

DES VERRES GARANTIS POUR DES MILLIONS D'ANNÉES

Quelle(s) que soi(en)t la (ou les) solution(s) finalement adoptée(s) pour la gestion à long terme des actinides mineurs et des produits de fission, la question du comportement à long terme des déchets vitrifiés est posée depuis l'origine, puisque c'est sous cette forme qu'ils sont aujourd'hui conditionnés en France et pourraient être stockés en couches géologiques profondes. Les chercheurs appuient leur démonstration sur l'étude de trois effets principaux : la chaleur, l'auto-irradiation et l'altération par l'eau, inéluctable à très long terme quels que soient les scénarios de stockage. Ils ont établi des modèles spécifiques puis globaux prenant en compte des mécanismes physico-chimiques décrits de plus en plus finement. En conclusion, ils peuvent garantir pour ce type de conditionnement, dans des conditions optimisées, des durées de vie supérieures au million d'années.



Thierry Foulon/CEA

Des études de comportement à long terme (CLT) des verres de confinement des **produits de fission** ont été entreprises au CEA/Valrhô-Marcoule il y a plus de vingt ans. Leur but ? Répondre aux questions suivantes : Les propriétés intrinsèques du verre (état vitreux, durabilité chimique, propriétés mécaniques, etc.) sont-elles susceptibles d'évoluer à long terme, par exemple sous l'effet de la chaleur ou de l'**auto-irradiation** ? Est-il possible de **modéliser** la cinétique d'altération par l'eau, inéluctable à très long terme, d'un **colis** de verre soumis à

différents scénarios de **stockage** géologique, et avec quel degré de confiance ? (voir *Pré-dire le comportement à long terme des colis de déchets*).

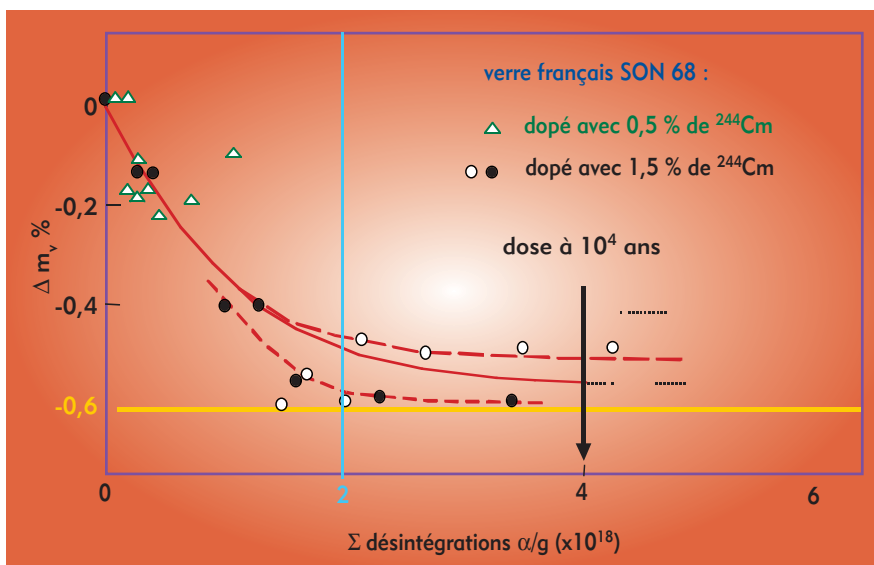
Une méthodologie rigoureuse

Il faut environ 10 000 ans pour que l'**activité** d'un verre de confinement des produits de fission, issus du **traitement** du **combustible** d'un **réacteur à eau sous pression**, revienne au niveau de celle du minerai naturel qu'il a fallu extraire pour produire de l'électricité. Compte

La chaîne blindée DHA du laboratoire Atalante, à Marcoule, où sont réalisés les verres dopés aux actinides afin d'étudier "en accéléré" les effets de l'auto-irradiation. En médaillon, un verre dopé au ²³⁸Pu fabriqué dès 1975 au laboratoire Vulcain.



Figure 1. Évolution, en fonction de la dose intégrée, de la masse volumique d'un verre de type R7T7 dopé au curium 244.



tenu de ce type d'échéance, il n'est pas possible de fonder de certitude sur une simple extrapolation des résultats de laboratoire. La prédiction du CLT sera donc nécessairement basée sur la compréhension des mécanismes de base de l'altération et la modélisation de leur cinétique. Par ailleurs, le CLT d'un matériau n'est pas une donnée intrinsèque mais dépend pour une large part de son environnement. Il ne pourra être déterminé que dans des scénarios spécifiés. Une démarche scientifique rigoureuse a donc été bâtie et fait l'objet d'une norme internationale⁽¹⁾.

Des millénaires simulés en quelques années

Les principales sources d'irradiation dans les verres nucléaires résultent : des désintégrations **alpha** (α) issues des **actinides** (américium, curium, plutonium...) des désintégrations **bêta** (β) provenant des produits de fission (césium 137, strontium 90...), des transitions **gamma** (γ) accompagnant les désintégrations β et α . Les désintégrations α , caractérisées par la création d'un **noyau de recul** et l'émission d'une particule α (4 à 6 MeV⁽²⁾) qui en fin de parcours génère un atome d'hélium, sont les principales sources de déplacements atomiques. En particulier, les noyaux de recul qui déposent une énergie

importante (~ 0,1 MeV) sur une distance courte (~ 30 nm⁽³⁾) conduisent à des déplacements en cascade, rompant ainsi un grand nombre de liaisons chimiques, qui font de ce type de désintégrations la principale cause de dommage potentiel à long terme.

L'effet des désintégrations α a tout d'abord été étudié par la réalisation de *verres dopés aux actinides*. Des verres dopés au curium 244 permettent d'obtenir en quelques années des **doses intégrées** équivalentes à celles qu'auraient subies les verres nucléaires réels après plusieurs milliers d'années, soit de l'ordre de 4 à 5·10¹⁸ désintégrations α/g pour le verre français de référence **R7T7** après 10000 ans.

Ces travaux sur les effets de l'*auto-irradiation* ont permis de faire à l'échelle macroscopique des constatations rassurantes. La première est que la variation de volume est faible et plafonne à une valeur de 0,6 % au-delà d'une dose intégrée de l'ordre de 2·10¹⁸ α/g (figure 1), la deuxième qu'aucune modification notable de la résistance à la corrosion aqueuse n'est observée. Enfin, non seulement le verre n'est pas fragilisé par la dose intégrée mais c'est au contraire une amélioration des propriétés mécaniques (diminution de la fragilité et augmentation de la résistance à la fracturation) qui est mesurée, plafonnant là encore à la dose de 2·10¹⁸ α/g .

Ces phénomènes de saturation conduisent à penser qu'un équilibre entre création et guérison de défauts est probablement atteint.

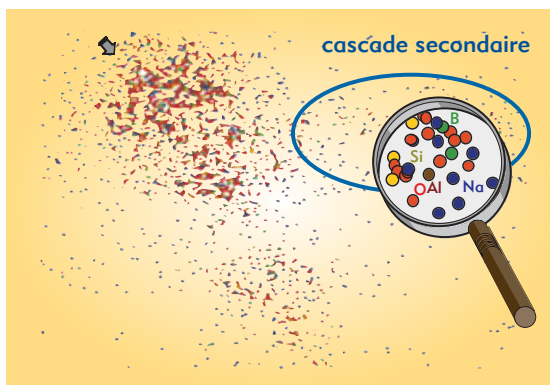
Reconstruction quasi-instantanée de la structure sous irradiation α

Une deuxième approche est centrée sur la modélisation atomistique. En particulier, la **dynamique moléculaire** permet d'appréhender les effets balistiques induits par la décélération des noyaux de recul (NR) émis à l'issue des désintégrations α . Des études récentes menées sur des verres simplifiés représentatifs de la matrice de base du verre R7T7 (SiO₂, B₂O₃, Al₂O₃, Na₂O, ZrO₂) ont montré la grande capacité de ce type de verre à restaurer sa structure à l'issue du passage d'un noyau de recul.

Il est possible d'étudier par ordinateur la phénoménologie de ces déplacements atomiques, même si les moyens de calcul actuels obligent à limiter l'énergie des noyaux pour ne pas sortir d'une "boîte" de 500 000 atomes modélisés. L'étude des cascades de déplacement permet par exemple d'évaluer le nombre d'atomes déplacés de plus de 1 angström suite à la collision du réseau vitreux par un noyau d'uranium d'une énergie donnée (figure 2).

Si on étudie le degré de dépolymérisation⁽⁴⁾ du réseau vitreux caractérisé par la différence entre le nombre de liaisons rompues et le nombre de liaisons restaurées (figure 3), il apparaît que la structure vitreuse passe effectivement par un pic de dépolymérisation immédiatement après le passage du noyau de

Figure 2. Simulation par dynamique moléculaire d'une cascade de déplacements atomiques induite par un noyau de recul d'uranium de 4 keV dans la matrice de base d'un verre R7T7 et faisant apparaître les atomes déplacés de plus de 1 angström.



(1) Norme européenne ENV 12 920 définissant la méthodologie pour la détermination du comportement à la lixiviation d'un déchet dans des conditions spécifiées.
 (2) mégaelectronvolt (1 MeV = 10⁶ eV).
 (3) nanomètre (1 nm = 10⁻⁹ m).
 (4) Rupture progressive d'un enchaînement de molécules semblables appelées monomères.

recul mais qu'elle se reconstruit en quasi totalité en quelques picosecondes (10^{-12} s) du fait de l'onde thermique induite par la désintégration α . Il est intéressant de noter que la reconstruction du réseau est facilitée par la présence du sodium dont les atomes, moins fortement liés au réseau, rendent probablement plus facile la réorganisation des entités déplacées, nécessaire à la repolymérisation du verre. Ce type d'approche est donc complémentaire des expériences et permet d'interpréter au niveau microscopique les résultats macroscopiques obtenus sur des verres dopés.

Altérabilité inchangée sous rayonnements β et γ

En ce qui concerne les rayonnements β et γ , les simulations du vieillissement ont été abordées essentiellement au moyen d'une irradiation externe (faisceaux d'électrons, rayonnement γ). Ces techniques engendrent des effets perturbateurs qui rendent l'interprétation des résultats difficile. Ce type de rayonnement a pu produire quelques modifications structurales visibles sur des verres simples par des mesures de spectroscopie fine. Cependant, on n'a mesuré sur les verres nucléaires irradiés en β et γ aucune variation des propriétés macroscopiques comme le volume ou l'altérabilité.

Une altérabilité chimique mieux comprise

Sous l'impulsion des recherches nécessaires à la prévision du comportement à long terme des verres nucléaires, de très grands progrès ont été faits dans la compréhension des mécanismes d'altération des verres complexes. En France, en particulier, de nombreuses études ont été entreprises pour comprendre et modéliser les mécanismes d'altération par l'eau du verre R7T7 ainsi que de verres modèles simplifiés, en fonction des



Prélèvement d'échantillons de lixiviat sur un appareillage du type Soxhlet afin d'évaluer les teneurs en éléments relargués par un verre "nucléaire".

Thierry Foulon/CEA

très nombreux paramètres d'environnement en **entreposage** ou en stockage : température, pH, rapport surface de verre sur volume d'eau, nature et débit de l'eau, matériaux d'environnement, etc. Ces études, à la croisée de nombreuses disciplines (matériaux, physique, chimie, géochimie, mathématiques...) sont réalisées en partenariat avec un grand nombre de laboratoires français et européens.

D'une manière générale, lorsqu'un verre est mis en présence d'eau, après une étape initiale marquée par l'interdiffusion⁽⁵⁾, la dis-

solution du verre devient congruente pour les éléments majeurs (silicium, bore, aluminium, sodium...). C'est la phase durant laquelle le verre se dissout à une vitesse initiale V_0 . Cette phase est caractéristique de la stabilité intrinsèque de la matrice. Elle correspond à la vitesse maximale d'**hydrolyse** en eau pure. La valeur de V_0 dépend essentiellement de la composition du verre, de la température (énergie d'activation de l'ordre de 70 kJ/mole) et du pH (minimum à pH neutre).

Dans des conditions de lixiviation statiques ou très faiblement renouvelées, typiques d'un stockage géologique, cette phase est rapidement suivie par une phase intermédiaire

(5) Relâchement préférentiel des éléments alcalins sur une très faible épaisseur du verre.

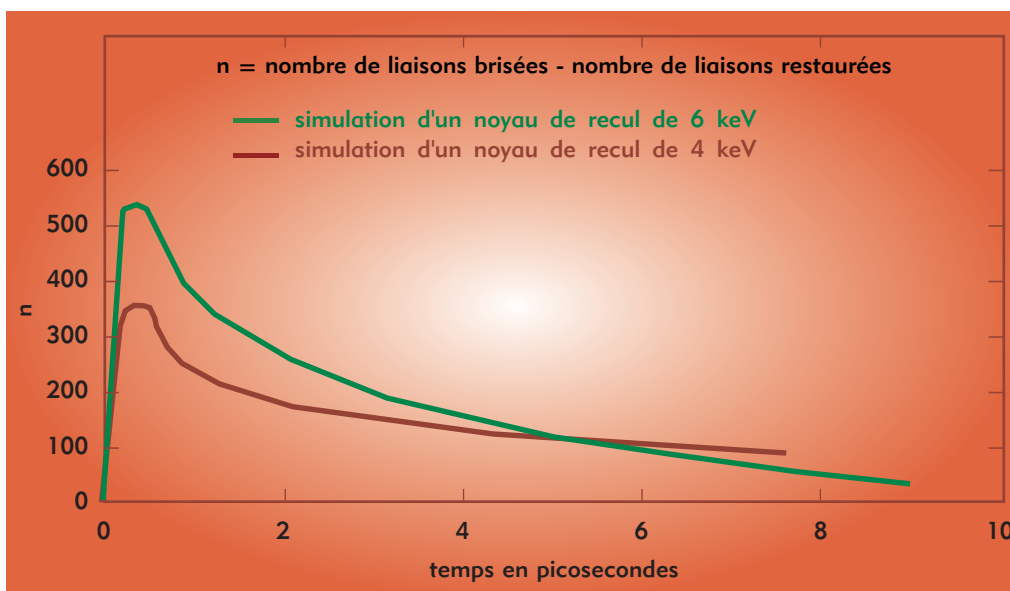


Figure 3. Évolution dans le temps du degré de dépolymérisation du réseau vitreux d'un verre, caractérisé par la différence entre le nombre de liaisons rompues et le nombre de liaisons restaurées, au cours du passage d'un noyau de recul.

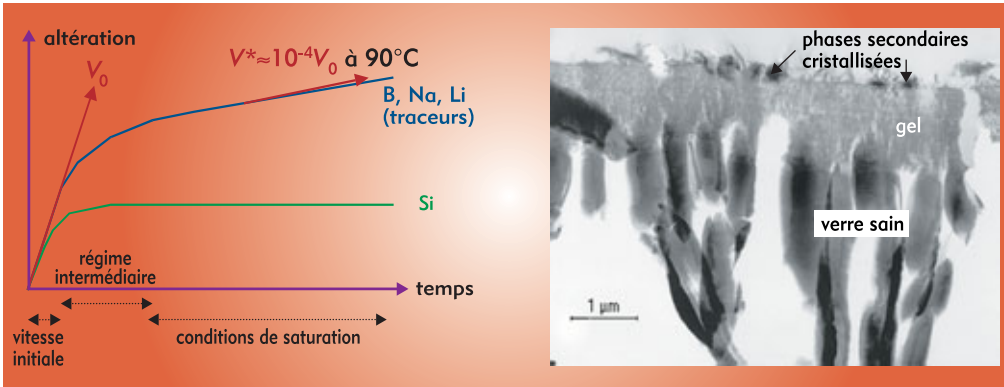


Figure 4. Évolution typique de la cinétique d'altération d'un verre nucléaire de type R7T7 dans un système statique à 90 °C. Les concentrations sont mesurées en solution pour les éléments dits "traceurs" non retenus dans les produits d'altération. La vue en microscopie électronique à transmission montre la pellicule d'altération formée sur le verre.



durant laquelle les concentrations en solution augmentent plus lentement. On atteint ensuite, plus ou moins rapidement en fonction du rapport surface/volume, des conditions quasi stationnaires en silicium notamment (conditions dites "de saturation") pour lesquelles la vitesse d'altération du verre chute de plusieurs ordres de grandeur par rapport à la vitesse initiale V_0 . De nombreux essais de **lixiviation** sont réalisés à la température typique de 90 °C, généralement considérée dans la communauté internationale comme la température au-dessous de laquelle le verre se trouverait dans un stockage au moment de l'arrivée de l'eau (figure 4).

Un gel protecteur à la surface du verre

La chute de la vitesse d'altération du verre a longtemps été interprétée comme l'atteinte d'un équilibre thermodynamique entre la solution et l'interface verre/gel (modèle de Grambow). Cette hypothèse a été remise en cause ces dernières années en faveur d'une limitation diffusionnelle créée par le gel, dont le caractère protecteur augmente au fur et à mesure que l'on

approche des conditions de saturation. Ce gel, issu de la recondensation d'une partie de la silice hydrolysée et de différents éléments du verre (aluminium, zirconium, calcium, terres rares, etc.), constitue une barrière de diffusion pour les espèces réactives et piège par **sorption** et coprécipitation une partie des radionucléides.

Pour le verre R7T7, l'ordre de grandeur de la vitesse initiale à 90 °C pH neutre est de 0,5 µm/jour. En conditions dites de saturation, c'est-à-dire lorsque l'eau aura saturé le site et se sera chargée en produits d'altération du verre, elle devient inférieure à 0,1 nm/j ($\cong 20 \mu\text{m}/1\ 000 \text{ ans}$), ce qui correspond en ordre de grandeur aux vitesses d'altération mesurées sur des verres volcaniques altérés en milieux naturels. Dans ces conditions, réalistes dans un stockage géologique profond, il subsiste, pour le verre R7T7, une vitesse résiduelle qui, à 90 °C, est environ 10 000 fois inférieure à la vitesse initiale et dont l'origine fait encore l'objet de travaux de recherche.

Le comportement à long terme du verre dépend ainsi fortement des conditions dans lesquelles le gel se forme et notamment du flux d'évacuation de la silice par l'environnement.

Le rôle des matériaux d'environnement est donc prépondérant, dans la mesure où ils vont piloter les transferts (sorption, diffusion, précipitation). L'ajout par exemple d'une petite quantité de fritte de verre à une **barrière ouvragée** argileuse permet de saturer tous les sites de sorption vis-à-vis de la silice et d'obtenir, dès l'arrivée de l'eau, des conditions de saturation dans lesquelles la fraction annuelle de verre altéré est de l'ordre de 10^{-7} . Ces couplages seront donc nécessairement pris en compte dans les "modèles intégrés" visant à modéliser le comportement à long terme dans un scénario donné.

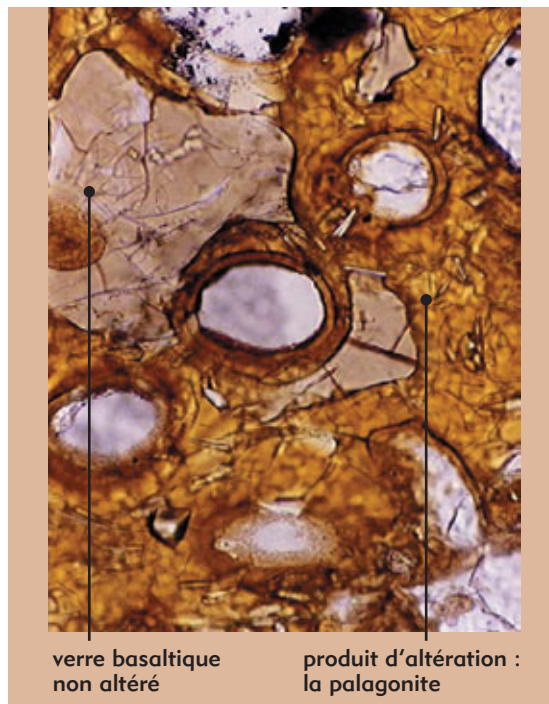
Une garantie apportée par deux types de modèles

La connaissance a très largement avancé ces dernières années sur la compréhension et la modélisation des mécanismes complexes de l'altération des verres nucléaires. Ces travaux ont permis de construire à la fois des modèles scientifiques spécifiques permettant d'expliquer les phénomènes et des modèles de comportement plus globaux, dits "modèles opérationnels", permettant d'estimer le comportement à long terme en fonction des conditions d'environnement. Ces derniers nécessitent l'utilisation de quelques paramètres plus ou moins empiriques, mais la très large base de données existant sur l'altération du verre R7T7 permet d'en préciser le domaine de validité.

Il subsiste quelques divergences au sein de la communauté scientifique internationale sur l'interprétation des faibles vitesses d'altération observées en condition de saturation. Si celles-ci justifient le maintien d'une recherche de base de qualité sur l'altération des verres, elles n'ont pas nécessairement d'impact important sur le plan opérationnel. En effet, des modèles basés sur l'atteinte d'une limite de solubilité du verre, ou des modèles basés sur la formation de gels "cicatrisants" très protecteurs, conduisent les uns et les autres à des durées de vie des colis de verre très importantes et supérieures au million d'années dans des conditions de stockage réalistes.

Étienne Y. Vernaz

Direction de l'énergie nucléaire
CEA/Valrhô-Marcoule



Vue au microscope optique d'un verre basaltique du Salagou (Hérault) daté de 1,4 million d'années.

verre basaltique non altéré

produit d'altération : la palagonite