

MÉCANISMES ET CINÉTIQUE D'ALTÉRATION PAR L'EAU DES VERRES BASALTIQUES, ANALOGUES NATURELS DES VERRES DE CONFINEMENT DES PRODUITS DE FISSION

Isabelle TECHER⁽¹⁾, Thierry ADVOCAT⁽¹⁾, Etienne VERNAZ⁽¹⁾,
Joël-Roger LANCELOT⁽²⁾, Jean-Michel LIOTARD⁽²⁾

¹ CEA - Valrho DCC/DRDD/SCD - BP 171, 30207 Bagnols sur Cèze

² UMR 5567 CNRS-UM II, cc 66, pl. Eugène Bataillon, 34095 Montpellier cedex 05



FR0203236

2MIS-FR-1525

ABSTRACT

Dissolution experiments of a basaltic glass were carried out at 90°C for different reaction progresses. The initial dissolution rate was compared with values obtained for rhyolitic glass and the R7T7 nuclear glass. The activation energy was also determined by computing literature data. The results provide similar reactionnal mechanism for basaltic and nuclear glasses. Dissolution rates measured under saturation conditions were compared to theoretical dissolution rates. These ones were calculated using two kinetic models : the first rate equation is the Grambow's law which only takes into account orthosilica acid activity ; the second rate equation was proposed by Daux et al., where silica and aluminum are combined to formulate the affinity. The comparison between experimental and theoretical results point out that these two models are not appropriate to describe the alteration kinetic of basaltic glasses.

1 - INTRODUCTION

Les connaissances acquises depuis plusieurs années sur les processus et les cinétiques réactionnelles d'altération des verres borosilicatés ont permis d'établir des modèles de prédiction du comportement à long terme de ces matériaux. Ces modèles s'appuient toutefois sur des extrapolations des connaissances du comportement à court terme, car en aucun cas, les périodes de temps requises pour un système de stockage ne pourront être atteintes en laboratoire. Il est donc impossible de démontrer l'exactitude des prédictions du comportement à long terme de tels systèmes à partir de ce type d'expérience. L'étude des systèmes géologiques, ayant évolué sur des échelles de temps considérables (de l'ordre de plusieurs millions d'années), constitue un élément important d'appréciation de ces prédictions. L'idée de considérer les verres naturels comme des analogues des verres nucléaires, et donc de les utiliser à la validation des modèles de comportement à long terme, a été proposée en 1979 par Ewing et al. [1]. Un tel objectif nécessite la détermination des mécanismes d'altération et des constantes cinétiques intrinsèques de ces verres. Ces paramètres seront déterminés via des expériences en laboratoire. Les vitesses théoriques d'altération des verres basaltiques proposées par les modèles du comportement à long terme seront par ailleurs confrontées aux vitesses moyennes d'altération des verres basaltiques naturels, vitesses déduites d'une relation simple « épaisseur de palagonite / temps d'altération ».

2 - DÉTERMINATION DES CONSTANTES CINÉTIQUES INTRINSÈQUES DES VERRS BASALTIQUES ET DES VERRS RHYOLITIQUES : VITESSES INITIALES D'ALTÉRATION

Les vitesses initiales d'altération d'un verre basaltique synthétique et d'un verre rhyolitique synthétique sont déterminées pour une température de 90°C. Les valeurs obtenues sont respectivement pour ces deux verres de 0,7 g.m⁻².j⁻¹ [2] et de 0,03 g.m⁻².j⁻¹ [3]. Ces résultats exprimés en logarithmes, sont reportés en fonction de l'inverse de la température et comparés aux vitesses d'altération initiales déterminées pour différentes températures dans la littérature (figures 1 et 2).

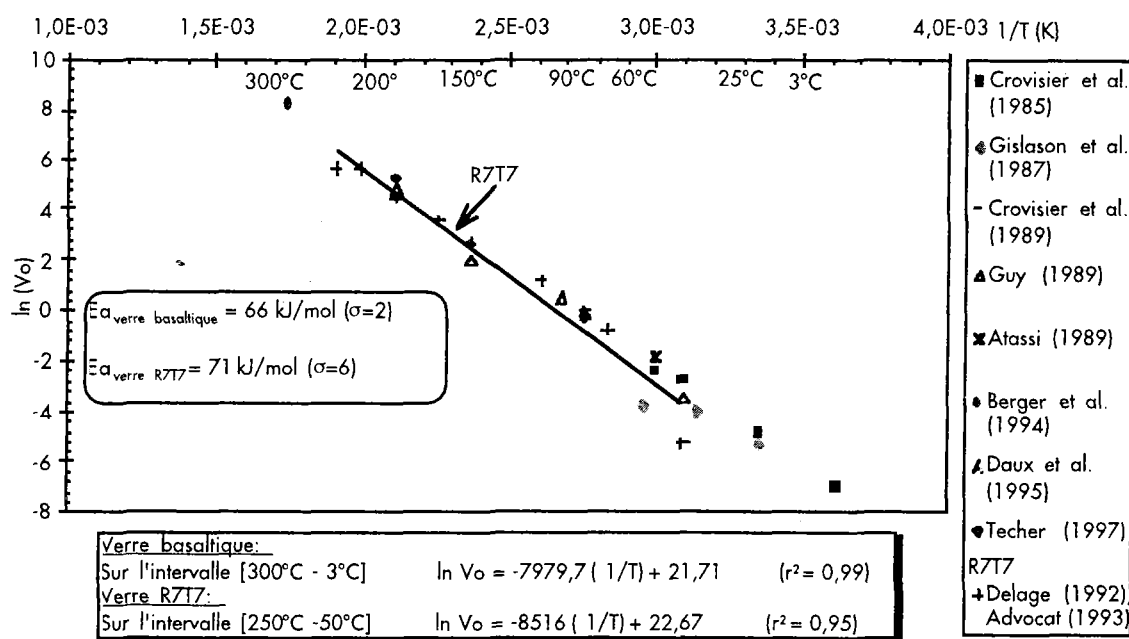


Figure 1 : Evolution des vitesses initiales d'altération du verre basaltique et du verre R7T7 en fonction de la température. Détermination des énergies d'activation.

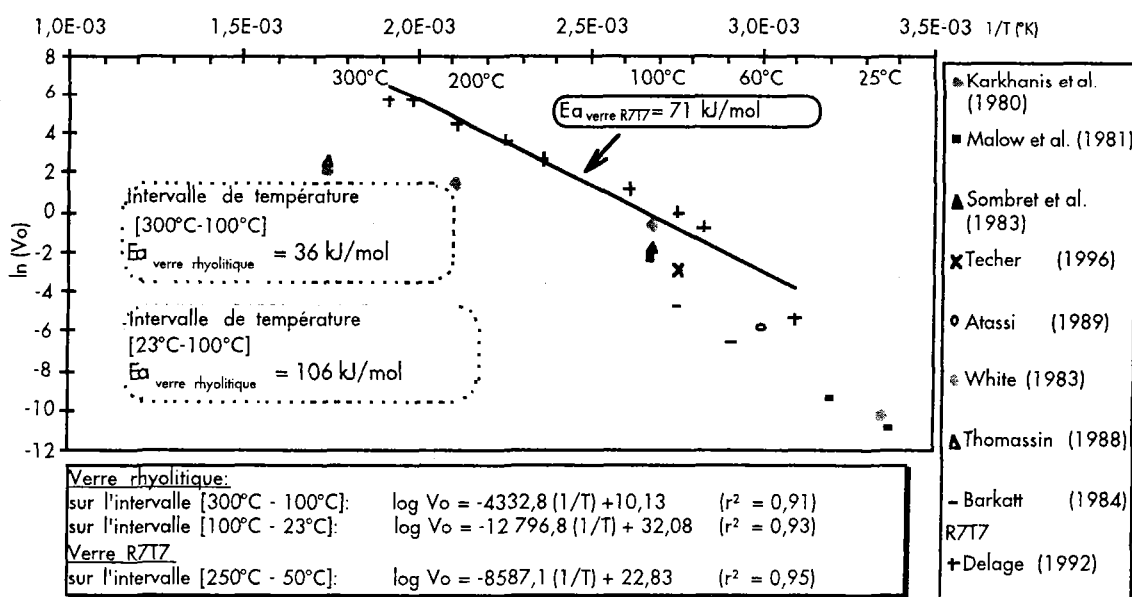


Figure 2 : Evolution des vitesses initiales d'altération du verre rhyolitique et du verre R7T7 en fonction de la température. Détermination des énergies d'activation.

Les vitesses initiales d'altération du verre basaltique augmentent de façon linéaire avec la température, linéarité qui conduit à définir une énergie d'activation de 66 kJ/mole, constante sur l'intervalle de température considéré [300°C - 3°C]. Cette valeur est comparable à celle déterminée pour le verre R7T7 ($E_a = 71$ kJ/mole) attestant de mécanismes réactionnels identiques pour ces deux verres. Dans le cas du verre rhyolitique, bien que la tendance évolutive soit la même, l'énergie d'activation n'est pas du même ordre de grandeur ; de plus elle n'est pas constante sur l'intervalle de température considéré [300°C - 23°C]. On distingue :

- un domaine de hautes températures, entre 300°C et 100°C, pour lequel l'énergie d'activation de la réaction est faible : $E_a = 36$ kJ/mole
- un domaine de basses températures, entre 100°C et 23°C, caractérisé par une énergie d'activation plus élevée : $E_a = 106$ kJ/mole.

Ces valeurs très distinctes indiquent des mécanismes réactionnels différents suivant la température de la réaction. Ce comportement s'oppose très fortement à celui du verre basaltique et du verre nucléaire R7T7.

3 - LE VERRE BASALTIQUE : COMPORTEMENT À FORT PROGRÈS DE RÉACTION - SOLUBILITÉ INTRINSÈQUE

L'avancement de la réaction est simulé par des rapports S/V élevés. Le comportement du verre basaltique en présence d'une solution d'eau ultra pure, suivant des rapports S/V de 0,5 et de 200 cm⁻¹, est étudié et comparé à celui du verre nucléaire R7T7. Le verre basaltique utilisé pour les essais à 200 cm⁻¹ est dopé à 3,5% de Li₂O. Les faits expérimentaux traduisent une basicité importante des lixiviats du verre basaltique. Ainsi, la valeur de pH de 8,38 atteinte après 1 jours d'altération au cours de nos essais à S/V = 0,5 cm⁻¹, n'est obtenu sur le verre R7T7, qu'au bout de 14 jours d'altération en milieu non agité [4]. Aux essais à S/V = 200 cm⁻¹, le pH atteint des valeurs maximales de 11,12, alors que le pH maximal des lixiviats du verre R7T7 est de 9,54. L'augmentation importante du pH pour les essais à fort S/V est un artefact associé à la forte teneur en lithium du verre. Elle a une conséquence directe sur l'altération du verre : en effet, à pH > 8,9, la dissociation de l'acide orthosilicique devient un phénomène prépondérant, conduisant à augmenter la solubilité de la silice et par conséquent, celle du verre basaltique. Aussi, en reliant les concentrations en Si (et d'autres éléments majeurs du verre tels que Na et Li) des différentes expériences, au paramètre S/Vxt, on observe l'atteinte de concentrations quasiment stationnaires en Si, pour les essais à 0,1 et 0,5 cm⁻¹, mais l'évolution ne tend toutefois pas vers une asymptote pour les valeurs (S/Vxt) les plus élevées, comme c'est le cas pour le verre R7T7. C'est au contraire une allure quasiment exponentielle qui est alors observée (figure 3) : les fortes teneurs en lithium du verre ont occasionnées des augmentations de pH si importantes que la solution est restée en deçà de la saturation.

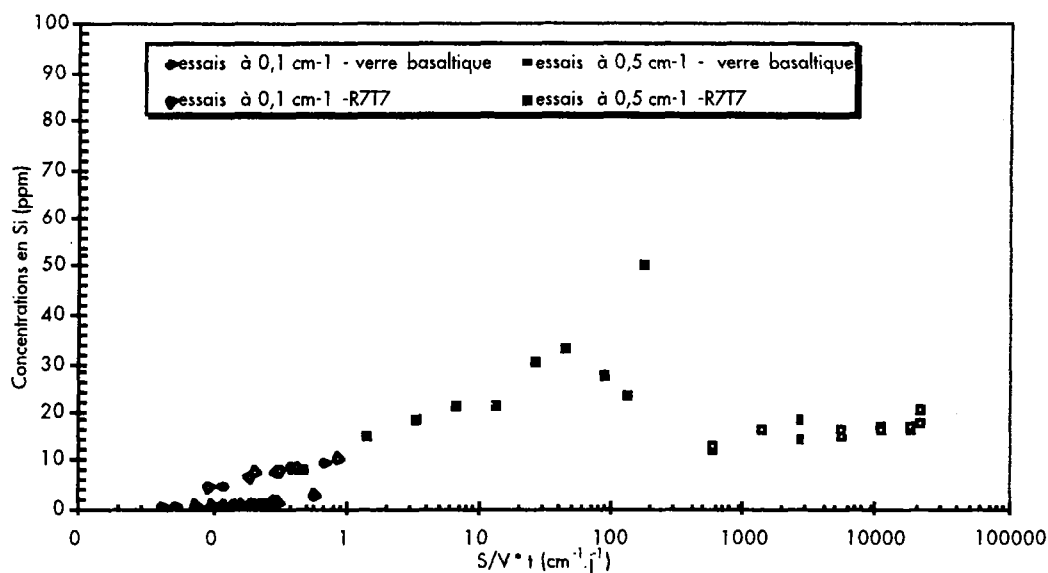


Figure 3 : évolution des concentrations en silice en fonction du paramètre S/Vxt , dans les lixiviats du verre basaltique et du verre R7T7.

Les essais à fort S/V constituent généralement un artifice expérimental pour déterminer les phénomènes d'altération en condition de saturation. Dans le cas présent les conditions proches de l'équilibre n'ont pas été atteintes et résultent d'un dopage trop important en Li_2O du verre. Par conséquent, on observe une décroissance continue de l'activité en acide orthosilicique au cours de l'altération du verre basaltique, décroissance qui s'oppose à l'évolution constante de l'activité en acide orthosilicique obtenue lors de l'altération du verre R7T7, dans des conditions expérimentales identiques ($\log(H_4SiO_4^0)_{R7T7} = -3,009$ [4]).

A $90^\circ C$, la vitesse d'altération du verre basaltique dans des conditions de $S/V = 200 \text{ cm}^{-1}$, aux échéances de temps les plus longues est plus de 200 fois inférieure à la vitesse d'altération initiale.

4 - CINÉTIQUE D'ALTÉRATION DU VERRE BASALTIQUE

Deux lois sont actuellement proposées pour décrire la cinétique d'altération du verre basaltique, loin et proche de l'équilibre, à $90^\circ C$:

- la loi de Grambow [5], loi du premier ordre, définie pour les verres nucléaires et appliquée aux verres basaltiques [6], pour laquelle l'affinité réactionnelle est gouvernée par la seule silice en solution:

$$(1) \quad V = 3,738 \times 10^{-15} \times [H^+]^{-0,44} \cdot \left(1 - \frac{[H_4SiO_4^0]}{[H_4SiO_4^0]_{sat}} \right)$$

V : vitesse d'altération (mole/cm²/s par exemple); H^+ l'activité des protons en solutions (mole/l) ; $[H_4SiO_4^0]$: activité en acide orthosilicique en solution (mole/l) ; $[H_4SiO_4^0]_{sat}$: activité en acide orthosilicique à saturation (mole/l).

- la loi de Daux et al. [7] qui fait intervenir dans l'affinité réactionnelle le rôle de la silice, de l'aluminium et du fer en solution :

(2)

Ces deux modèles sont testés à partir de résultats expérimentaux de l'altération en laboratoire des verres basaltiques à 90°C en considérant, dans une première approximation, l'activité en H_4SiO_4 à saturation définie sur le verre R7T7. Les faits suivants apparaissent (figure 4) :

- En condition initiale, le modèle de Grambow [5] appliqué aux verres basaltiques [6] rend effectivement compte des résultats expérimentaux, il s'en écarte d'autant plus que le milieu se charge en silice. Ces faits impliquent, qu'à fort progrès de réaction, la cinétique d'altération n'est plus gouvernée par la seule silice en solution et que d'autres facteurs inhibiteurs doivent être pris en compte pour expliquer les faibles vitesses observées au cours des essais.
- Les résultats obtenus à partir du modèle de Daux et al. [7] attestent du rôle inhibiteur de l'Al en solution à fort progrès de réaction. La prise en compte de ce paramètre n'explique cependant pas les faibles vitesses expérimentales obtenues.

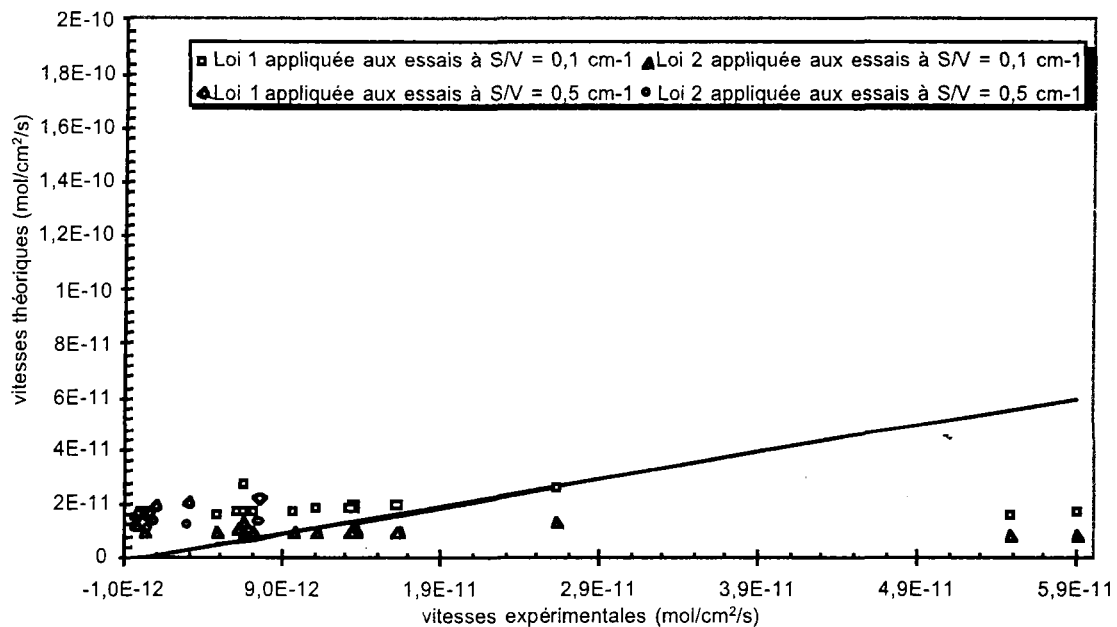


Figure 4 : relation entre vitesses d'altération théoriques du verre basaltique, calculées à partir des modèles de Guy et de Daux et al., et vitesses expérimentales déduites des essais en laboratoire à 90°C.

5 - VITESSES D'ALTÉRATION DES VERRES BASALTIQUES NATURELS

Les verres naturels sont généralement altérés par l'eau (eaux météoriques, eau de mer etc.) sur des périodes de temps pouvant atteindre plusieurs millions d'années (voire dizaines de millions d'années) et leur étude actuelle renseigne sur la nature et les

propriétés des produits d'altération développés à partir de ces verres. L'étude des épaisseurs de palagonite, produit d'altération des verres basaltiques, permet par ailleurs d'approcher les vitesses moyennes d'altération, sur les bases d'une simple relation « épaisseur de palagonite / temps d'interaction ». Cette approche se heurte toutefois à certaines difficultés, comme par exemple celle de déterminer les temps effectifs de contact fluides / verre. A ce titre, les travaux sur les verres naturels doivent considérer avec attention le contexte géologique du système afin de pouvoir assimiler par exemple l'âge du verre à celui du temps de réaction. Ainsi, en a-t-il été pour l'étude des bordures vitreuses des basaltes des dykes du Salagou (Hérault) mis en place il y a 14 Ma^[8]. De nombreuses études de verres basaltiques naturels ont été recensées et ont permis d'apprécier les vitesses d'altération de ces verres. La compilation de ces données indique qu'il n'existe pas une valeur unique de vitesse mais qu'au contraire une grande disparité s'observe. Pour un même temps « t » d'altération, les épaisseurs de palagonite varient de plusieurs ordres de grandeur. Les calculs de vitesse effectués par PREDIVER (code de calculs appliqué au comportement des colis de verre en stockage profond) conduisent à une vitesse moyenne d'altération comprise entre 25 $\mu\text{m}/1000$ ans et 0,01 $\mu\text{m}/1000$ ans suivant la valeur prise en compte pour le coefficient de diffusion du silicium dans le gel (gel protecteur, $D_{\text{Si}} = 10^{-15}$ m^2/s ou non protecteur, $D_{\text{Si}} = 10^{-11}$ m^2/s). Plus les verres considérés sont âgés, plus les taux d'altération déduits des épaisseurs de palagonite se rapprochent de ceux calculés par PREDIVER lorsque le rôle de diffusion dans la pellicule est négligeable. Les données sur les taux d'altération des verres basaltiques naturels laissent suggérer le rôle protecteur de cette pellicule sur les périodes de temps les plus longues.

6 - CONCLUSION

L'altération du verre basaltique à 90°C a été étudiée pour différents progrès de réaction. Dans les conditions initiales le verre basaltique s'altère suivant une vitesse de 0,7 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$, vitesse comparée à celle du verre rhyolitique et à celle du verre nucléaire R7T7. La compilation des vitesses d'altération relevées pour différentes températures, a permis d'appréhender la similitude des mécanismes d'altération entre le verre basaltique et le verre nucléaire R7T7 avec une énergie d'activation moyenne de 68 kJ/mole constante quelle que soit la température considérée. Dans le cas du verre rhyolitique, les mécanismes réactionnels sont différents suivant que l'on considère les hautes (>100°C) ou basses températures. La dissolution du verre basaltique, caractérisée par une forte basicité des lixiviats, est plus importante que celle du verre nucléaire. L'activité en H_4SiO_4 à saturation n'a pas pu être déterminée sur un verre basaltique dopé à 3,5% de Li_2O , la forte teneur en lithium occasionnant des augmentations de pH telles que la solution est restée en deçà de la saturation. La loi de Grambow, établie pour les verres nucléaires, dans un premier temps, ne peut être appliquée aux verres basaltiques, qu'en faisant intervenir la valeur en H_4SiO_4 à saturation du verre R7T7. Les tests effectués sur ce modèle ainsi que sur celui de Daux et *al.*, rendent compte du seul rôle de la silice en solution en condition initiale; silice et aluminium interviennent en tant que facteur

inhibiteur de la réaction à plus fort progrès de réaction, mais leurs seuls rôles ne justifient pas les faibles vitesses expérimentales. Dans l'état actuel des réflexions, il semblerait logique d'étendre le calcul de l'affinité réactionnelle à plus d'espèces chimiques présentes dans le système. Enfin, l'étude des verres naturels, atteste d'un rôle protecteur de la pellicule d'altération sur les périodes de temps les plus longues.

REFERENCES

- [1] Ewing R.C., Haaker R.F. (1979) Naturally occurring glasses : analogues for radioactive waste forms. *Battelle PNL, report 2776/UC-70*, 71p.
- [2] Techer I., Advocat T., Maze C., Chouchan J.L, (1997) Les équations cinétiques décrivant l'altération du verre basaltique, analogue naturel des verres de confinement des produits de fission NT/SCD/N°97.10
- [3] Techer I., Advocat T., Chouchan J.L (1997) Mesure de la vitesse d'altération initiale d'un verre rhyolitique (obsidienne) NT/SCD/N° 97.02
- [4] Advocat T. (1991) Les mécanismes de corrosion en phase aqueuse du verre nucléaire R7T7. Approche expérimentale. Essai de modélisation thermodynamique et cinétique. *Thèse de l'Université de Strasbourg*. 213p.
- [5] Grambow B. (1985) A General rate equation for nuclear waste glass corrosion. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 44, pp 15-27.
- [6] Guy C. (1989) Mécanismes de dissolution des solides dans des solutions hydrothermales déduits du comportement de verres basaltiques et de calcites déformées. *Thèse de l'Université P. Sabatier de Toulouse*. 188p.
- [7] Daux V., Guy C., Advocat T., Crovisier J.L., Stille P. Kinetic aspects of basaltic glass dissolution at 90°C: role of aqueous silicon and aluminium. *Soumis à la revue Chemical Geology*.
- [8] Techer I. (1996) Etude de verres volcaniques comme analogues naturels de verres artificiels altérés. *Mémoire de DEA de l'université de Montpellier II*. 42 p.