

ESTIMATION DE L'ALTERATION D'UN BLOC DE VERRE "TYPE R7T7" EN FONCTION DES CONDITIONS DE STOCKAGE

Patrick JOLLIVET, Yves MINET, Michèle NICOLAS, Etienne VERNAZ

DCC / DRRV / SCD, CEA Valrhô Marcoule, BP 171, 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex, France



FR0203228

INCS-ER-1517

ABSTRACT

The PREDIVER code was used to estimate the influence of the major parameters of a geological repository site on the alteration of a high-level vitrified waste package. The kinetic law of glass alteration is based on a deviation concerning saturation with respect to silicic acid. Glass alteration is governed by the coefficient of silicon diffusion in the interstitial water of the gel layer and by the leachate renewal rate (i.e. the flow rate in the repository) if it is of very low magnitude. The effects of other parameters are much less significant. When applied to the alteration of natural basalts, the PREDIVER code overestimates glass alteration, indicating that transport limitations slow down the alteration processes over a long time period.

1 - INTRODUCTION

En France, la plus grande partie de la radioactivité (produits de fission et actinides) provenant du retraitement des combustibles irradiés est confinée dans une matrice vitreuse à base d'oxydes dont les principaux éléments sont le silicium, le bore, le sodium et l'aluminium. Il est envisagé de stocker ces colis de déchets vitrifiés dans une formation géologique. L'évaluation d'un tel site de stockage est basée sur le concept multi-barrières, la première étant constituée par le colis qui correspond uniquement à la matrice vitreuse (le conteneur en acier n'est pas pris en compte). Compte tenu des échelles de temps considérées (> 1 000 ans), l'estimation des temps d'altération de la matrice vitreuse ne peut être obtenue qu'à l'aide de codes de calcul modélisant l'altération du verre et intégrant l'influence des principaux paramètres du stockage (température, débit, composition des eaux souterraines ...). A cet effet, le code PREDIVER a été développé sur la base des principaux mécanismes d'altération du verre R7T7 identifiés au laboratoire (réaction de surface, diffusion et rétention du silicium dans la pellicule d'altération appelée "gel").

Le code PREDIVER a été bâti sur les cinq hypothèses [1] suivantes :

- la loi cinétique d'altération du verre R7T7 est basée sur l'écart à la saturation vis-à-vis du verre en acide silicique :

$$v = v_0 \cdot \left(1 - \frac{C^{int}}{C^*} \right)$$

où C^{int} et C^* représentent la concentration en silicium à l'interface verre sain-gel et à saturation vis-à-vis du verre et v_0 la vitesse initiale de dissolution.

- la rétention du silicium dans le gel est pris en compte de façon empirique sous la forme d'une fonction linéaire [2] de la concentration en silicium en solution.
- on admet que l'on a égalité des flux de matière à l'interface verre sain-gel.
- on admet que l'altération du verre est isovolumique, c'est-à-dire que l'épaisseur de gel est égale à l'épaisseur de verre altéré.
- on considère que le gradient de concentrations en silicium dans l'eau interstitielle du gel est linéaire.

Actuellement, l'influence cinétique de la barrière ouvragée et des produits issus de la corrosion du conteneur métallique n'est pas prise en compte dans le modèle. Il est à noter également que PREDIVER est un modèle d'altération et non un modèle "terme source" car la rétention des radionucléides dans le gel n'est pas encore intégrée dans le code. Il est donc majorant vis-à-vis du "terme source" verre.

2 - INFLUENCE DES PARAMÈTRES DU STOCKAGE

Pour estimer l'influence des paramètres du site sur les temps d'altération du colis, on a effectué un balayage paramétrique autour d'un scénario de base choisi arbitrairement. Les paramètres étudiés sont le coefficient de diffusion du silicium dans l'eau interstitielle du gel, le débit d'eau souterraine dans le stockage, le taux de fracturation du bloc de verre, le pH et la phase thermique du colis. On prendra comme repère deux temps d'altération caractéristiques $t_{1/100}$ et $t_{1/2}$ correspondants aux temps nécessaires pour altérer 1% et 50% d'un bloc de verre. On calculera aussi les fractions annuelles moyennes lixiviées $FAL_{1/100}$ et $FAL_{1/2}$ pour un bloc de verre correspondants aux temps d'altération $t_{1/100}$ et $t_{1/2}$.

2.1 - Cas de base

Lors de l'altération du verre, le pH du lixiviat sera imposé par la nature du site et des barrières ouvragées (BO). Compte tenu des sites potentiels de stockage et du choix de BO argileuses, le pH des eaux souterraines sera vraisemblablement compris entre 7 et 9. Par conséquent, pour le cas de base, nous retiendrons un pH moyen de 8. En raison du gradient géothermique et de la décroissance radioactive des radionucléides après 500 à 1 000 ans (temps de resaturation de la BO), nous prendrons une température constante de 50°C pour les calculs. Selon la nature du site géologique, les débits d'eau attendus dans le stockage devraient être compris entre 0.001 et 0.1 l.m⁻² an⁻¹, ce qui conduit à une valeur moyenne de 0.01 l.m⁻² an⁻¹. En considérant une épaisseur d'eau de 10 cm autour du bloc de verre, ce débit moyen correspond à un taux de renouvellement F du lixiviat de 10⁻⁷ j⁻¹. Le refroidissement du verre dans son conteneur entraîne des contraintes thermiques qui conduisent à la fracturation du verre. Le taux de fracturation correspond au rapport entre la surface lixiviable S par la surface d'un bloc monolithique. Des mesures effectuées à l'échelle 1 [3] ont conduit à un taux de fracturation moyen de 10. Cette valeur conduit à un rapport S/V initial de

94 m⁻¹. Selon les conditions opératoires, la valeur du coefficient de diffusion apparent du silicium D varie entre 10⁻¹¹ m² s⁻¹ pour des essais en mode soxhlet à 10⁻¹⁷ m² s⁻¹ pour des essais en mode statique à 50°C. Comme nous ne savons pas si le gel conservera son pouvoir de barrière diffusionnelle sur des temps longs, nous retiendrons pour le cas de base la valeur soxhlet. La solubilité du verre C* utilisée pour les calculs correspond aux valeurs mesurées expérimentalement entre 50° et 250°C. Les valeurs des paramètres de calculs ci-dessus conduisent à des temps d'altération de 4.1 10⁶ et 2.0 10⁸ ans pour respectivement t_{1/100} et t_{1/2}. Les fractions annuelles moyennes lixiviées correspondantes sont donc de 2.4 10⁻⁹ pour FAL_{1/100} et 2.5 10⁻⁹ pour FAL_{1/2}.

2.2 - Coefficient de diffusion apparent du silicium

Les calculs ont été effectués en conservant les valeurs des paramètres du cas de base et en faisant varier D. Les résultats montrent que D n'a pas d'influence sur l'altération du bloc de verre pour un taux de renouvellement de 10⁻⁷ j⁻¹ et par conséquent, pour les très faibles débits, l'altération du colis est régie par le taux de renouvellement du lixiviat. Pour estimer l'influence de D sur l'altération d'un bloc, on a refait les calculs en prenant un débit de 10 l.m² an⁻¹, correspondant à une valeur de F de 10⁻⁴ j⁻¹. L'évolution des temps d'altération et des fractions annuelles moyennes lixiviées est regroupée ci-dessous :

	Coefficient de diffusion D (m ² s ⁻¹)				T = 50°C F = 10 ⁻⁴ j ⁻¹ S/V = 94 m ⁻¹ pH = 8.0
	10 ⁻¹¹	10 ⁻¹³	10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹⁷	
t _{1/100} (an)	4.1 10 ³	4.1 10 ³	7.7 10 ³	3.6 10 ⁶	
t _{1/2} (an)	2.1 10 ⁵	3.4 10 ⁵	1.4 10 ⁷	1.4 10 ⁹	
FAL _{1/100}	2.4 10 ⁻⁶	2.4 10 ⁻⁶	1.3 10 ⁻⁶	2.8 10 ⁻⁹	
FAL _{1/2}	2.4 10 ⁻⁶	1.5 10 ⁻⁶	3.6 10 ⁻⁸	3.6 10 ⁻¹⁰	

Il faut un pouvoir de barrière diffusionnelle du gel très élevé (correspondant à des gels obtenus en mode statique ou sous faible débit) pour observer une diminution importante des FAL_{1/100}. Pour de grandes quantités de verre altéré (t_{1/2}), l'influence de D est significative pour des valeurs inférieures à 10⁻¹³ m² s⁻¹.

2.3 - Débit de lixiviant dans le site

La prise en compte du débit de lixiviant dans PREDIVER se fait par l'intermédiaire du taux de renouvellement F du lixiviat. F dépend du volume de lixiviat V qui n'est pas facile à déterminer pour un site de stockage. Cependant, V va influencer principalement sur le temps d'atteinte du régime stationnaire et le plus important est la quantité de silicium évacuée du site. Par conséquent, en faisant varier F, on a une bonne idée de l'influence du débit sur l'altération d'un bloc de verre. La gamme de débits étudiée est comprise entre 0.001 et 1 l.m⁻² an⁻¹, ce qui correspond à des valeurs de F comprises entre 10⁻⁸ et 10⁻⁵ j⁻¹. Les calculs ci-dessous ont été effectués en considérant que le gel conserve ses

propriétés de barrière diffusionnelle pour des temps longs compte tenu de la plage de débits retenue.

	Débit dans le stockage ($l.m^{-2} an^{-1}$)			
	0.001	0.01	0.1	1
$t_{1/100}$ (an)	$4.1 \cdot 10^7$	$4.1 \cdot 10^6$	$4.1 \cdot 10^5$	$4.4 \cdot 10^4$
$t_{1/2}$ (an)	$2.0 \cdot 10^9$	$2.0 \cdot 10^8$	$3.4 \cdot 10^7$	$1.5 \cdot 10^7$
$FAL_{1/100}$	$2.4 \cdot 10^{-10}$	$2.4 \cdot 10^{-9}$	$2.4 \cdot 10^{-8}$	$2.3 \cdot 10^{-7}$
$FAL_{1/2}$	$2.5 \cdot 10^{-10}$	$2.5 \cdot 10^{-9}$	$1.5 \cdot 10^{-8}$	$3.3 \cdot 10^{-8}$

$T = 50^\circ C$
 $D = 10^{-15} m^2 s^{-1}$
 $S/V = 94 m^{-1}$
 $pH = 8.0$

On observe que le débit a une influence différente selon qu'on considère les $FAL_{1/100}$ ou bien les $FAL_{1/2}$. Lorsqu'il varie entre 0.001 et 1 $l.m^{-2}.an^{-1}$, le débit a un effet linéaire sur les temps d'altération de 1% du bloc de verre alors que pour des altération à 50%, son influence chute fortement lorsqu'il est supérieur à 0.1 $l.m^{-2}.an^{-1}$. Si on considère que le gel n'est plus protecteur ($D = 10^{-11} m^2 s^{-1}$), on observe un effet linéaire du débit, aussi bien sur les $FAL_{1/100}$ que sur les $FAL_{1/2}$.

2.4 - Taux de fracturation du bloc de verre

L'influence du taux de fracturation sur l'altération du bloc de verre correspond à celle de la surface initiale de lixiviation S puisque le code PREDIVER recalcule à chaque fois la surface de verre sain restante. Les calculs effectués en considérant le gel comme non protecteur montrent que le taux de fracturation n'a aucun effet sur les temps d'altération ou les FAL . Pour observer une influence, il faut faire les calculs en considérant que le gel est protecteur, comme l'indique le tableau ci-dessous :

	Taux de fracturation du bloc				
	1.0	4.6	10.0	16.0	21.4
$t_{1/100}$ (an)	$4.4 \cdot 10^6$	$4.1 \cdot 10^6$	$4.1 \cdot 10^6$	$4.1 \cdot 10^6$	$4.1 \cdot 10^6$
$t_{1/2}$ (an)	$1.5 \cdot 10^9$	$2.7 \cdot 10^8$	$2.0 \cdot 10^8$	$2.0 \cdot 10^8$	$2.0 \cdot 10^8$
$FAL_{1/100}$	$2.3 \cdot 10^{-9}$	$2.4 \cdot 10^{-9}$	$2.4 \cdot 10^{-9}$	$2.4 \cdot 10^{-9}$	$2.4 \cdot 10^{-9}$
$FAL_{1/2}$	$3.3 \cdot 10^{-10}$	$1.9 \cdot 10^{-9}$	$2.5 \cdot 10^{-9}$	$2.5 \cdot 10^{-9}$	$2.5 \cdot 10^{-9}$

$T = 50^\circ C$
 $D = 10^{-15} m^2 s^{-1}$
 $F = 10^{-7} j^{-1}$
 $pH = 8.0$

On note que le taux de fracturation n'a d'influence que pour 50% d'altération du bloc. De plus, au delà de 10, ce paramètre n'a plus aucun effet. Toutefois, cet effet reste mineur car dans ce cas l'altération devient quasiment négligeable du fait du fort caractère protecteur du gel à long terme.

2.5 - pH du lixiviat

Les calculs ont été effectués en reprenant les valeurs des paramètres du cas de base et en faisant varier le pH du lixiviat entre 6 et 10. Les résultats obtenus sont les suivants :

	pH du lixiviat					T = 50°C D=10 ⁻¹¹ m ² s ⁻¹ F=10 ⁻⁷ j ⁻¹ S/V = 94 m ⁻¹
	6	7	8	9	10	
t _{1/100} (an)	4.4 10 ⁶	4.3 10 ⁶	4.1 10 ⁶	2.3 10 ⁶	2.7 10 ⁵	
t _{1/2} (an)	2.2 10 ⁹	2.2 10 ⁸	2.0 10 ⁸	1.1 10 ⁸	1.4 10 ⁷	
FAL _{1/100}	2.3 10 ⁻⁹	2.3 10 ⁻⁹	2.4 10 ⁻⁹	4.3 10 ⁻⁹	3.7 10 ⁻⁸	
FAL _{1/2}	2.3 10 ⁻¹⁰	2.3 10 ⁻⁹	2.5 10 ⁻⁹	4.5 10 ⁻⁹	3.6 10 ⁻⁸	

Lorsque le pH reste inférieur ou égal à 8, les temps d'altération n'évoluent pratiquement pas. Par contre, au-delà de cette valeur, l'influence du pH est importante en raison de la dissociation de l'acide silique. On notera que l'effet du pH est identique, quelle que soit la quantité de verre altéré. On a également effectué des calculs en considérant que le pH était libre. On observe que la valeur du pH passe par un maximum vers pH 10 dans le temps puis tend vers une valeur stationnaire. Le maximum dépend du débit de lixiviant et de la valeur du coefficient de diffusion apparent du silicium.

2.6 - Température du site et phase thermique du colis

Afin de déterminer l'influence de la température du site sur l'altération du colis, on a effectué plusieurs calculs en reprenant les valeurs des paramètres du cas de base mais en considérant différentes valeurs pour la température. Pour déterminer l'influence de la phase thermique du colis, nous avons supposé que la température du bloc de verre variait dans le temps. Le cas 1 et le cas 2 correspondent à des températures maximales respectives de 120° et 190°C vers 10 ans puis décroissance jusqu'à 50°C sur une période de 10⁵ ans. Les calculs conduisent aux résultats suivants :

	Température du colis (°C)					D=10 ⁻¹¹ m ² s ⁻¹ F = 10 ⁻⁷ j ⁻¹ S/V= 94 m ⁻¹ pH = 8
	T = 50° cte	T = 70° cte	T = 90° cte	T = f(t) cas 1	T = f(t) cas 2	
t _{1/100} (an)	4.1 10 ⁶	2.6 10 ⁶	9.3 10 ⁵	3.4 10 ⁶	2.8 10 ⁶	
t _{1/2} (an)	2.0 10 ⁸	1.3 10 ⁸	4.7 10 ⁷	1.7 10 ⁸	1.4 10 ⁸	
FAL _{1/100}	2.4 10 ⁻⁹	3.8 10 ⁻⁹	1.1 10 ⁻⁸	2.9 10 ⁻⁹	3.6 10 ⁻⁹	
FAL _{1/2}	2.5 10 ⁻⁹	3.8 10 ⁻⁹	1.1 10 ⁻⁸	2.9 10 ⁻⁹	3.6 10 ⁻⁹	

On observe que l'influence de la température est modérée entre 50° et 70°C, mais par contre dès 90°C, les temps d'altération diminuent significativement. Les deux cas T=f(t) sont à comparer au cas T = 50°C et on constate que la phase thermique a très peu d'effet sur les FAL. Ceci s'explique par le fait que les t_{1/100} sont plus de dix fois supérieurs à la période où la phase thermique agit. En calculant les FAL sur les milles premières années, on trouve pour une température constante de 50°C et les cas 1 et 2 des FAL de 5.5 10⁻⁸, 1.8 10⁻⁷ et 3.5 10⁻⁷ respectivement. Les temps caractéristiques pour atteindre une altération de 1% (quelques 10⁵ ans) étant très supérieurs à la durée de la phase thermique (quelques 10² ans), il est normal que nous ne voyons que peu d'effet. Par

contre, au cours des cent premières années, la phase thermique a une importance non négligeable, de plus pendant la période où les colis sont le plus radioactif.

2.7 - Effet d'une concentration imposée en acide silicique

La consommation de silicium dans le site de stockage, notamment par précipitation de diverses formes de silice n'est pas pris en compte dans PREDIVER. On peut néanmoins simuler l'effet d'une précipitation de silice en imposant une concentration constante dans le temps en acide silicique H_4SiO_4 . Les calculs ont été effectués en considérant qu'on a précipitation de quartz et de calcédoine, ce qui conduit à des teneurs en silicium en solution respectivement de 5 et 15 $mg.l^{-1}$. Les calculs ont été effectués pour une température de $50^\circ C$, un pH de 8, un rapport S/V de $94 m^{-1}$ et un taux de renouvellement de $10^{-7} j^{-1}$ en considérant le gel comme protecteur puis comme non protecteur. Il sont comparés au cas où la concentration en silicium est calculée par le code (libre).

	Concentration en silicium ($mg.l^{-1}$)					
	$D=10^{-15} m^2 s^{-1}$			$D=10^{-11} m^2 s^{-1}$		
	libre	5	15	libre	5	15
$t_{1/100}$ (an)	$4.1 \cdot 10^6$	$4.0 \cdot 10^3$	$9.5 \cdot 10^3$	$4.1 \cdot 10^6$	$1.1 \cdot 10^1$	$4.4 \cdot 10^1$
$t_{1/2}$ (an)	$2.0 \cdot 10^8$	$1.5 \cdot 10^7$	$3.6 \cdot 10^7$	$2.0 \cdot 10^8$	$2.4 \cdot 10^3$	$7.9 \cdot 10^3$
$FAL_{1/100}$	$2.4 \cdot 10^{-9}$	$2.5 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^{-6}$	$2.4 \cdot 10^{-9}$	$9.1 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-4}$
$FAL_{1/2}$	$2.5 \cdot 10^{-9}$	$3.3 \cdot 10^{-8}$	$1.4 \cdot 10^{-8}$	$2.5 \cdot 10^{-9}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$6.3 \cdot 10^{-5}$

Lorsque le gel est protecteur, l'influence de faibles concentrations en acide silicique est surtout marqué pour les faibles taux d'altération du colis puisque les $t_{1/100}$ sont supérieurs d'environ 3 ordres de grandeur à celui obtenu dans des conditions de saturation en silice (libre). Lorsqu'on atteint un taux d'altération du colis élevé, cet effet est moins marqué puisqu'on a plus qu'une différence de 1 ordre de grandeur. Lorsque le gel est supposé non protecteur, l'effet de précipitation de silice est encore plus notable et devient catastrophique puisqu'on obtient des différences de 5 ordres de grandeur, et ceci aussi bien pour de faibles que d'importants taux d'altération du colis. Il est à noter que le phénomène important est la précipitation de silice, le fait que ce soit du quartz ou de la calcédoine influant peu (facteurs compris entre 2 et 4) sur la durée de vie des colis.

3 - CONCLUSION

Les calculs montrent qu'avec l'hypothèse de la loi du premier ordre, deux paramètres gouvernent l'altération du verre R7T7 dans un stockage. Ce sont le coefficient de diffusion apparent du silicium dans l'eau interstitielle du gel et le débit de lixiviant dans le site. Le taux de fracturation du colis a peu d'effet et seulement lorsqu'il varie entre 1

et 10. Le pH ne commence à avoir un effet qu'à partir de 9, valeur haute attendue dans un site de stockage. Notons que la consommation de silicium par précipitation ou adsorption n'est pas prise en compte dans le modèle. En effet, le CEA propose de saturer tous les sites d'adsorption de la BO par des ajouts siliceux inactifs. Par ailleurs, dans le cas du verre R7T7, aucune reprise de corrosion liée à des néoformations minérales n'a pu être mise en évidence, même à long terme (15 ans).

Le problème qui se pose pour évaluer le temps d'altération d'un colis de verre est de savoir si le gel restera stable sur des temps très longs (plusieurs milliers d'années) et s'il conservera son pouvoir de barrière diffusionnelle comme il est observé sur des temps courts (quelques années). En appliquant PREDIVER à l'altération de basaltes, on trouve que le modèle surestime fortement l'altération des échantillons naturels lorsqu'on considère le gel comme non-protecteur. Pour retrouver l'ordre de grandeur des valeurs expérimentales [4], il faut considérer que le gel conserve ses propriétés protectrices à long terme [5]. Ceci ne permet pas de conclure que la palagonite soit une forte barrière diffusionnelle mais donne des informations qualitatives très importantes. En effet, la précipitation de phases silicatées pourrait entraîner une déstabilisation du gel et une reprise de l'altération. Dans ce cas, le code PREDIVER devrait sous-estimer l'altération. Or, au contraire, le modèle surestime l'altération et ceci montre que ce sont les phénomènes de transport qui limitent les échanges solide-solution. C'est ce dernier cas de figure qui est observé. La comparaison avec les analogues naturels nous conforte donc dans le choix des hypothèses du modèle.

REFERENCE :

- [1] P. Jollivet, T. Montanelli and E. Vernaz , Modeling the life time of a high-level waste containment glass package under various conditions , GLOBAL'95 Versailles (1995).
- [2] F. Delage, D. Ghaleb, J.L. Dussossoy, O. Chevalier and E. Vernaz , A mechanistic model for understanding nuclear waste glass dissolution , Journal of Nuclear Materials 190 , pp. 191-197 , (1992).
- [3] J.P. Moncouyoux, A Aure and C. Ladirat , Investigation of full-scale high-level waste containment glass block , Contrat CCE FI 1W-0182 , January 1988 - June 1990 , Final report.
- [4] M. J. Jercinovic and R. C. Ewing , Basaltic glasses from Icelande and the deep sea: Natural analogues to borosilicate nuclear waste-form glass , JSS Project 88-01 , December 1987.
- [5] P. Jollivet, T. Montanelli and E. Vernaz, *à paraître dans Nuclear Technology (1998).*