

INFLUENCE DES MATÉRIAUX ARGILEUX ET DES PRODUITS DE CORROSION DU CONTENEUR MÉTALLIQUE SUR LE COMPORTEMENT À LONG TERME DES VERRS NUCLÉAIRES

Stéphane GIN

Commissariat à l'Energie Atomique (CEA), Rhône Valley Research Center, DRRV/SCD,
BP 171, 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex, France



FR0203225

INTS-FR-1514

ABSTRACT

This article reviews the current state of knowledge of R7T7 glass alteration mechanisms in the presence of the clay materials under consideration for use in an engineered barrier, and in the presence of metal canister corrosion products. These issues are addressed by a phenomenological approach and by modeling. In most cases, the codes are unable to account for the glass alteration data obtained in clay media. The main reason for this discrepancy lies in the glass alteration kinetics (a first-order law based exclusively on silicon) that do not take into account other elements including aluminum, zirconium or the rare earths, which are strongly mobilized in clay media.

1 - INTRODUCTION

La méthodologie d'étude du comportement à long terme d'un déchet stabilisé requiert la prise en compte, au moyen de tests paramétriques et intégraux de l'ensemble des facteurs susceptibles de jouer sur le relargage des éléments toxiques [1]. En ce sens les matériaux situés à proximité des colis de verre dans un scénario de stockage profond constituent sans nul doute un facteur d'influence primordial [2]. Cet article fait le point sur les connaissances acquises en matière de comportement des verres (principalement le verre de référence eau légère R7T7) en présence de matériaux candidats pour la barrière ouvragée ou de produits de corrosion du conteneur et du surconteneur métallique. La problématique est traitée par le biais des aspects phénoménologiques et de la modélisation (codes KINDIS et LIXIVER).

2 - INTERACTIONS VERRE/ARGILES

2.1 - Les argiles agressives (smectite 4a, illite du Puy, argile de Boom, argiles de Champagne...)

Par rapport au milieu de référence qu'est l'eau pure, ces argiles sont considérées comme défavorables au verre. La smectite 4a (ou FoCa7), dont la composition est donnée par Godon [6] est le matériau argileux qui a fait l'objet du plus grand nombre d'expériences

avec le verre de référence eau légère R7T7 ; c'est pourquoi nous présentons plus en détails l'état des connaissances sur les interactions entre le verre et cette argile. Dans les essais où l'argile n'est pas compactée (D compris entre 10^{-9} et 10^{-10} m²/s), et jusqu'à la température de 90°C, le verre s'altère à une vitesse très proche de sa vitesse initiale, et ce jusqu'à la saturation de l'argile [3], [4]. La durée de cette phase (en jours) vaut $(150 \pm 50) \cdot A/S$. Le pH de la solution interstitielle mesuré à 90°C est compris entre 7,5 et 8 et la vitesse initiale de dissolution du verre en eau pure dans cette gamme de pH est comprise entre 0,7 et 1 g.m⁻².j⁻¹. Cet effet néfaste sur le verre peut s'expliquer de façon générale par une forte affinité du matériau argileux pour les principaux éléments formateurs du verre et du gel (Si, Al, Zr, terres rares, U...).

Des essais en débit destinés à étudier les capacités de sorption des argiles ont montré que la saturation de la smectite 4a en silice survenait après transfert d'environ 3 mg de Si par gramme d'argile, soit un $K_d(\text{Si})$ de 0,05 m³/kg [3],[5]. Le K_d de l'Al est probablement 10 fois supérieur à celui du silicium. Ces données ont été comparées à celles issues des tests statiques [3], [6], [7], et ceci a permis d'établir que l'inflexion de la vitesse d'altération du verre (fin de la phase de vitesse initiale) survenait avant la saturation de l'argile en silice. De ce fait le point d'inflexion est interprété comme le début d'un contrôle diffusionnel du transfert de matière.

Il y a relativement peu de données concernant les caractéristiques physico-chimiques des pellicules d'altération du verre formées au contact des argiles agressives. On peut se référer à des données obtenues au MEB ou au MET, qui qualitativement mettent en évidence des gels formés en milieux argileux semblables à ceux issus d'interaction du verre avec de l'eau pure, mais ces données ne permettent pas d'avancer plus dans l'interprétation des données de lixiviation.

Il semble toutefois que les gels formés en présence de ces argiles soient nettement moins denses que ceux formés en eau pure dans les mêmes conditions : durant toute la phase de vitesse initiale (qui peut durer plusieurs centaines de jours), la densité apparente du gel formé en milieu argileux serait inférieure ou égale à 1 g.cm⁻³ tandis qu'en eau pure elle atteint rapidement des valeurs voisines de 2 g.cm⁻³ (à 0,5 cm⁻¹ en statique on a $\rho_{a28j} = 1,6$ g.cm⁻³, $\rho_{a91j} = 1,9$ g.cm⁻³ [8]). Nous savons également que l'altération du verre en présence de smectite 4a n'est pas isovolumique (les épaisseurs de gel sont systématiquement inférieures aux épaisseurs réelles d'altération, ce qui n'est pas le cas en eau pure). Dans les essais sur verres actifs (cf §2.4), on constate systématiquement que les facteurs de rétentions des actinides dans le gel en présence d'argile sont inférieurs à ceux mesurés dans les mêmes conditions opératoires mais en l'absence d'argile. Enfin, dans les essais en débit avec un lixiviat de verre, on note une forte affinité de l'argile pour les éléments tels que le zirconium, l'uranium et les terres rares. Ces faits tendent à prouver que les éléments assurant la réticulation du gel sont fortement mobilisés en présence de cette smectite.

L'argile de Boom constitue un milieu particulièrement défavorable au verre puisque l'on a pu mettre en évidence des effets catalytiques en mesurant notamment des vitesses

d'altération du verre supérieures à la vitesse initiale. Ces phénomènes de catalyse sont généralement attribués à la présence de matières organiques (acides humiques). Le pH imposé par cette argile dépend essentiellement de l'avancement de la réaction d'oxydation de la pyrite de fer. Cette réaction contribue à libérer des protons, et la solution peut transitoirement atteindre des pH inférieurs à 4. Comme avec la smectite 4a, les expériences mettent en évidence le maintien de fortes vitesses d'altération sur des durées dépendant du rapport A/S, ce phénomène se produisant malgré la saturation de la solution en silice [9]. En comparaison avec la smectite 4a, cette argile induit une altération du verre nettement supérieure ; il a par ailleurs été constaté un appauvrissement en éléments de transition dans le gel plus marqué en argile de Boom qu'en smectite 4a.

2.2 - Les argiles neutres (bentonite Clarsol...)

La bentonite Clarsol est un argile riche en silice (13% d'opale). Elle est considérée comme atypique puisque la plupart des argiles naturelles qui ont été étudiées accroissent l'altération du verre. Les données concernant cette argile sont assez cohérentes et montrent que le verre en sa présence est légèrement moins altéré qu'en eau pure [4], [6], [10], [11].

2.3 - Effet de la radioactivité

Des expériences principalement sur verres R7T7 dopés au ^{237}Np , ^{239}Pu et ^{241}Am en présence de smectite 4a, bentonite Clarsol et argile de Boom, dans des configurations de types paramétrique ou intégrale, ont mis en évidence des comportements similaires de ces verres à celui du verre R7T7 inactif dans les mêmes conditions expérimentales, du moins en ce qui concerne l'altération de la matrice [9] [12] [13] [14] [15]. Elles ont également permis de mettre en lumière le rôle des argiles sur la partition des actinides entre le gel, la solution et les matériaux argileux. Elles ont montré, par comparaison avec les résultats obtenus en eau pure que la présence d'argile diminuait sensiblement la quantité de Np solubilisée (sauf pour l'argile de Boom), mais aussi que cet élément avait plutôt tendance à se fixer sur l'argile ce qui diminuait le pouvoir de confinement du gel vis-à-vis de cet élément. On retrouve ces phénomènes dans une moindre mesure pour le Pu et l'Am. Toujours dans cette logique, il a été montré que le facteur de rétention du Pu dans le gel, était inversement proportionnel à la masse de smectite 4a introduite dans le réacteur. En eau pure ce facteur est voisin de 400, tandis qu'en argile humide (système HP40 avec A/S = 3.33 g/cm²), il n'est plus que de 6.

2.4 - Effet d'ajouts siliceux

Plusieurs types d'ajouts ont été testés en association avec des argiles de manière à déterminer leur propension à limiter l'altération du verre, surtout lorsque celui-ci est au contact d'argiles considérées comme agressives. Ainsi l'effet du quartz, du gel de silice, de la pouzzolane, de la fritte de verre, du verre à vitre (principalement avec la smectite 4a, la bentonite Clarsol, les argiles de Champagne et l'argile de Boom) a pu être étudié.

Les résultats sont assez probants puisque tous les matériaux présentant une solubilité en silice supérieure ou égale à celle du verre se dissolvent au profit du verre, protégeant le dernier de l'altération. Par rapport aux argiles seules, plusieurs ordres de grandeurs peuvent être gagnés sur l'altération du verre (figure 1). Les mécanismes et cinétiques réactionnels contrôlant les transferts de matière ne sont par contre pas encore clairement identifiés et des travaux doivent être menés en ce sens.

Les études menées sur ce thème ont montré que la fritte de verre constituait un meilleur adjuvant que le gel de silice. Ce résultat est en accord avec le fait que la saturation en silice de l'argile (smectite 4a) constitue une condition nécessaire mais pas suffisante à l'obtention d'un milieu d'altération voisin de celui de référence. Elles ont aussi montré que ni les ajouts phosphatiques (sous formes de sels solubles), ni l'hydroxyde d'Al, ni la calcite n'étaient susceptibles de limiter l'altération du verre en présence d'argile. Enfin, les zéolites envisagées pour piéger le Cs n'ont pas d'effet sur la cinétique d'altération du verre à court terme.

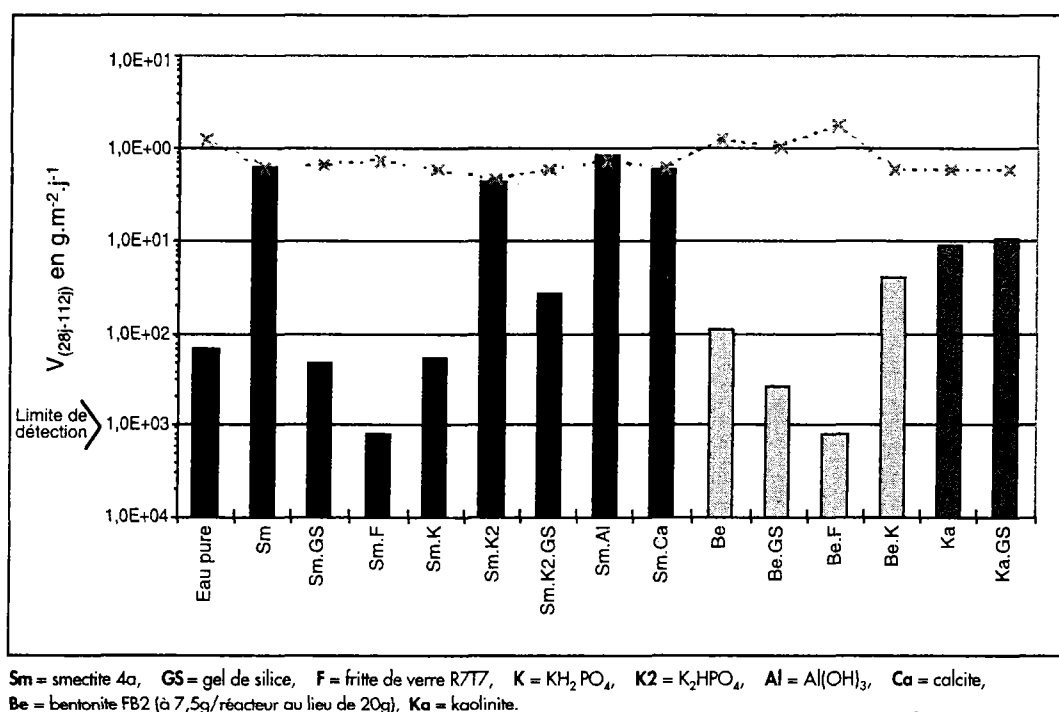


Figure 1 : Effets d'ajouts sur la vitesse d'altération du verre R7T7 en présence de matériaux argileux (histogrammes) et vitesses initiales aux pH correspondants (figurés). D'après Gin et Mestre [4].

3 - MODELISATION DES INTERACTIONS VERRE/ARGILES

3.1 - Modélisation géochimique

Les travaux de modélisation géochimique présentés dans cet article ont été réalisés avec le code KINDIS [16] [17] [18]. En raison de l'absence de certains éléments chimiques dans le code (Zr, Mo, La, Ce, Nd, U), le verre R7T7 a été simplifié à 10 éléments (Si, B, Na, Li, Mn, Al, Fe, Zn, Sr et Ca). La loi cinétique de dissolution de ce verre est supposée identique à celle du verre de référence, elle reste donc basée sur l'hypothèse de

Grambow [19], qui attribue le contrôle de la cinétique globale à l'activité de l'acide orthosilicique en solution. Les argiles testées (smectite 4a, bentonite Clarsol...) sont modélisées par biais de solutions solides à 15 ou 36 pôles purs ; ainsi, les aspects thermodynamiques et cinétiques sont pris en compte par le code. Les simulations consistent à reproduire la cinétique d'altération du verre au contact d'argiles, et prédire les transformations minéralogiques qui gouvernent les transferts de matières. Les expériences qui ont servies de support à la modélisation ont été réalisées en mode statique à 90°C et à $S/V = 4 \text{ cm}^{-1}$, $A/S = 0.014 \text{ g.cm}^{-2}$ et sur une durée de 1 an [6].

- smectite 4a : Cette simulation avait pour principal objectif de tester l'hypothèse formulée par Godon [6], consistant à considérer la dissolution de l'argile primaire et la précipitation d'une argile secondaire plus siliceuse pour expliquer l'effet de « pompe à silice » de cette argile. Les résultats de la simulation sont présentés sur la figure 2.

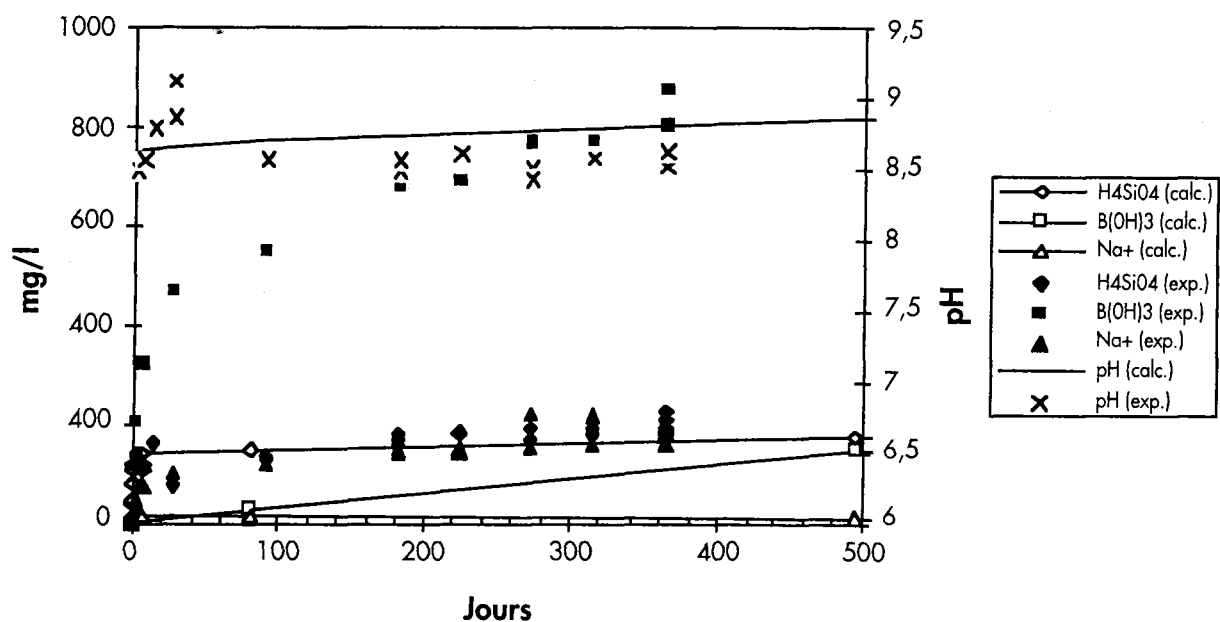


Figure 2 : évolution sur un an des concentrations calculées à l'aide de KINDIS en H_4SiO_4 , $B(OH)_3$, Na et du pH au cours de l'altération du verre R7T7 à 90°C, 4 cm^{-1} , à fugacités des gaz constantes, au contact de smectite 4a. Comparaison avec les données expérimentales. L'appréciation de l'ajustement entre calculs et expérience, et par conséquent de la validité de la modélisation, est généralement basée sur la comparaison des concentrations en silicium et en bore et des pH.

Le code parvient à reproduire correctement l'évolution de la concentration en silice ainsi que celle du pH mais absolument pas les concentrations en bore, élément considéré comme traceur de l'altération du verre. Il prédit en outre un effet bénéfique de la smectite 4a en ce sens que la quantité de verre altéré au bout d'un an serait plus de 2 fois inférieure en présence de smectite qu'en eau initialement pure dans les mêmes conditions opératoires. Ce fait est contradictoire avec les données expérimentales. En admettant que ce désaccord soit dû à l'imprécision des produits de solubilité des argiles utilisées dans les calculs, une simulation a été effectuée en forçant l'argile secondaire à être plus siliceuse. Le résultat recherché n'est atteint que de façon transitoire, ce qui

illustre le fait que le système est dominé avant tout par des contraintes de bilan. La modélisation conclue que la dissolution de la smectite 4a ne conduit pas à la formation d'une argile secondaire plus siliceuse. Cette conclusion est contradictoire avec de nombreux travaux expérimentaux qui montrent dans une large plage de variation des paramètres température et rapport eau/roche, la néoformation de phases argileuses plus siliceuses [20] [21].

- bentonite Clarsol : Les simulations concernent le même type d'essais qu'avec la smectite 4a. La dispersion des données expérimentales pour la silice empêche une comparaison directe des résultats avec les calculs. Pour une même échéance, les quantités de bore calculées sont inférieures aux valeurs expérimentales. Par rapport aux données en eau pure, la simulation montre que la bentonite aurait un effet bénéfique sur le verre. Cette simulation montre par ailleurs l'inadaptation de la loi du premier ordre pour le calcul de la vitesse d'altération du verre dans ce système. Même si le calcul respecte les tendances, la quantité de verre altéré reste supérieure à celle calculée. Il apparaît également un autre problème majeur qui est celui de la quantité de bentonite dissoute au bout d'un an ; cette dernière est excessive par rapport à la quantité disponible. Les quantités de minéraux secondaires formées sont elles aussi excessives (aucune modification de l'argile initiale n'a pu être mise en évidence).

3.2 - Modélisation mécanistique

Les calculs simulant les différents essais reportés ont été réalisés avec le code LIXIVER [22]. Ce code intègre, entre autre, la variation de la vitesse initiale de dissolution du verre en fonction du pH, la rétention et la diffusion du silicium dans le gel et la réaction de surface basée sur l'activité de l'acide silicique à l'interface réactionnelle verre sain-gel. Pour un essai donné, **seule la valeur du coefficient de diffusion du silicium dans le gel est estimée à partir du meilleur ajustement entre calcul et expérience**. Les comparaisons effectuées pour les essais statiques en eau initialement pure (absence d'argiles) avec une valeur unique de D sur tout l'intervalle de temps expérimental montrent qu'on reproduit mal les brèves échéances. Pour obtenir un ajustement correct sur les échéances très brèves comprises entre 1 et 3 jours en général, il faut prendre des valeurs de D plus élevées pour cet intervalle de temps et variant de 10^{-15} à $10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans la majorité des cas. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'aux premiers instants de l'altération, les concentrations élémentaires en solution étant faibles, le gel qui se forme est peu riche en silicium et autres éléments formateurs (Al, Zr, TR) et il s'identifie plus à du verre poreux désalcalinisé, ce qui conduit à un faible pouvoir de barrière diffusionnelle. Le temps au bout duquel le gel devient une barrière de diffusion efficace dépend des conditions opératoires et principalement du rapport S/V. Les essais ayant servis de support à cette modélisation sont ceux décrits au paragraphe 3.1.

- Pour la smectite 4a on observe une bonne concordance entre calcul et expérience pour les concentrations en silicium. Les pH calculés sont supérieurs de 0.4 unité aux pH expérimentaux. L'ajustement est obtenu pour une valeur de D de $4 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ qui

correspond à l'ordre de grandeur de D obtenu pour un essai en eau distillée. Par contre, on constate que les concentrations en bore calculées sont très inférieures aux concentrations mesurées en solution. Ainsi, la quantité de verre altéré par calcul est 6 fois plus faible que celle mesurée lors de l'expérience. Il semble possible d'éliminer l'hypothèse consistant à considérer le seul phénomène de sorption du silicium sur cette argile car cela conduirait à des teneurs en silicium plus faibles, comme observé lors d'essais en présence de produits de corrosion du conteneur métallique ou de granite. **Le code LIXIVER ne rend pas compte de l'altération du verre R7T7 en présence de smectite 4a.** Différentes hypothèses ont été émises pour expliquer les écarts parmi lesquelles la présence de silicium sous forme colloïdale ou complexée, le contrôle de la cinétique d'altération du verre plus uniquement à partir du silicium mais aussi à partir de l'Al, Zr, la diffusion et/ou sorption d'une partie du silicium par l'argile. Ces hypothèses ne suffisent pas à expliquer le fait que les concentrations en silice dissoutes puissent être supérieures à la valeur à saturation vis-à-vis du verre.

- Pour la bentonite FB2, l'ajustement obtenu pour une valeur de D de $1.2 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ donne un accord correct pour les concentrations en bore et acceptable pour le silicium compte tenu de la dispersion expérimentale. L'expérience montre que la bentonite FB2 est un matériau inerte vis-à-vis de l'altération du verre R7T7 car les quantités de verre altéré au bout d'un an sont identiques à celles observées sur l'essai en eau distillée seule. Ceci est confirmé indirectement par le calcul puisque le coefficient de diffusion apparent du silicium D est faible. En effet, ce dernier est inférieur d'un ordre de grandeur à la valeur trouvée en eau distillée seule. **LIXIVER rend compte de façon satisfaisante de l'altération du verre R7T7 en présence d'argile de type bentonite FB2.**

4 - DISCUSSION

4.1 - Relations entre les propriétés physico-chimiques du gel et la cinétique d'altération du verre

De nombreux faits expérimentaux montrent que le gel néoformé en présence d'argiles considérées comme agressives présentent des caractéristiques physico-chimiques différentes des gels formés en eau initialement pure (taux de rétention des actinides dans le gel en présence d'argiles très inférieurs à ceux mesurés dans les mêmes conditions mais en l'absence d'argile, forte affinité des argiles pour l'aluminium, le zirconium et les terres rares, altération du verre avec perte de volume). L'approche classique consistant à assimiler l'altération du verre à une transformation verre/gel semble devoir être révisée en milieu argileux en considérant par exemple un front de dissolution du verre et un front de dissolution du gel. Même dans des milieux d'altération comme l'eau pure, la relation entre la texture du gel et la cinétique d'altération du verre n'est pas parfaitement comprise. Les travaux récents menés sur ce thème permettent toutefois de dire que plus le gel est riche en éléments lourds, plus il

est réticulé et dense, et donc plus il constitue un frein pour les espèces diffusantes. Citons à titre d'exemple les travaux sur l'altération du verre R7T7 en présence d'ions phosphates [23]. La formation de phosphates de terres rares en périphérie du gel, appauvrie ce dernier en terres rares à l'interface réactionnelle, ce qui a pour conséquence une augmentation de la cinétique d'avancée du front de dissolution du verre. Les expériences récemment menées dans le cadre de la thèse de C. Jégou [24] indiquent que la composition chimique de la solution a relativement peu d'incidence sur la cinétique d'altération du verre et ce d'autant moins que la réaction est avancée. Plusieurs hypothèses sont actuellement à l'étude pour déterminer quels sont au niveau du gel le où les mécanismes limitants la cinétique globale d'altération du verre. Rappelons qu'à ce jour, le modèle LIXIVER considère la diffusion de la silice dans le gel comme facteur limitant. **Pour améliorer la compréhension des phénomènes en milieu argileux, il paraît nécessaire de poursuivre les recherches sur les caractéristiques physico-chimiques des gels formés dans ces milieux (composition chimique, densité, porosité...).**

4.2 - Apports et limites des modèles

Les modèles testés (KINDIS et LIXIVER) ne permettent généralement pas de rendre compte des faits expérimentaux relatifs aux essais d'altération du verre en milieu argileux. Il y a plusieurs raisons possibles pour expliquer cela :

- 1/ la loi cinétique d'altération du verre ne prend pas en compte le ou les mécanismes limitants qui contrôlent l'altération du verre dans ces milieux.
 - 2/ l'argile libère en solution des espèces qui modifient sensiblement la cinétique d'altération du verre, et les modèles n'en tiennent pas compte.
 - 3/ le fait que les transferts de matière du gel vers l'argile ne soient pas pris en compte dans les modèles est à l'origine des désaccords entre modèles et expériences.
 - 4/ KINDIS n'est pas suffisamment performant pour modéliser finement les transformations de phases des argiles (prise en compte incomplète ou erronée des lois cinétiques pour les argiles, incertitudes trop importantes sur les propriétés physico-chimiques des minéraux argileux (solubilité, surface spécifique, nature des composantes minéralogiques)).
- **La première hypothèse** suggère que les lois cinétiques considérées comme valides en eau pure ne peuvent s'appliquer aux systèmes verre/eau/argiles. Les raisons de cette inaptitude peuvent être nombreuses. On peut tout d'abord penser que l'hypothèse qui consiste à assimiler le verre à de la silice n'est valable qu'en eau pure car dans ce milieu les éléments lourds sont intégralement retenus dans le gel, du fait de leur faible solubilité. Dans ce cas le changement de pH, température ou de rapport S/V ne modifie pas de façon sensible la distribution des espèces entre la phase aqueuse et le gel. On peut donc considérer que dans une loi de vitesse, quel que soit la façon avec laquelle on prendraient en compte ces éléments (dans un

terme d'affinité globale, ou bien dans des termes d'inhibition), leur contribution serait toujours constante. Par contre, en milieu argileux, où ils sont plus ou moins fortement mobilisés par les argiles, la composition et donc la stabilité thermodynamique du gel se trouve nettement différente de celle du milieu de référence. En ce sens, les éléments lourds mobilisés par les argiles doivent être considérés comme des formateurs de gel à « solubilité non nulle » au même titre que la silice, et par voie de conséquence apparaître comme des variables dans la loi de vitesse. Le même raisonnement peut être tenu pour décrire les interactions entre le verre et les ions orthophosphates [23]. Dans ce type de milieu, la solubilité en silice du verre est supérieure à celle en eau pure, la cinétique d'avancée du front d'attaque est environ trois fois supérieure à celle mesurée en eau pure et ceci est dû à la mobilisation des terres rares du verre par les phosphates (appauvrissement du gel en ces éléments).

- **La deuxième hypothèse** considère un pouvoir catalytique de l'argile par le biais de la solution lixivante. Cette hypothèse n'est pas réaliste tout au moins en ce qui concerne la smectite 4a, pour laquelle nous avons vérifié que l'eau en équilibre avec l'argile ne modifiait pas de façon sensible la cinétique d'altération du verre R7T7. En présence d'argile de Boom, des vitesses d'altération du verre supérieures au V_0 ont été mesurées, témoignant de phénomènes catalytiques. Ces phénomènes impliquant une participation quasi-directe d'espèces aqueuses à l'hydrolyse des liaisons du réseau vitreux ne suffisent cependant pas à expliquer le comportement du verre au contact de cette argile.
- **La troisième hypothèse** concerne la sorption et la diffusion de la silice dans les matériaux d'environnement. La prise en compte dans LIXIVER de ces phénomènes sera effective début 1998. On peut toutefois se demander si la seule prise en compte de la silice sera suffisante pour simuler correctement les données expérimentales, compte tenu des observations qui ont pu être faites pour les autres constituants du gel.
- **La quatrième hypothèse** suppose que les désaccords entre les résultats de la modélisation géochimique et les données expérimentales résident dans des imprécisions sur les valeurs des constantes d'équilibres des phases minérales testées et/ou sur l'inadaptation du modèle de solution solides d'argiles à traiter le cas des argiles naturelles (smectite 4a). Compte tenu du manque de données, il semble prématuré de discuter cette hypothèse. Seule l'identification des phases néoformées plus siliceuses que les phases primaires, leur quantification et la détermination de leur stabilité thermodynamique permettra de tester ces hypothèses. Par ailleurs, la non prise en compte du rôle protecteur du gel dans la loi de vitesse utilisée dans KINDIS constitue très probablement un manque quant on sait le rôle que joue ce dernier sur l'évolution de la cinétique d'altération du verre. Ce type de modélisation devra être remise en œuvre lorsque l'on pourra intégrer dans le code une loi cinétique d'altération du verre plus mécanistique.

5 - INTERACTIONS VERRE/PRODUITS DE CORROSION DES CONTENEURS

Les études sur la lixiviation du verre R7T7 en présence de composés simulant le conteneur métallique, le surconteneur ou leurs produits de corrosion (PC) sont en nombre assez restreint [25] à [29]. Les données expérimentales sont assez cohérentes mais leur interprétation dans l'optique d'une modélisation performante du comportement à long terme du verre est encore peu avancée.

De façon générale, on observe une augmentation de l'altération du verre en présence des différents PC étudiés qu'ils soient sous forme hydroxydes, oxydes et métal. Une exception toutefois : en présence d'hydroxyde de cuivre l'altération du verre est équivalente à celle mesurée en eau pure. A ce jour, il n'est pas possible de conclure quant à l'influence prépondérante des hydroxydes par rapport aux oxydes ou aux métaux. Le nickel et le titane entraînent les effets les plus marqués et ce, qu'ils soient sous forme hydroxyde ou oxyde. En particulier, en présence d'hydroxydes de nickel et de titane et d'oxyde de nickel, la comparaison entre la vitesse d'altération du verre déduite de la perte de masse de l'échantillon en fin d'essai et la vitesse moyenne déduite du relargage des éléments du verre en solution ($V_{\text{moy}} = (\sum x_i V_i) / \sum x_i$) laisse supposer une consommation plus ou moins importante d'éléments issus du verre (Si, Al...) par les oxydes et hydroxydes considérés.

L'augmentation d'un facteur 10 de la surface des hydroxydes pour une même surface réactive de verre entraîne une altération du verre plus grande. Toutefois les conditions expérimentales ne permettent pas de dire si c'est l'augmentation de la surface ou celle du potentiel élémentaire (quantité d'éléments susceptible d'être mis en jeu) qui est la cause de ce phénomène.

La plupart des essais n'a pas été réalisée à pH imposé ; et cela rend délicat la déconvolution des effets relatifs aux différents facteurs sensés jouer sur le comportement du verre. On note par exemple, le maintien du pH acide en présence des hydroxydes de chrome et de cuivre, maintien qui reste inexpliqué.

Les comparaisons entre les épaisseurs de couches observées et les épaisseurs équivalentes en bore calculées ont montré **que l'altération du verre en présence de PC n'était pas isovolumique.**

Les études complémentaires sur ce thème devront tout d'abord tenir compte de données pertinentes sur les caractéristiques des produits de corrosion des conteneurs métalliques qui seront en à proximité du verre (oxydes ou hydroxydes, masse, surfaces spécifiques). C'est une condition sine qua non pour appréhender les mécanismes limitants, et modéliser les transferts de matières à long terme et à l'échelle du champ proche. Dans un rapport technique effectué pour l'ANDRA [30], il est estimé que dans les conditions de stockage, les PC majeurs issus de l'altération en milieu aqueux du conteneur en acier NS24 sont : Fe_3O_4 , Cr_2O_3 , Ni et MnO. Mais il ne traite pas de la surface spécifique des produits.

6 - MODELISATION DES INTERACTIONS VERRE/PC

La simulation avec KINDIS d'essais d'altération du verre en mode statique à 90°C en présence d'hydroxyde de fer amorphe conduit à un échec, dans la mesure où le code ne prévoit aucune influence des hydroxydes de fer sur la cinétique d'altération du verre [17]. Cet échec ne peut pas être expliqué par une maximisation ou minimisation excessive, par le modèle, de la vitesse de dissolution de la phase hydroxyde (les paramètres cinétiques de dissolution de ce type de phases à pH > 5 sont inconnus). Les auteurs pensent que les hydroxydes de fer constituent un substrat favorable à la formation d'un précipité silico-ferrifère moins soluble que l'argile TOT testée dans le modèle.

Des simulations d'essais d'altération du verre R7T7 en mode statique à 90°C et 0.5 cm⁻¹, en présence de différentes quantités de PC (0.005, 0.05 et 0.5g) ont aussi été réalisées par LIXIVER [3]. Le modèle reproduit correctement les résultats expérimentaux pour un rapport M_{PC}/M_{verre} inférieur à 0.002. Pour des valeurs de ce rapport supérieures à 0.002, seule la prise en compte de la sorption du silicium par les PC, à hauteur de 50 mg de Si par gramme de PC, soit environ 3 sites par nm² permet de retrouver approximativement les courbes expérimentales. En l'état actuel, ces données ne sont pas généralisables.

7 - CONCLUSION GENERALE

Cet article met en évidence une inaptitude des modèles actuels à simuler correctement les interactions entre le verre R7T7 et la plupart des matériaux d'environnement (argiles et produits de corrosion des conteneurs et surconteneurs métalliques). Cette inaptitude vient essentiellement du fait que les mécanismes contrôlant les transferts de matières dans ces systèmes complexes ne sont pas tous identifiés et les cinétiques mal connues. Des progrès ont cependant été réalisés ces dernières années et les recherches à venir sur ce thème devront être menées en synergie avec les recherches plus fondamentales menées sur le gel et sur la cinétique d'altération du verre en eau pure.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Méthodologie pour la détermination du comportement à long terme d'un déchet. Norme AFNOR X30-407.
- [2] Vernaz E et Godon N. (1991) - Key parameters of glass dissolution in integrated systems ». SBFNWM XIV, Mat. Res. Soc. Proc. Vol 212, pp.19-30.
- [3] Gin S. et Mestre J.P. (1996) - Influence de matériaux utilisables comme barrières ouvragées sur l'altération du verre Eau Légère de référence R7T7. Document interne au CEA.
- [4] Gin S. et Mestre J.P. (1996) - Influence conjuguée des matériaux de barrière ouvragée et des produits de corrosion des conteneurs métalliques sur l'altération du verre R7T7. Document interne au CEA.

- [5] Gin S. (1997) - Evolution de la silice en champ proche. Données non publiées.
- [6] Godon N. (1988) - Effet des matériaux d'environnement sur l'altération du verre nucléaire R7T7. Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, 365p.
- [7] GODON N., MESTRE J.P. et VERNAZ E. (1991) - Equilibres limites et vitesses finales de corrosion du verre R7T7 en présence de matériaux d'environnement. Document interne au CEA.
- [8] Ayral A. et Phalippou J. (1989) - Synthèse des travaux concernant la connaissance du gel se développant lors de la corrosion des verres pour le confinement des déchets nucléaires. Document interne au CEA.
- [9] Godon N. et Vernaz N. (1990) - Radioactive SON 681817L1C2A2Z1 glass interaction with environmental materials. Part A. Contrat européen FI1W/0180-F. Final Report EUR 13613 EN.
- [10] Godon N., Vernaz E., Thomassin J.H. et Touray J.C. (1989) - Effect of environmental materials on aqueous corrosion of R7T7 glass. SBFNWM XII, Mat. Res. Soc. Proc. Vol 127, pp.97-104.
- [11] Nogues J.L., Mestre J.P., Vernaz E. (1986) - Influence des matériaux d'environnement sur la lixiviation du verre R7T7 - Essais d'orientation. Document interne au CEA.
- [12] Marples J.A.C, Lutze W., Kawanishi M. et Van Iseghem P. (1990) - A comparison of the behavior of vitrified HLW in repositories in salt, clay and granite : part II : Results. SBFNWM XIII, Mat. Res. Soc. Proc. Vol 176, pp.275-282.
- [13] Vernaz E. et Godon N. (1992) - Leaching of actinides from nuclear waste glass : french experience. SBFNWM XV, Mat. Res. Soc. Proc.
- [14] Godon N. (1994) - Rapport de synthèse sur l'altération par l'eau du verre de référence Eau Légère R7T7 en présence de quatre matériaux d'environnement : granite, argile, schiste et sel. Document interne au CEA.
- [15] Tsukamoto M, Bjorner I.K., Christensen H., Hermansson H.P. et Wærme L. (1987) - Leaching of ²⁴¹Am from a radioactive waste glass corroded in the presence of stainless steel corrosion products and/or bentonite. SBFNWM XIII, Mat. Res. Soc. Proc.
- [16] Madé B., Clément A., Fritz B. (1994) - Modeling mineral/solution interactions : the thermodynamic and kinetic code KINDISP. Computer. Geosci., 20, 1347-1363.
- [17] Crovisier J.L. (1996) - Rapport interne CEA-CNRS.
- [18] Advocat T., Gin S., Godon N., Jollivet P., Vernaz E. (1997) - Effect of geological repository parameters on aqueous corrosion of nuclear glass. Rapport EUR 17113 EN.
- [19] Grambow B. (1985) - A general rate equation for nuclear waste glass corrosion. SBFNWM XIII, Mat. Res. Soc. Proc. Vol 44, pp.15-27.

- [20] C. Poinssot, B.Goffé, M.C Magonthier and P. Toulhoat Hydrothermal alteration of a simulated nuclear waste glass : effect of a thermal gradient and of a chemical barrier. Eur. J. Mineral. 8, 533-548, 1996
- [21] R. Pusch, O. Karnland, A. Lajudie, J. Lechelle et A. Bouchet. Hydrothermal field test with french candidate clay embedding steel heater in the Stripa mine. SKB report 9302. Décembre 1992.
- [22] Delage F., Ghaleb D., Dussossoy J.L., Chevalier O. et Vernaz (1992) - A mechanistic model for understanding nuclear waste glass dissolution. J. Nucl. Mat. 190, pp.191-197.
- [23] Gin S. et Vernaz E. (1997) - Aqueous alteration mechanisms and kinetics of French LWR référence glass in the presence of phosphate ions. Soumis au Ninth International Symposium on Water-Rock Interaction, Taupo New-Zeland.
- [24] Jégou C. - Loi cinétique généralisée de l'altération des verres. Thèse de doctorat. CEA/SCD 1995-1998.
- [25] NOGUES J.L., MESTRE J.P., VERNAZ E. (1986) - Influence des matériaux d'environnement sur la lixiviation du verre R7T7 - Essais d'orientation. Document interne au CEA.
- [26] FILLET S., COMPAGNON C., NOGUES J.L. ET VERNAZ E. (1986) - Effet du plomb sur la corrosion du verre R7T7. Document interne au CEA.
- [27] DUSSOSSOY J.L. COMPAGNON C., MESTRE J.P., GODON N. ET VERNAZ E. (1992) - Influence de la présence de produits de corrosion d'un conteneur métallique en NS24 sur l'altération aqueuse du verre inactif de référence R7T7. Première partie.Document interne au CEA.
- [28] GODON N., MESTRE J.P ET VERNAZ E. (1992) - Influence de la présence de produits de corrosion d'un conteneur métallique en NS24 sur l'altération aqueuse du verre inactif de référence R7T7. Deuxième partie. Document interne au CEA.
- [29] MARRILLET J., MESTRE J.P., MAZE C. ET GODON N. (1996) - Influence de la présence de produits de corrosion de conteneurs métalliques sur l'altération aqueuse du verre inactif de référence. 3ème partie. Document interne au CEA.
- [30] CHIVOT J. (1996) - Préparation d'une eau argileuse contenant des produits de corrosion de conteneurs métalliques. Document interne au CEA.
- [31] JOLLIVET P., MONTANELLI T., NICOLAS M. ET VERVAZ E. . (1997) - Détermination du domaine d'application et de validité de la modélisation de l'altération du verre type R7T7. Document interne au CEA.