vertical
Valeurs rendues avec un intervalle de confiance de 95% (k=2)

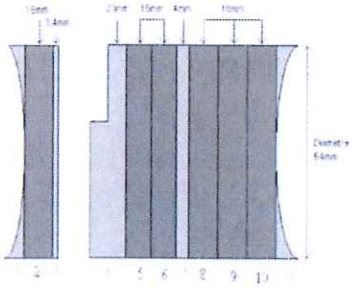
Réf : Carotte 13	Masse écht. (g)	^{36}Cl (Bq/g)
Granulat	4	305±35
Broyat	4	440±50

Dans le cas de la carotte 36, 9 sous -échantillons ont été analysés en 2005 :

- 3 pour détermination de l'activité initiale,
- 3 après lixiviation en milieu eau,
- 3 après lixiviation en milieu eau de chaux.

Les mesures calculées pour les activités initiales des échantillons soumis à lixiviation sont la somme de la fraction lixiviée et de l'activité résiduelle mesurée dans le graphite.

Tableau 9: Activité en ^{36}Cl en Bq/g des sous-échantillons de la carotte G2-36 carottage vertical Valeurs rendues avec un intervalle de confiance de 95% (k=2)

Réf Carotte 36	Masse écht. (g)	Utilisation	^{36}Cl (Bq/g)	Plan de découpe
N°2	92,9	Lixiviation eau pure	216±43	
N°3	16,7	Analyse initiale	216±22	
N°5	73,9	Eau de chaux	283±58	
N°6	75,7	Lixiviation eau pure	254±51	
N°7	18,6	Analyse initiale	254±25	
N°8	91,8	Eau de chaux	353±71	
N°9	90,9	Lixiviation eau pure	394±39	
N°10	91,8	Eau de chaux	512±102	
N°11	18,2	Analyse initiale	394±79	
Moyenne			**320±210**	
Médiane			**283**	
Valeurs min			216±22	
Valeurs max			512±102	

Pour les échantillons de G2 -27-32-42-46, plusieurs sous-échantillons ont été analysés ainsi que la poudre de découpe moyenne .Ces analyses ont été réalisées courant 2008.

Tableau 10 : Activité en ^{36}Cl en Bq/g des sous-échantillons des carottes G2-27-32-42-46 Valeurs moyennes issues a minima de deux prises d'essais rendues avec un intervalle de confiance de 95% (k=2)

Localisation carotte	Réf sous écht.	^{36}Cl (Bq/g)	Réf sous échantillon	^{36}Cl (Bq/g)	Réf sous écht.	^{36}Cl (Bq/g)	Réf sous écht.	^{36}Cl (Bq/g)
Extrémité	G2-27-1	**230±27**	G2-32-1	**190±25**	G2-42-1	**698±80**	G2-46-1	**7±1**
Milieu - 1	G2-27-7	**180±24**	G2-32-6	**123±14**	G2-42-6	**135±17**	G2-46-5	**115±17**
Milieu - 2	G2-27-7	**180±30**						
Milieu - 3	G2-27-R	**182±29**						
Extrémité 2	G2-27-8	**256±30**	G2-32-7	**211±24**	G2-42-7	**1316±150**	G2-46-7	**15±2**
Poudre découpe	G2-27-poudre	**180±24**	G2-32-poudre	**149±22**	G2-42-poudre	**225±50**	G2-46-poudre	**108±19**

Ces échantillons ont également été utilisés dans le cadre des essais de comportement à la lixiviation. Les résultats obtenus sur ces échantillons sont indiqués dans le tableau suivant et confirment les activités mesurées précédemment.

Tableau 11 : Activité en ^{36}Cl en Bq/g des sous-échantillons des carottes G2-27-32-42-46 carottage vertical déduit des essais de lixiviation
Valeurs moyennes issues de à minima deux prises d'essais rendues avec un intervalle de confiance de 95% (k=2)

Localisation carotte	Réf sous écht.	^{36}Cl (Bq/g)	Réf sous écht.	^{36}Cl (Bq/g)	Réf sous écht.	^{36}Cl (Bq/g)	Réf sous écht.	^{36}Cl (Bq/g)
Milieu	G2-27-6	**189±30**	G2-32-5	**111±34**	G2-42-5	**120±14**	G2-46-4	138±18
Milieu	G2-22-7	**132±16**	G2-32-6	**126±16**	G2-42-6	**154±20**	G2-46-5	164±20

A partir de l'ensemble de ces valeurs, les moyennes suivantes sont calculées pour G2 sont données dans le tableau 12.

Tableau 12 : Activité moyenne en ^{36}Cl en Bq/g du carottage vertical de G2
Valeurs rendues avec un intervalle de confiance de 95% (k=2)

^{36}Cl (Bq/g)	**Modérateur**	**Réflecteur**
Type de Coke	**Spécial**	**Lockport**
Nb val	31	6
Moyenne	**281±414**	**91±132**
Valeur médiane	**216**	**111**
Valeurs min	111±34	7±1
Valeurs max	1316±150	164±20

Pour le modérateur, la distribution de l'activité en chlore 36 est illustrée sur la Figure 11 suivante.

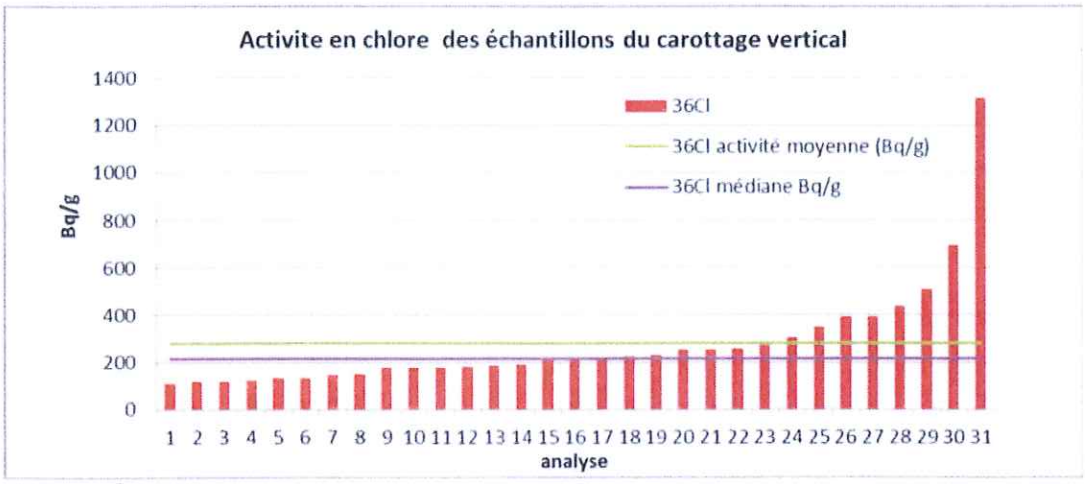


Figure 11 : Activité en 36Cl en Bq/g des échantillons des graphites de G2 – carottage vertical

Ces nouvelles mesures montrent également l'hétérogénéité de la répartition du chlore 36 entre différentes lamelles découpées dans une même carotte (même température de fonctionnement, même flux neutronique). Cette hétérogénéité de la dispersion des activités en chlore 36 observée à l'échelle d'une même carotte peut être attribuée à la forte hétérogénéité de l'impureté chlore et relevant d'une « répartition stochastique ».

Pour affiner le calcul dans un même échantillon, on peut mettre à profit le nombre important de mesures réalisées sur chaque sous- échantillon pour confirmer l'activité moyenne de chaque carotte.

Ainsi, en pondérant les valeurs mesurées sur chaque prélèvement par la taille du prélèvement (masse de l'échantillon analysé) on peut corriger en partie l'effet de répartition. Cette exploitation des mesures conduit aux résultats en Bq/g qui sont comparés à la moyenne des activités mesurées et aux valeurs déterminées sur les poudres moyennes de découpe (Tableau 13)

Tableau 13: Activité moyenne en ^{36}Cl en Bq/g des échantillons G2 27-32-36-42-46
Base du calcul : masse des sous-échantillons dont sont issus les sous aliquotes pour mesure - Valeurs rendues avec un intervalle de confiance de 95% (k=2)

G2	^{36}Cl activité moyenne (hors poudre moyenne)	^{36}Cl moyen pondéré (hors poudre moyenne)	^{36}Cl issus des poudres de découpes
27	195±90	184±26	180±24
32	155±100	131±29	149±22
36	320±210	334±114	n.a.
42	480±1050	230±27	225±50
46	88±145	119±16	108±19

Avec cette approche de calcul de l'activité moyenne pondérée par le volume des sous échantillons, on constate que l'activé calculée est très proche de celle déterminée expérimentalement sur la poudre moyenne de découpe des échantillons et de celle déterminée par la moyenne des valeurs. Elle permet toutefois de minimiser les incertitudes associées aux résultats. Cette approche permet donc de tenir compte de l'hétérogénéité de la répartition du chlore 36 dans les échantillons. Sur la base des valeurs ainsi calculées **l'activité moyenne est de 220±183 Bq/g en chlore 36 pour les échantillons issus du modérateur et de 119±16 Bq/g pour les graphites du réflecteur.**

- L'ensemble de ces nouvelles analyses pour les échantillons du modérateur de G2 montrent donc une baisse de l'activité moyenne (facteur 2).
- Pour le réflecteur, une différence d'activité est également constatée. La baisse d'activité entre les analyses avant 1990 et après est de l'ordre d'un facteur 4.

A partir de ces données d'activité, l'inventaire en 36Cl du réacteur G2 est donné (tableau 14)

Tableau 14 : inventaire en ^{36}Cl du réacteur G2

	Modérateur	Réflecteur
Masses	742 tonnes	560 tonnes (mur compris, 95 tonnes)
^{36}Cl	0.16324 TBq	0.06664 TBq
somme	0.22988 TBq	

8.2 Autres réacteurs CEA : G1 et G3

Pour les autres réacteurs CEA, G1 ou G3, les activités en chlore 36 sur des échantillons provenant des ces deux réacteurs n'ont été mesuré qu'après 2007 et avec la méthodologie la plus récente.

Les premiers inventaires (<2007) n'étaient pas basés sur des mesures sur échantillons mais étaient effectués soit uniquement sur des estimateurs ou soit sur l'extrapolation des mesures des échantillons du réacteur G2 aux réacteurs G3 et G1.

Les données de base utilisées pour l'inventaire actuel de G3 correspondent à des analyses effectuées entre février 2008 et février 2009. Elles sont données dans le tableau 15.

Tableau 15 : Activités moyenne, minimale et maximale en ^{36}Cl pour le réacteur G3

^{36}Cl (Bq/g)	Empilement
Nb val	13
Moyenne	480.02
Ecartype	300.2
Min	41.1
Max	1532

Ces données permettent de calculer un inventaire (Tableau 16)

Tableau 16 : inventaire en ^{36}Cl du réacteur G3

	Empilement G3
Masses	1302 tonnes
^{36}Cl	0.62496 TBq

Cet inventaire est calculé sans prendre en compte la distinction entre les parties modérateur et réflecteur et en appliquant la valeur moyenne à l'ensemble de l'empilement graphite.

Pour le réacteur G1 les analyses ont été effectuées entre 2008 et 2009. Elles permettent de calculer une valeur moyenne (tableau 17).

Tableau 17 : Activités moyenne, minimale et maximale en 36Cl pour le réacteur G1

^{36}Cl (Bq/g)	Empilement
Nb val	14
Moyenne	9.45
Ecartype	8.66
Min	0.6
Max	51

A partir de données présentées dans le tableau 17, l'inventaire en ^{36}Cl du réacteur G1 peut être calculé. (tableau 18).

Tableau 18 : inventaire en ^{36}Cl du réacteur G1

	Empilement G1
Masses	1200 tonnes
^{36}Cl	0.01134 TBq

8.3 Historique des valeurs sur les inventaires déclarés par le CEA sur les empilements en ^{36}Cl

Les améliorations sur les techniques de mesures, l'analyse d'un plus grand nombre d'échantillons sur les différents réacteurs a permis de faire évoluer l'inventaire en ^{36}Cl (tableau 19).

Tableau 19 : Evolution des inventaires en ^{36}Cl des 3 réacteurs CEA depuis 2007

< 2007	2009	Actuel
5.1	1.59	0.866

9 IMPACT SUR LES INVENTAIRES DE RESPONSABILITE EDF

Ce chapitre s'attache à décrire les mesures effectuées sur les chemises EDF ou similaires dans différentes conditions de refroidissement (délai irradiation – mesure) et à en tirer les enseignements en matière d'inventaire de chlore 36 des silos de SLA en expliquant pourquoi cela n'impacte pas les empilements EDF.

9.1 Mesures effectuées sur les chemises EDF ou similaires

Les graphites des chemises (hors selle en graphite) utilisées dans les réacteurs de SLA1, SLA2, VANDELLOS et BUG1 ont été fabriqués pendant la même période, par les mêmes fabricants (Pechiney/Savoie Acheson) et à partir d'un même coke « LIMA » doublement imprégné.

Les caractéristiques du graphite des chemises sont identiques entre les réacteurs et les conditions d'utilisation dans les réacteurs sont proches (température, flux, irradiation de rejet ...), on peut donc estimer que les moyennes des activités mesurées en chlore 36 produit doivent être proches.

9.1.1 Mesures SLA

Des mesures de l'activité en chlore 36 de chemises de SLA ont été réalisées lors de la campagne de prélèvement de 1990 et en soutien à des essais de comportement en 1997. Les résultats des analyses en chlore 36 de 1990 et 1997 sont présentés dans les tableaux suivants :

Tableau 20. Activité en ^{36}Cl en Bq/g des échantillons de chemises de SLA1 - *Mesures de 1990*

Référence échantillon SLA1	^{36}Cl (Bq/g)
A–SLA1-F11M17-C13-7	1820±890
B–SLA1-F11M17-C13-13	1220±370
C-SLA1-F09-M07-C06-13	4280±3000
D–SLA1-F11M17-C13-8	650±230
E–SLA1-F09-M07-C06-8	1970±620
Moyenne	**1990±3120**

La seconde campagne de mesure réalisée lors des études de lixiviation, avec le protocole analytique toujours en utilisation aujourd'hui donne les résultats suivants :

Tableau 21. Echantillons de chemises de SLA2 - *Campagne de mesure de 1997 (à 10% près)*

Référence échantillon SLA2	^{36}Cl (Bq/g)
HE01CA01-SLA2-F1M11-C01-1	76
HE01CA07-SLA2-F1M11-C01-7	483
HE01CA24-SLA2-F8M8-C29-7	70
Moyenne	**210**

D'après les données disponibles, les chemises dont sont issues les échantillons n'ont pas les mêmes durées d'irradiation. Toutefois, la différence d'activité moyenne entre les deux séries de mesures semble importante (moyenne 2000 Bq/g contre 200 Bq/g) et n'est probablement pas expliquée par la différence de flux ou de durée d'irradiation. On constate également que les valeurs d'activité sur les chemises de SLA1 mesurées en 1990 sont particulièrement élevées.

La contamination par des radionucléides à vie courte et la séparation insuffisante peuvent être à l'origine de cette surestimation de l'activité mesurée en chlore 36 en 1990.

9.1.2 Mesures VANDELLOS (similaire à SLA)

Dans le cas du réacteur de VANDELLOS, de conception similaire à celui de SLA, la moyenne est disponible sur plus d'échantillons. Le tableau suivant présente les résultats des mesures en chlore 36 effectuées en 1997 sur des échantillons de poussière de graphite récupérée lors des opérations de reprise des chemises des silos semblables aux silos de SLA. Il s'agit de moins de 1,400 kg à des fins d'analyse radiochimique effectuées par le CEA pour le compte de ENRESA.

Lors de l'opération de broyage des chemises, des poussières ont été récupérées sur les filtres pour constituer des échantillons représentant le lot de broyage. A raison d'un échantillon tous les 10 conteneurs, 25 échantillons ont été prélevés. Les résultats obtenus sur 13 échantillons sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 22. Activité en 36Cl en Bq/g des prélèvements de VANDELLOS - Campagne de 1997

Moyenne de deux prise d'essais a minima incertitude +/-10%

Echantillons	Masse prélèvement (g)	36Cl (Bq/g)
S-005	192	19±2
S-034	269	13±2
S-048	228	37±4
V-076	279	24±3
V-079	22	72±7
V-082	227	33±3
S-042	15,7	47±5
S-058	19,4	38±4
V-018	26,2	32±3
V-022	14,6	38±4
V-036	17,6	30±3
V-065	25,5	49±5
M-015	18,4	28±3
Moyenne		35±30

On obtient sur la base de 13 mesures, une activité moyenne de 35 Bq/g, cette valeur est inférieur à celle constatée sur les échantillons de chemises de SLA analysés en 1997. Compte tenu de la forte variabilité du matériau, ces résultats ne sont pas incompatibles avec les mesures SLA de 1997 mais largement incompatibles avec les mesures SLA de 1990.

9.1.3 Mesures BUG1

Les valeurs mesurées en 1990 sur trois échantillons avec la méthodologie de 1990 sont les suivantes :

Tableau 23. Echantillons de chemises de BUG1 - campagne de mesure de 1990

Référence échantillon BUG1	Irradiation EC	^{36}Cl (Bq/g)
A-C6G0-7	4895 MWj/t	1200±200
B-C5H9-6	5828 MWj/t	1200±200
C-C5H9-3	5235 MWj/t	930±150
Moyenne		**1100±362**

Ces mesures ont été effectuées entre le 28/08/90 et le 28/09/90 soit environ 3 mois après le déchargement des chemises du réacteur. Les mesures réalisées par spectrométrie gamma indiquent également une activité élevée en radionucléides à vie courte. Ces mesures ont été réalisées peu de temps après le déchargement des chemises du réacteur.

Le 06 janvier 1993, deux nouvelles chemises ont été extraites du réacteur de BUG1. Des mesures sur des sous-échantillons prélevés dans ces chemises ont été réalisées (6 sous échantillons par chemise). Les mesures en chlore 36 datent du 29/09/93 soit environ 9 mois après la date de déchargement.

Tableau 24. Chemises de BUG1 deuxième campagne de mesure de 1993 - ^{36}Cl (Bq/g) *à +/- 10%*

Canal B2K0, chargement 05/01/89, déchargement 06/01/93 et 5550 MWj/t d'irradiation

Vertical	Interne/Externe	Position 7	Position 6
Bas	Interne	171	305
Milieu	Interne	136	179
Haut	Interne	293	249
Bas	Externe	209	385
Milieu	Externe	240	440
Haut	Externe	645	630

Des contre-analyses ont été réalisées sur certains de ces sous échantillons de chemises de BUG1 conservés par le laboratoire d'analyse pendant 12 ans (valeurs moyennes issues à minima de deux prises d'essais rendues avec un intervalle de confiance de 95% (k=2))

Tableau 25. Chemises de BUG1 - mesures de 2005 et de 1993

Référence des échantillons	Mesure de 2005	Mesure de 1993
Canal B2K0 – E6- prélèvement haut - Face externe	21±3	*630*±63
Canal B2K0 – E6- prélèvement milieu - Face externe	21±3	*440*±44
Canal B2K0 – D7- prélèvement haut - Face externe	19±3	*645*±65
Moyenne	**20±4**	***570*±236**

9.2 ENSEIGNEMENTS TIRES DES CHEMISES EDF OU SIMILAIRES

9.2.1 Chemises de SLA ou de VANDELLOS

Le délai entre la fin d'irradiation et la mesure est de quelques mois pour les chemises de SLA1 et d'environ 5 ans pour les chemises de SLA2, ce qui explique pour SLA1 que tous les interférents n'avaient pas disparu.

Sur la base des mesures sur échantillons de SLA et des mesures sur les échantillons de graphite issus des opérations de reprise des silos des chemises de VANDELLOS (réacteur très proche de SLA), on peut estimer que la teneur moyenne en chlore 36 des chemises est plus faible, compris entre une dizaine et une centaine de Bq/g, correspondant à une baisse d'activité d'un facteur 20 à 30.

9.2.2 Chemises de BUG1

De nouvelles mesures montrent que l'activité mesurée en ^{36}Cl est inférieure d'un facteur 20 à 30.

Pour BUG1 également, la contamination par des radionucléides de la solution de chlore 36 et l'insuffisance de sélectivité de la séparation a pu amener à surestimer les activités mesurées en 1993.

Cette correction peut être apportée également à l'inventaire radiologique des chemises de BUG1 stockées au CSA. En considérant une baisse d'un facteur 20 à 30 du ^{36}Cl des chemises de BUG1, le CSA qui dispose d'une autorisation de **400 GBq** en ^{36}Cl retrouve alors une marge notable d'acceptation en ^{36}Cl.

9.2.3 Conclusions sur les chemises et sur les empilements EDF

Les valeurs issues de la méthode actuellement en vigueur confirment bien l'ordre de grandeur des mesures effectuées sur les chemises des réacteurs de SLA1, SLA2, VANDELLOS et BUG1, lesquelles ont été fabriquées à partir du même coke LIMA doublement imprégné et par les mêmes fournisseurs.

De leur coté, les échantillons issus des graphites d'empilement des réacteurs d'EDF ont tous été analysés après 1997. Les valeurs obtenues permettent donc d'appliquer en l'état la démarcher d'assimilation développée par EDF CIDEN et décrite ci-dessus. La cohérence des résultats obtenus sur le chlore explicatif respectivement de 81 ppb et 83 ppb à partir des mesures et des calculs d'activation respectivement des empilements BUG1 et SLA2 correspond au même coke LIMA d'origine (alors que les empilements SLA1 et CHA3 sont issus de cokes Lockport). Cette redécouverte que les graphites de BUG1 et SLA2 avaient le même coke d'origine en n'exploitant que les populations de mesures et les flux neutroniques confirme la qualité des mesures et des flux pour ces deux empilements et confirme l'inventaire des empilements qui a été obtenu par assimilation.

9.3 REEVALUATION DE L'INVENTAIRE ^{36}Cl DU GRAPHITE EDF

9.3.1 Correction des mesures des chemises de SLA1

Tableau 26. Correction des chemises de SLA1

Correction du biais par division par :	1	**20**	30
A–SLA1-F11M17-C13-7	1820	**91**	60.67
B–SLA1-F11M17-C13-13	1220	**61**	40.67
C-SLA1-F09-M07-C06-13	4280	**214**	142.67
D–SLA1-F11M17-C13-8	650	**32.5**	21.67
E–SLA1-F09-M07-C06-8	1970	**98.5**	65.67
HE01CA01-SLA2-F1M11-C01-1	**76**		
HE01CA07-SLA2-F1M11-C01-7	**483**		
HE01CA24-SLA2-F8M8-C29-7	**70**		

9.3.2 Application de la proportionnalité aux moyennes des mesures

Tableau 27. Décompte EDF

Correction du biais par division par :	1	**20**	30
EDF Silos SLA (TBq)	5.000	**0.533**	0.454
EDF Empilements (TBq)	0.306	**0.306**	0.306
EDF Total (TBq)	5.3	**0.84**	0.76

10 INVENTAIRE GLOBAL CEA+EDF

CEA : Pour G1, à partir des nouvelles mesures effectuées sur des échantillons de ce réacteur on passe de 1,56 TBq à 0,0114 TB. De la même façon pour G2/G3, on passe de 1,59 TBq à 0,855 TBq. Dans l'attente d'une nouvelle campagne de mesure, pour l'ensemble de 3 réacteurs, l'inventaire CEA passe désormais de 3,16 TBq à 0,874 TBq.

EDF : Pour rester enveloppe (correction d'un facteur 20 sur les mesures des chemises de SLA1) et dans l'attente d'une nouvelle campagne de mesure de chemises à extraire de la MEC de SLA, l'inventaire EDF passe désormais de 5,3 TBq à 0,84 TBq.

Tableau 28. Mesures en ^{36}Cl des chemises d'EDF déterminées en 1990 et 1997

Chemise	Chlore 36 (Bq/g)	Date de mesure
SLA1	1.82E+03	1990
SLA1	1.22E+03	
SLA1	4.28E+03	
SLA1	6.50E+02	
SLA1	1.97E+03	
SLA2	7.56E+01	1997
SLA2	4.83E+02	
SLA2	6.98E+01	

Tableau 29. Inventaires en ^{36}Cl des empilements du CEA déterminés en 1990 et après 2008

Empilements	TBq de Cl-36	Date d'inventaire
G1	1.56	<1990
G1	0.0114	>2008
G2/G3	1.59	<1990
G2	0.2299	>2008
G3	0.6249	>2008
Somme G2/G3	0.8548	>2008

11 SYNTHESE ET PERSPECTIVES

Les prélèvements de chemises entreposées à la « MEC » de SLA et leur analyse permettront de quantifier plus précisément l'erreur imputable aux toutes premières mesures du ^{36}Cl effectuées en 1990.

Comme les résultats d'analyse de ces chemises ne seront disponibles qu'après 2015 (2019 ?), CEA et EDF ont déployé un argumentaire commun pour proposer la meilleure interprétation possible des mesures effectuées tant sur le graphite CEA que sur le graphite EDF et les valeurs d'inventaire radiologique à prendre en compte dans les études actuelles du site de stockage FAVL de subsurface. Ce sont ces données de base qui devront être prises en compte dans le cadre des études menées par l'Andra, devant conduire d'ici juin au rapport d'orientation dû au titre du PNGMDR 2013-2015.

Sur la base des observations et raisonnements développés dans la note, EDF et CEA proposent donc, en attendant les mesures complémentaires qui seront réalisées, de prendre en compte pour les calculs de sûreté l'inventaire conservatif en Chlore 36 reporté dans le tableau ci-après.

Tableau 30. Récapitulatif des données d'inventaire avant la présente étude et de l'inventaire radiologique corrigé.

TBq de ^{36}Cl	Avant	Après
EDF EMPILEMENTS	0.306	**0.306**
EDF SILOS SLA	5.00	**0.53**
CEA G1	1.56	**1.13E-02**
CEA G2	0.795	**0.230**
CEA G3	0.795	**0.625**
CEA Chem CHA2-3	8.4E-03	**8.4E-03**
Somme EDF	5.31	**0.84**
Somme CEA	3.16	**0.874**
Total	8.46	**1.71**