

ETAT DES ETUDES DE LA LIXIVIATION
DES VERRES EN FRANCE

F. LAUDE

DEPARTEMENT DE RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT DECHETS
SERVICE DES DECHETS DE HAUTE ACTIVITE

K.W.U. conference
Karlstein (Germany, FR)
CEA-CONF--7112

3 Nov 1983

I. INTRODUCTION

Pourquoi étudier la lixiviation des verres ?

Le verre est le matériau retenu en France pour le confinement de l'activité des solutions de produits de fission, et un procédé de vitrification continue a été mis au point avec l'A.V.M qui est le premier atelier industriel.

Le choix du verre de composition générale borosilicatée se justifie par les propriétés suivantes : c'est un matériau homogène, non poreux, incorporant la plupart des oxydes de produits de fission dans une proportion appréciable.

Il est altérable uniquement par sa surface.

Comme le verre constitue la première barrière de confinement de la radioactivité, il est nécessaire de connaître son comportement à long terme. Réf (1) et (2).

Rappelons à ce sujet l'importance relative du temps. A son élaboration, l'activité spécifique du verre est de l'ordre de $5\ 000\ \text{Ci.l}^{-1}$. Après 1000 ans cette activité n'est plus qu'environ $1\ \text{Ci.l}^{-1}$ due essentiellement aux émetteurs α .

Après 300 000 ans et pendant plusieurs dizaines de millions d'années, l'activité totale, essentiellement celle du $^{237}\text{Neptunium}$, ne décroît pratiquement plus est resté de l'ordre de $5 \cdot 10^{-2}\ \text{Ci.l}^{-1}$ (cette activité est comparable à celle de minerais d'uranium du type Pechblende).

Au cours des différents entreposages et stockages, l'attaque par l'eau constitue le risque principal.

Les études de la stabilité des verres sous l'action de la lixiviation portent sur deux types de propriétés intrinsèques au matériau.

- La durabilité chimique : permettant d'apprécier l'altérabilité propre de la matière.
- le pouvoir de confinement de la radioactivité pour les différents radionuclides, produits de fission et surtout actinides.

Les méthodes de lixiviation seront appropriées en conséquence. D'une façon générale, pour la durabilité, les tests de lixiviation sont réalisés en appareils du type SOXHLET, et les taux d'altérabilité sont mesurés par les pertes de masse.

Le pouvoir de confinement est mesuré par les taux de pertes d'activité dans l'eau, dits "taux de lixiviation".

Pratiquement les tests de lixiviation seront utilisés pour les objectifs principaux :

- . la sélection des compositions de verre (taux de lixiviation).
- . l'étude du mécanisme de la lixiviation (la couche hydrolysée, influence de la température, pression, pH etc...)
- . le comportement à long terme (verres dopés en émetteurs α)
- . la simulation de l'environnement des stockages géologiques.

II. LES METHODES DE LIXIVIATION

Que l'on emploie la méthode "Soxhlet" ou pas, il y a deux modes de lixiviation :

1/ la lixiviation statique :

L'échantillon de verre reste en permanence immergé dans l'eau qui ne circule pas. On peut soit renouveler l'eau périodiquement pour les comptages et analyses soit laisser chaque échantillon dans le lixiviant dans un temps différent. Ce mode tiendra compte de l'influence de l'évolution chimique du lixiviant sur le comportement du verre. Il est assez représentatif du stockage géologique, où la circulation des eaux est excessivement faible. (dans le granit le débit moyen est $2 \text{ l/m}^2/\text{an}$)

2/ la lixiviation dynamique :

L'eau circule au contact du verre, soit par écoulement continu par un trop plein, soit par arrosage discontinu, dans ce cas le verre est périodiquement mis à sec. Par cette méthode où le verre est lavé en permanence, on s'affranchit de l'effet d'accumulation des ions en surface. L'eau peut être renouvelée quotidiennement ou à des périodes plus espacées. Ce mode de lixiviation bien défini est utilisé pour mesurer le taux de lixiviation des verres actifs.

III. POINT SUR LES DIFFERENTES METHODES DE LIXIVIATION

Les différentes méthodes utilisées en France pour la lixiviation des verres sont rassemblées dans les Tableaux I, II, et III donnant leur mode, leurs caractéristiques et leurs objectifs et peuvent être classées comme suit :

1/ pouvoir de confinement (VULCAIN)

Ce test est réalisé dans la chaîne blindée VULCAIN. Chaque échantillon de verre de forme cylindrique et d'un volume environ 0.6 l est préparé selon la méthode pot, avec une véritable solution de produits de fission.

Chaque pastille de verre est placée dans un pot muni d'un couvercle non étanche, le tout étant surmonté d'un ballon tampon relié à une installation de vide. Une canalisation relie le bas du pot à un point haut du ballon tampon tandis qu'une seconde canalisation munie d'un clapet relie le couvercle du pot au bas du ballon tampon. Lorsque le vide est appliqué au ballon tampon, le clapet se ferme et la solution présente dans le pot est aspirée vers le ballon.

Le vide est établi de manière périodique de telle sorte que l'on a le cycle suivant :

- pendant 30 secondes, l'eau reste immobile dans le pot,
- pendant 30 secondes, l'eau monte dans le ballon tampon,
- pendant 30 secondes, l'eau descend du ballon tampon vers le pot de lixiviation.

Le cycle de 1 mn 30 sec n'est interrompu que pour les renouvellements d'eau nécessaires pour réaliser une mesure de l'activité lixiviée. ces renouvellements sont effectués toutes les 24 heures.

Pour les seuls produits de fission les activités introduites des pastilles sont comprises entre 400 et 1000 Ci.

Le pouvoir de confinement pour des verres voisins de ceux qui seront utilisés à La Hague s'avère satisfaisant puisqu'après une lixiviation de 60 jours les taux de lixiviation obtenus sont :

- . quelques unités 10^{-7} g.cm⁻².j⁻¹ pour Sb, Cs, Ru
- . en dessous de 10^{-7} " pour Sr, Co, B
- . en dessous de 10^{-6} " pour les terres rares.

Pour les verres dopés avec des émetteurs α , des lixiviation à longue durée (jusqu'à 2 ans) n'indiquent aucune modification importante du pouvoir de confinement de α (taux de lixiviation g.cm⁻².j⁻¹) pour des doses cumulées dans le verre de $3 \cdot 10^{16}$ α .g⁻¹ représentant environ 10 000 ans d'un verre LWR réel.

Dans la même cellule de VULCAIN avec les mêmes échantillons, dans des pots en lixiviation statique a été étudiée l'influence de la pression et de la température sur les taux de lixiviation.

D'une façon générale jusqu'à 200 bars, la pression n'a pas d'influence sur les taux de lixiviation.

Pour les produits de fission, le taux de lixiviation augmente fortement avec la température, par exemple on constate :

- . entre 25°C et 70°C un facteur d'augmentation de 10
- . entre 25°C et 100°C " 30
- . entre 25°C et 150°C " 180

Pour les actinides les augmentations sont moins nettes, en effet, à 70°C les taux de lixiviation de verre dopé au ²³⁸Pu, ²⁴¹Am et ²⁴⁴Cm ont été trouvés inchangés. Cela est du sans doute à la cinétique d'hydrolyse de ces oxydes et de leur faible solubilité à l'état hydraté.

2' Altérabilité (SOXHLET)

Cette caractéristique du verre au contact de l'eau à 100°C est déterminée dans des appareils du type SOXHLET en acier inoxydable avec des échantillons de verre inactif.

L'équipement de laboratoire est constitué d'un ballon surmonté d'un réfrigérant. Le reflux est total et le condensat s'écoule sur l'échantillon.

Les mesures sont effectuées selon le mode dynamique et statique.

. test dynamique

Une pastille de verre d'un diamètre de 30 mm environ et de 5 mm d'épaisseur est placée dans une nacelle, elle-même située sous le reflux de l'appareillage Soxhlet. Le montage est conçu de manière à ce que le condensat circule sur la pastille de verre et que l'excès d'eau de la nacelle retombe dans le ballon. Cette circulation de l'eau permet également d'éliminer toute particule de verre qui en se détachant de l'échantillon pourrait avoir tendance à se déposer dans le fond de la nacelle. Aucune mise à sec de l'échantillon ne peut se produire.

Une mesure des ions en solution est effectuée après 3 jours d'essai puis selon une périodicité de 7 jours. La prise d'échantillons nécessaire pour les analyses est remplacée par un équivalent volume d'eau déminéralisée.

. test statique

L'appareillage est identique au précédent hormis la nacelle qui est remplacée par un fil en acier inoxydable au bout duquel est suspendu l'échantillon. La pastille de verre est donc en immersion dans les 300 ml d'eau contenue dans le ballon.

Ce test est utilisé pour les études d'orientations.

Les taux d'altérabilité s'expriment en pertes de masse relative par cm² et par jour.

Les taux d'altérabilité obtenus en statique sont inférieurs d'un facteur 3 à 5. L'attaque du verre n'est pas de nature congruente c'est à dire que chaque oxyde réagit selon sa propre spécificité et que certains éléments tels que les terres rares, les actinides, le zirconium, le fer et à un degré moindre, l'aluminium restent préférentiellement dans la couche d'interface.

En statique le pH de l'eau de lixiviation se stabilise après quelques jours à une valeur de 9,6 ceci serait dû à des effets tampon du bore.

3/ Etude de la couche hydrolysée

Ces expériences sont faites dans des conditions voisines du "Materials characterization center". La lixiviation du type statique est réalisée avec de petits échantillons de verre de section carrée (25 x 25 mm) et d'épaisseur 7 mm immergés dans de l'eau distillée dans des petits conteneurs en téflon.

Ces boîtiers sont placés dans des étuves en général thermostatée à 90°C. Chaque échantillon d'un même verre (du type LWR) séjourne un temps déterminé dans l'étuve par exemple 1, 3, 7, 14, 28 jours 2, 6, 9, 12 mois.

Ces tests de lixiviation statique à long terme sont orientés sur l'étude de la couche hydrolysée, de l'influence du pH, ou de l'apport de différents produits de corrosion ou de remplissage dans l'eau.

4/ test de sensibilité aux paramètres du stockage géologique

L'objectif de ce test est d'étudier l'influence de différents paramètres liés au stockage géologique : tels que débit, nature du lixiviant, température de pression.

Les échantillons de verre sont placés sur une grille au sommet d'un tube inox dans lequel est rempli le mélange des matériaux reconstituant l'environnement : sable, granit, produits de corrosion, alumine, illite, bentonite etc...

Les mesures d'altérabilité seront réalisées soit en statique avec des temps de séjour de 7, 28 jours 3, 6 mois.

Une mesure sera faite en dynamique avec un débit de lixiviant de 200 l/m²/an. Les conditions de référence sont :

- . température : 90°C
- . pression 100 bars

Une excursion sera faite à 150°C et 150 bars.

Pour l'instant cette étude est en cours sur verres inactifs.

5/ Maquette de stockage géologique sur petit blocs

On reconstitue dans de petites enceintes maintenues en température et en pression les conditions de lixiviation statique avec de l'eau granitique en équilibre avec un milieu géologique reconstitué (les mêmes que ceux des essais précédents fig 1).

Les échantillons (Ø 70 mm, H 80 mm) entourés des matériaux d'environnement sont placés dans une première enceinte. Dans une deuxième enceinte identique et située en dessous, l'eau granitique séjourne 1 mois avant d'être introduite dans l'enceinte de lixiviation.

Les conditions normales du test sont : pression 100 bars, température 100°C. Les prises d'échantillon de l'eau se font tous les 2 mois. Actuellement 6 appareillages identiques sont en fonctionnement avec du verre inactif.

Il est prévu d'installer 4 appareils identiques en cellules actives pour des essais avec du verre contenant du ²³⁸Pu, ²⁴¹Am et ²³⁷Np.

6/ Lixiviation de blocs industriels

L'objectif de ce test est d'étudier l'altérabilité du verre sur des blocs de verre de taille industrielle et ayant subi le scénario de refroidissement le plus fracturant c'est à dire celui correspondant à la période "hors stockage" quand le conteneur est encore en cellule après la coulée.

Dans ces conditions, l'augmentation relative de surface est voisine de 10.

Les blocs de verre de géométrie initiale (\emptyset 300/350 mm, h 500 mm) sont lixiviés dans un appareillage en inox du type SOXHLET selon le mode dynamique ou statique. Pour le test dynamique, le verre reste constamment immergé par l'eau qui s'écoule en continu par un trop plein.

La grande quantité d'eau mise en jeu permet des tests de très longue durée. Il suffit de remplacer le volume d'eau prélevé pour les échantillons.

Cet appareil a déjà permis de réaliser des tests d'une durée de 100 Jours en dynamique et en statique sur un bloc de verre de type LWR inactif.

Les résultats sont représentés par les courbes donnant l'évolution de la fraction cumulée de perte de masse pour les principaux éléments tels que Si, Na, Li, B, Al et Mo.

Ces résultats confirment la non congruence des taux de lixiviation. Le molybdène, le bore, le lithium et le sodium s'échappent relativement plus que le silicium et l'aluminium.

D'une façon générale les taux d'altérabilité trouvés sont de l'ordre de 10^{-4} g.cm².j⁻¹ et surtout en statique, il y a une bonne corrélation avec les tests "Soxhlet" du laboratoire.

En comparaison avec la perte du silicium en lixiviation statique celle des éléments suivants sont :

. cérium	1000 fois moins
. Lanthane	130 "
. strontium	30 "
. fer	30 "

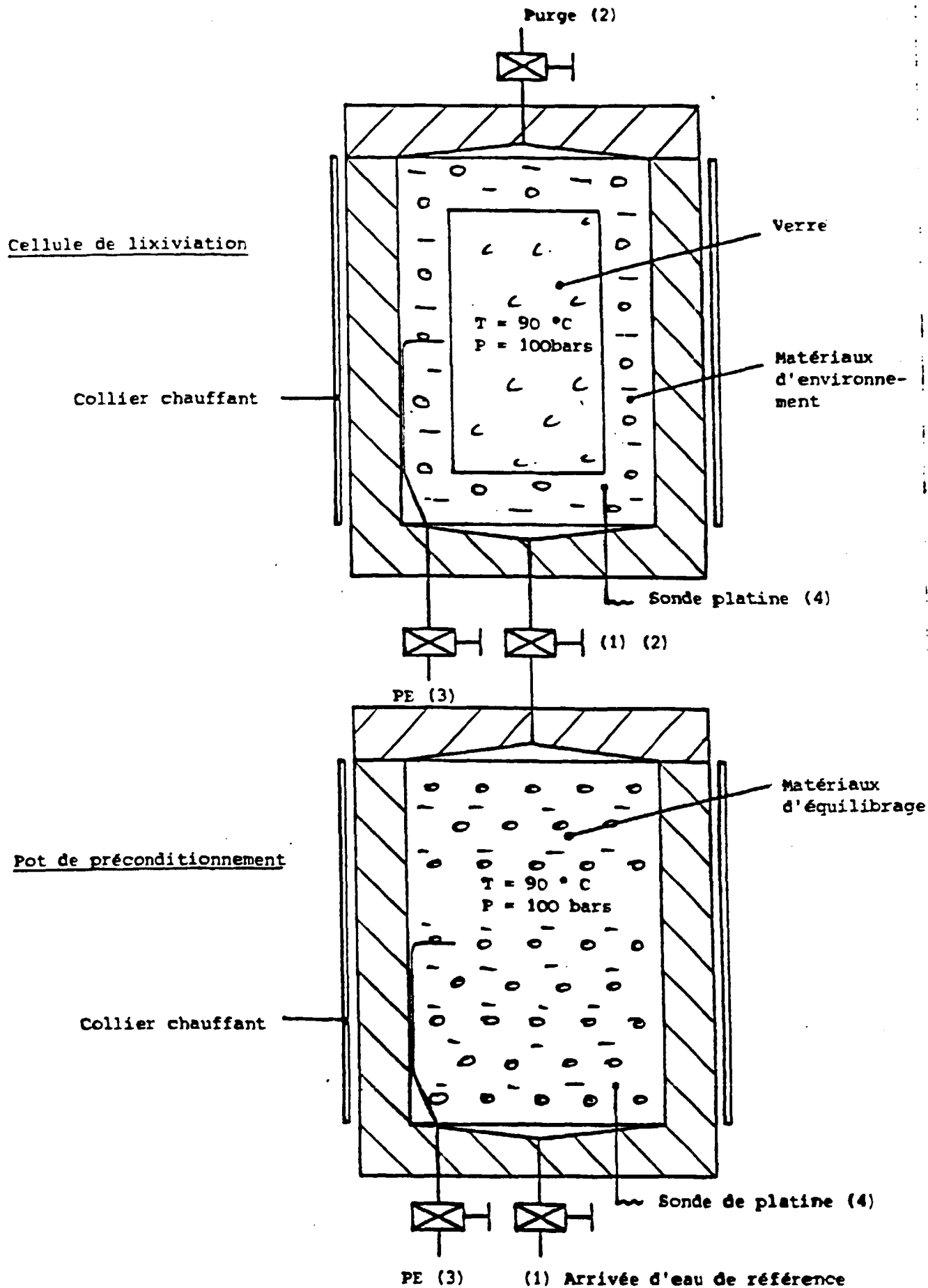
Les courbes d'évolution du pH de l'eau (fig 2) indiquent un équilibre voisin de 10,4 en dynamique et de 9,6 en statique.

Actuellement est démarrée, une lixiviation en statique pour une durée d'un an d'un bloc de verre pesant 95 kg.

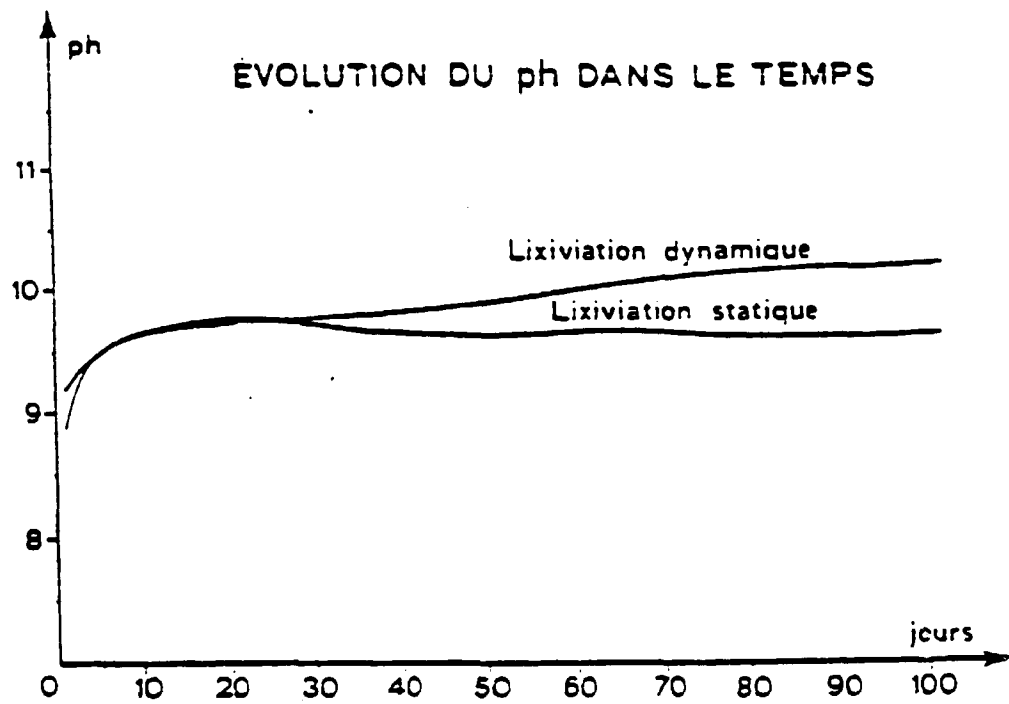
BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. BONNIAUD
"Point actuel sur la vitrification de produits de fission"
Conférence présentée à la Société Française d'Energie Nucléaire.
Paris le 13 MAI 1962

- (2) N. JACQUET-FRANCILLON
"Utilisation du verre comme matériau de confinement des solutions
de produits de fission"
Cours INSTN Saclay 10 MARS 1963



**FIGURE 1 POTS DE CONDITIONNEMENT ET DE LIXIVIATION
DES T.A.V**



LIXIVIATION STATIQUE - VERRE SON 67.16.16.L1.C1.A1 (VERRE 90 kg)

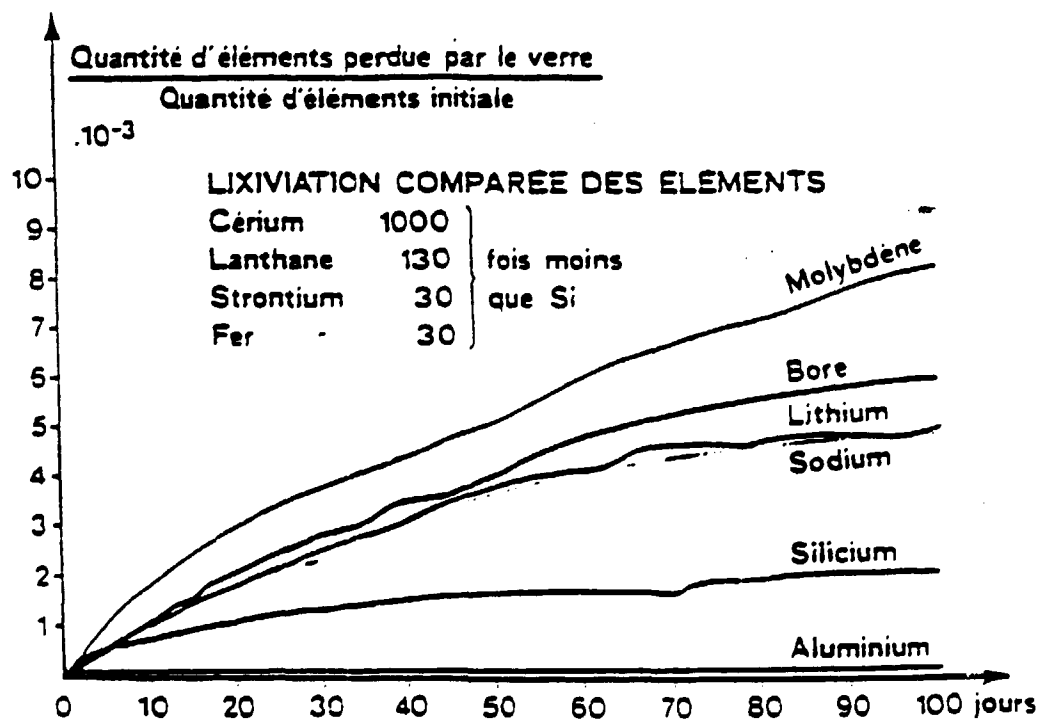


FIGURE 2
LIXIVIATION D'UN BLOC TECHNOLOGIQUE
A 100°C

Appellation du test	Mode	Activité	Caractéristiques principales	Objectifs
VULCAIN	Dynamique (avec mise à sec périodique et cycle 1'30'') Renouveau journalier de l'eau	Actif	Echantillons cylindriques de volume $\approx 0,8$ l lixiviant, eau du robinet : 700 ml. Température ambiante. Activité. P.F. - < 1000 Ci - Activité α	<u>Mesure du pouvoir de confinement</u> Courbes d'évolution des taux de lixiviation journaliers
VULCAIN	Statique (renouveau de l'eau hebdomadaire)	Actif	Echantillons cylindriques. Volume $\approx 0,8$ l. A température ambiante Pression de 1 à 200 bars. A pression d'équilibre < 10 bars de 20° à 150°c	<u>Mesure du pouvoir de confinement.</u> Influence de la température et de la pression sur le taux de lixiviation
SOXLHET (Laboratoire)	Dynamique	Inactif	Pastille de verre $\emptyset = 30$ mm épaisseur = 5 mm - Surface brute de tronçonnage immergée dans nacelle par eau refluant du condenseur à 100°C. Pour la caractérisation de l'altérabilité 5 mesures : 1, 3, 7, 14 28 jours (avec 5 échantillons)	Par mesure du taux d'altérabilité

TABLEAU N° 1 - METHODES DE LIXIVIATION UTILISEES

Appellation du test	Mode	Activité	Caractéristiques	Objectifs
SOXHLET (Laboratoire)	Statique	Inactif	Pastilles diverses - Ø 0,30 mm Ep. 5 mm. Surface brûlée de Echantillon suspendu et immergé dans les 300 ml à 100 C. Test standard (comme pour le dynamique) 5 mesures : 1, 3, 7, 14 et 28 j	Par usure du taux d'altérabilité
Etude couche (type MCC1)	Statique	Inactif Actif en prépa- ration avec (No, Am, Pu)	Echantillons : section carrée de 25 mm. Epaisseur 7 mm. Surface polie au papier 600 - Eau bidistillée - boîtier téflon - fréquence 1, 3, 7, 16, 28 j (2 mois - 3, 6, 9, 12)	- Couche hydrolysée - pH
Test de sensi- bilité aux pa- ramètres du stockage géologique	Statique Dynamique (débit 200 ml/ m ² /an)	Inactif	Echantillon pastille de verre Ø = 30 mm au-dessus d'une colonne contenant un mélange de différents matériaux. Pression : 100 bars - 150 bars - Température 90°C 150°C	Altérabilité en fonction des paramètres ! Nature de l'eau. Matériau de remplis- sage débit de l'eau
Maquettes géologiques sur petits blocs	Statique	Inactif (6 pots en fonc- tionnement) Actif (en préparation) Np - Am - Pu 4 pots	Echantillon - Ø 0,70, H : 80 mm Eau granitique (VOLVIC) en équi- libre avec le milieu géologique reconstitué : granit, ZAC, Alumine sable, illite, boronite, acier NS 24 - Température : 90°C Pression : 100 bars Prise d'échantillon tous les 2 mo 2 mois	Mesure du taux d'altérabi- lité. En fonction de para- mètres : - Nature de l'eau - Produits de corrosion - des matériaux de remplis- sage

TABLEAU 17 - METHODES DE LIXIVIATION UTILISEES (Suite)

Appellation du test	Mode	Activité	Caractéristiques	Objectifs
Lixiviation des blocs industriels (Soxhlet)	Dynamique (avec écoulement continu)	Inactif	Bloc de Verre. Ø : 300/350 mm ayant subi un scénario de fracturation. Le verre est en permanence immergé et par l'eau refluant du condenseur et s'écoulant par un trop plein dans le bouilleur	Mesure du taux d'altérabilité sur blocs représentatifs Effet de longue durée
Lixiviation des blocs industriels	Statique	Inactif	Bloc de verre : Ø 300/350 mm H: 500 mm ayant subi un scénario de fracturation, maintenu en permanence dans l'eau à 100 C du bouilleur	Mesure du taux d'altérabilité (en présence des ions)

TABLEAU 111 - METHODES DE LIXIVIATION UTILISEES

=====

THE CURRENT STATUS OF
GLASS LEACHING STUDIES
IN FRANCE

F. LAUDE

1. INTRODUCTION

Glass has been selected in France as the material used to confine the activity of fission product solutions, and a continuous vitrification process has been developed at the Marcoule Vitrification Facility (AVM), the first industrial plant.

Borosilicate glass was chosen in various compositions for its properties: it is a homogeneous, non-porous material that incorporates appreciable quantities of most of the fission product oxides, and is only alterable at the surface interface layer.

Glass thus constitutes the primary radioactivity containment barrier, and it is essential to determine its long-term behavior. /1/,/2/

The time factor is significant in this regard. Initially the specific activity of the glass is on the order of $5000 \text{ Ci}\cdot\text{l}^{-1}$. After 1000 years, this activity is only about $1 \text{ Ci}\cdot\text{l}^{-1}$, primarily due to alpha-emitters. After 300 000 years, and for millions of years thereafter, the total activity, primarily attributable to ^{237}Np , remains practically constant at about $5 \times 10^{-2} \text{ Ci}\cdot\text{l}^{-1}$ (i.e. comparable to uranium ores such as pitchblende).

Water constitutes the principal hazard during temporary or definitive storage of the glass blocks.

Two types of inherent material properties are studied from the standpoint of glass stability under leaching conditions:

- chemical durability (i.e. the specific alterability of the material);
- radioactive containability with regard to the various radionuclides, fission products and especially the actinides.

Suitable leaching methods are defined accordingly. As a general rule, durability tests are carried out in SOXHLET devices and the alteration rates are measured by the weight loss. The containability is measured by the leach rate, i.e. by the rate of activity loss into the water.

Leaching tests are conducted for several major objectives:

- selection of glass compositions (leach rates);
- leaching mechanism studies (hydrolyzed layer characteristics, effects of temperature, pressure, pH, etc.);
- long-term behavior studies (glass specimens doped with alpha-emitters);
- simulation of geological repository environments.

2. LEACHING MODES

Regardless of the method used, two leaching modes are possible.

2.1 Static Leaching

The glass specimen is constantly immersed in uncirculated water. The water can be renewed at regular intervals for counting and analysis, or samples can be allowed to remain in the leachant for various time periods. This mode allows for the effects of chemical evolution in the leachant on the glass behavior, and is fairly representative of geological storage conditions with very low water circulation rates (the mean flowrate in granite formations is $2 \text{ l}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$).

2.2 Dynamic Leaching

Water circulates in contact with the glass, either in a continuous stream via an overflow line or by periodically wetting the specimen and allowing it to dry. This procedure, in which the glass is continuously rinsed, avoids the effects of surface ion buildup. The water may be renewed daily or at longer intervals. This well-defined leaching method is used to measure the leach rates with radioactive glasses.

3. LEACHING TEST METHODS

The glass leaching test methods used in France are listed in Table 1 together with the leaching mode, test characteristics and objectives. Six major test categories may be defined.

3.1 Containability Tests (VULCAIN)

These tests are conducted in the shielded VULCAIN facility. Each 0.8 liter cylindrical glass sample is prepared according to the pot method using actual fission product solutions. The fission product activity in each pellet specimen ranges from 400 to 1000 Ci.

Each glass pellet is placed in a leaching pot with an unsealed cover beneath an intermediate tank connected to a vacuum system. A tubular connection runs from the bottom of the pot to the top of the tank, and a second line fitted with a check valve connects the pot cover to the bottom of the tank. When a vacuum is created in the tank, the valve closes and the solution in the pot is drawn up into the tank.

The vacuum is applied at regular intervals to obtain the following cycle: for 30 seconds the water remains unagitated in the pot; for 30 seconds the water is drawn up into the intermediate tank; for 30 seconds the water flows from the tank back into the leaching pot. This 90-second cycle is repeated continuously except for water renewal at 24-hour intervals to measure the activity leach rate.

The containment properties of glasses similar to the ones that will be used at La Hague has proved satisfactory. The following leach rates were obtained after 60 days of testing:

- slightly above 10^{-7} g·cm⁻²·d⁻¹ for Sb, Cs, Ru;
- less than 10^{-7} g·cm⁻²·d⁻¹ for Sr, Co, β;
- less than 10^{-8} g·cm⁻²·d⁻¹ for the rare earths.

Longer leaching periods (2 years) using glass samples doped with alpha-emitters showed no significant change in the alpha containment power (leach rate 10^{-7} g·cm⁻²·d⁻¹) for cumulative doses in the glass of 3×10^{18} α·g⁻¹, corresponding to about 10 000 years for an actual LWR glass.

The leach rates were generally unaffected by the pressure up to 200 bars.

For the fission products, the leach rates were strongly temperature-dependent, as shown by the observed leaching increase factors compared with the baseline value at 25°C: the factors rose to 10 at 70°C, 30 at 100°C, and 180 at 150°C.

The increases were less significant for the actinides: at 70°C the leach rates in glass doped with ²³⁸Pu, ²⁴¹Am and ²⁴⁴Cm were unchanged. This was no doubt due to the hydrolysis kinetics of these oxides and to their low solubility in the hydrated state.

3.2 Alterability Tests (SOXHLET)

The durability of glass in contact with 100°C water is evaluated with stainless steel SOXHLET devices using inactive glass samples. The laboratory setup includes a tank and cooler system ensuring full-flow circulation with the condensate flowing onto the specimen.

Both dynamic and static tests are conducted.

• Dynamic Tests

A glass pellet 30 mm in diameter and 5 mm thick is placed in a sample boat located beneath the SOXHLET device outflow stream. The setup is designed so that the condensate flows onto the pellet and the excess water in the boat returns to the tank. This water circulation also eliminates any glass particles detached from the specimen that would tend to accumulate at the bottom of the boat, and ensures that the specimen remains wet at all times.

The dissolved ion content is measured on the third day and every 7 days thereafter. The sampled water volume is replaced by an equal volume of demineralized water.

• Static Tests

The same setup is used as for the dynamic tests, except that the sample boat is replaced by a stainless steel wire from which the specimen is suspended. The glass pellet is thus immersed in the 300 ml of water contained in the tank.

Static tests are used for orientation studies. The alterability is expressed in terms of the daily weight loss per cm^2 .

The alteration rates obtained under static conditions were 3 to 5 times lower than in dynamic leaching. The glass was not etched congruently, indicating that each oxide reacts in a specific way and that certain elements such as the rare earths, the actinides, zirconium, iron and to a lesser extent aluminum, remain preferentially in the interface layer.

In static conditions the leaching water stabilizes after a few days at pH 9.6 due to boron buffering effects.

3.3 Hydrolyzed Layer Studies

The experimental conditions are similar to those of the Materials Characterization Center. Small 25 x 25 mm square glass samples 7 mm thick are immersed in distilled water for static leaching in small teflon containers.

The units are placed in temperature-regulated ovens, generally at 90°C. Different samples of each LWR glass composition are leached for different time periods, e.g. 1, 3, 7, 14, 28 days, 2, 6, 9, 12 months.

These long-term static leaching tests are designed to study the hydrolyzed layer, and the effects of the pH or of various corrosion products and additives in the water.

3.4 Geological Storage Parameter Tests

The purpose of these tests is to study the influence of geological storage parameters such as the leachant composition, flowrate, temperature and pressure.

The glass samples are placed on a screen at the top of a stainless steel tube filled with a mixture of materials representative of the storage environment (sand, granite, corrosion products, aluminum oxide, illite, bentonite, etc.). The alteration is measured in static conditions at specified time intervals (7, 28 days, 3, 6 months) or in dynamic conditions with a leachant flowrate of $200 \text{ l}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{yr}^{-1}$. The reference conditions are a temperature of 90°C at a pressure of 100 bars, but tests will be conducted at 150°C and 150 bars.

These studies are currently in progress with non-radioactive glass samples.

3.5 Geological Repository Simulation with Small Glass Blocks

Static leaching conditions are simulated in small temperature- and pressure-regulated enclosures using granitic water in equilibrium with a reconstituted geological environment (the same as in § 3.4).

Samples 70 mm in diameter and 80 mm high surrounded by the environmental materials are placed in a test enclosure. The granitic water is allowed to stand for one month in a second identical enclosure above the first one before it is introduced into the leaching vessel. The standard test conditions are 100°C at 100 bars. Water samples are taken at 2-month intervals.

Tests are currently in progress in 6 identical setups with inactive glass samples, and plans call for installing 4 more units in hot cells for testing glasses doped with ^{238}Pu , ^{241}Am and ^{237}Np .

3.6 Industrial Glass Block Leaching Tests

These tests are designed to evaluate the alterability of industrial-size glass blocks subjected to the least favorable cooling scenario, i.e. while the container is still in the cell after casting. The relative increase in surface area under these conditions is by nearly a factor of ten.

Glass blocks initially measuring 300-350 mm in diameter and 500 mm high are leached in a stainless steel SOXHLET device under static or dynamic conditions. For the dynamic tests the glass is continuously immersed in water which flows out through an overflow pipe.

The large amount of water involved permits tests of very long duration, provided the sampled water volume is replaced.

Static and dynamic tests lasting 100 days have been completed to date on a non-radioactive LWR glass block. The test results, shown by the curves plotting the cumulative weight loss fraction versus time for the major elements (Si, Na, Li, B, Al, and Mo), confirm the incongruent nature of the leach rates: molybdenum, boron, lithium and sodium losses are relatively higher than for silicon or aluminum.

In general, the measured alteration rates are on the order of $10^{-4} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, and the correlation with the SOXHLET laboratory tests is good, especially in static conditions.

Static leaching losses for various elements compared with silicon are the following: cerium = 1000 times lower; lanthanum = 130 times lower; strontium = 30 times lower; iron = 30 times lower.

The water pH evolution curves show that the equilibrium point is about 10.4 in dynamic conditions and 9.6 in static conditions.

A one-year static leaching test with a 95 kg glass block is now in progress.

REFERENCES

- /1/ BONNIAUD, R.
"The Present State of the Fission Product Vitrification Program"
French Nuclear Energy Society conference: Paris, May 13, 1982

- /2/ JACQUET-FRANCILLON, N.
"Glass as a Containment Material for Fission Product Solutions"
INSTN lecture: Saclay, March 10, 1983

TYPE OF TEST	MODE	ACTIVITY	MAJOR CHARACTERISTICS	OBJECTIVES
VULCAIN	Dynamic (90-sec cycle with periodic drying) Daily water renewal	Active	Cylindrical samples (approx. 80 cm ³) Leachant: tap water (700 ml) Room temperature Fission product activity (< 1000 Ci) Alpha activity	Containability measurement Daily leach rate evolution curves
VULCAIN	Static Weekly water renewal	Active	Cylindrical samples (approx. 80 cm ³) Room temperature Pressure: 1-200 bars Equilibrium pressure (< 10 bars) from 20°C to 150°C	Containability measurement Temperature and pressure effects on leach rate
SOXHLET (laboratory)	Dynamic	Inactive	Glass pellet (30mm dia x 5mm thk) Surface finish: as sawn Immersed in boat by 100°C water from condenser 5 measurements on 5 different samples at intervals of 1, 3, 7, 14 and 28 days	Alteration rate measurements
SOXHLET (laboratory)	Static	Inactive	Various pellets (30mm dia x 5mm thk) Surface finish: burned Suspended sample immersed in 300 ml of water at 100°C Standard test (as for dynamic test) 5 measurements at intervals of 1, 3, 7, 14 and 28 days	Alteration rate measurements

TABLE 1 LEACHING METHODS

TYPE OF TEST	MODE	ACTIVITY	MAJOR CHARACTERISTICS	OBJECTIVES
MCCI layer study	Static	Inactive (Active in preparation with Np, Am and Pu)	Square samples (25x25 mm, 7 mm thk) Surface finish: polished with n° 600 abrasive paper Double distilled water Teflon container Intervals: 1, 3, 7, 14, 28 days and 2, 3, 6, 9, 12 months	Hydrolyzed layer pH
Geological parameter tests	Static Dynamic with flow rate of $200 \text{ ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$	Inactive	Glass pellet (30 mm dia) above a column containing a mixture of materials Pressure: 100-150 bars Temperature: 90-150°C	Alterability according to parameters (water composition, materials, flowrate)
Geological simulation with small blocks	Static	Inactive (6 pots) Active in preparation: 4 pots with Np, Am, Pu	Cylindrical sample (70 mm dia x 80 mm high) Granitic water in equilibrium with geological media (granite, alumina, sand, illite, bentonite, NS24 steel) Temperature: 90°C Pressure: 100 bars Sampling intervals: 2 months	Alteration rate measurements according to parameters (nature of water, corrosion products, environmental materials)

TABLE 1 LEACHING METHODS (cont'd)

TYPE OF TEST	MODE	ACTIVITY	MAJOR CHARACTERISTICS	OBJECTIVES
Leaching of industrial blocks (SOXHLET)	Dynamic (continuous flow)	Inactive	Glass block (300-350 mm dia) Subjected to fracture scenario Continuously immersed in condenser outflow water via boiler overflow	Alteration rate measurements on representative blocks Long-term effects
Leaching of industrial blocks	Static	Inactive	Glass block (300-350 mm dia x 500 mm high) subjected to fracture scenario continuously steeped in 100°C water from boiler	Alteration rate measurements in presence of ions

TABLE 1 LEACHING METHODS (cont'd)

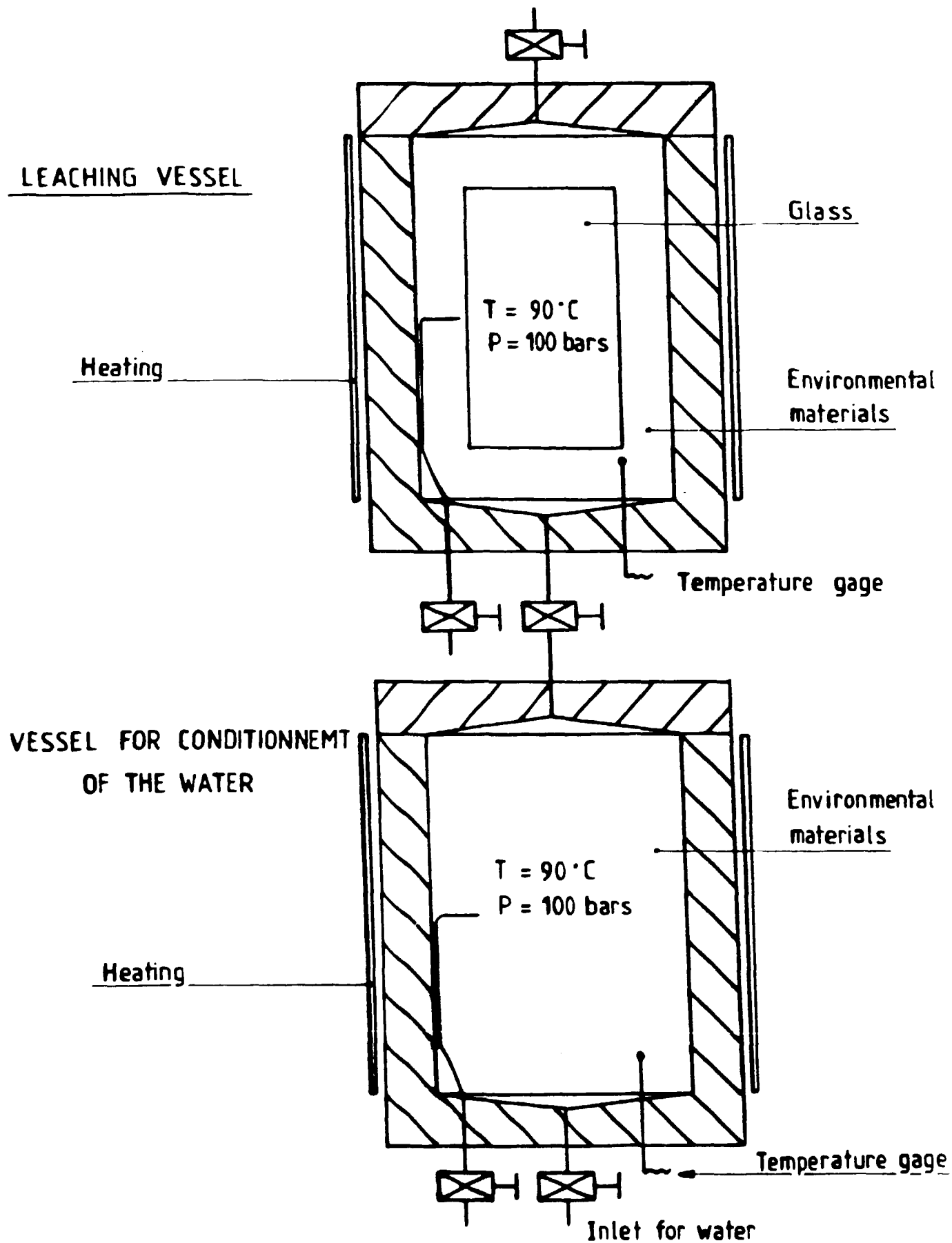


FIGURE 1

GEOLOGICAL SIMULATION WITH SMAL GLASS BLOCKS

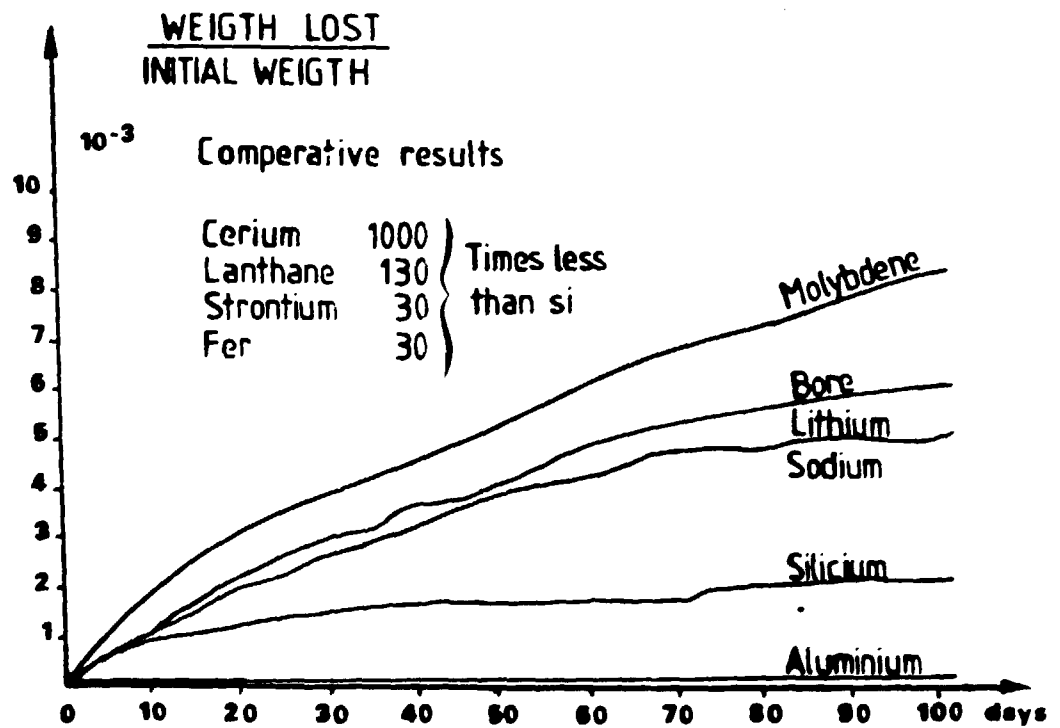
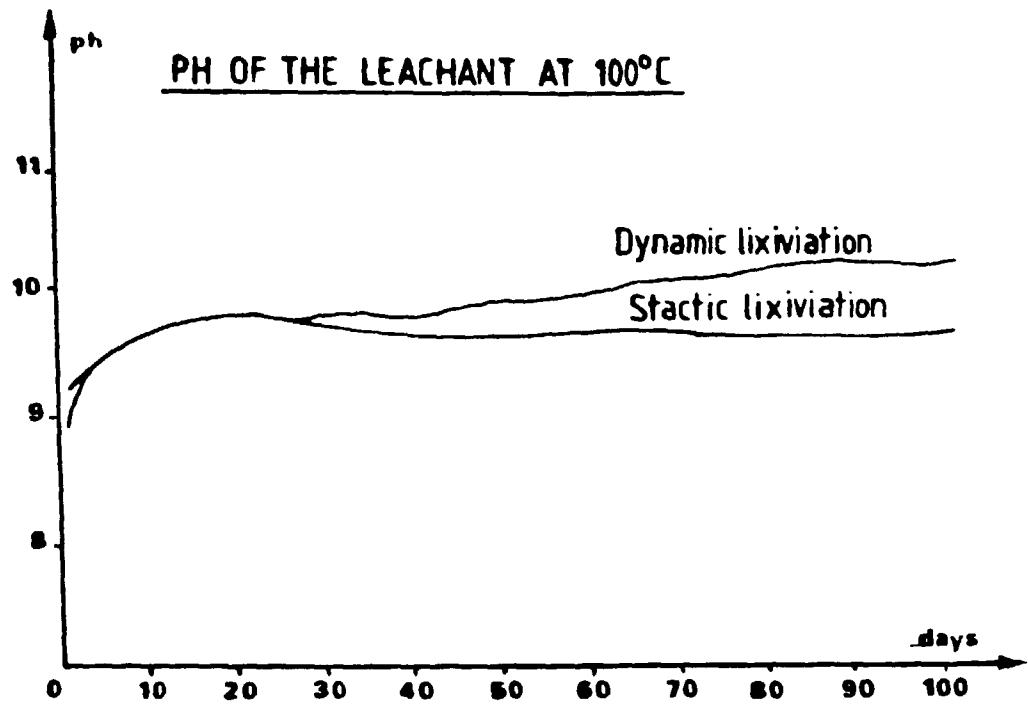


FIGURE .2 .

LIXIVIATION OF AN INDUSTRIAL GLASS BLOCK AT 100°C