

## Le comportement à long terme des verres pour le confinement des déchets

En France, dans le cadre de la loi de juin 2006 relative à la gestion durable des matières et des **déchets radioactifs**, l'un des jalons consiste à choisir un site de **stockage en milieu géologique** pour les **déchets ultimes**, en vue d'une mise en exploitation en 2025. La démonstration de sûreté d'un stockage en milieu géologique de déchets radioactifs à **vie longue** sera conduite en 2013-2014 par l'**Andra**, en considérant comme roche hôte les argilites<sup>(1)</sup> du **Callovo-Oxfordien** du nord-est du Bassin parisien. Cette démonstration est un processus itératif qui s'appuie sur la **modélisation** phénoménologique et la **simulation**, étant donné les très grandes échelles de temps à prendre en compte (typiquement quelques dizaines à quelques centaines de milliers d'années pour une diminution significative du risque radiologique). Dans le concept actuel de stockage en formation argileuse, le déchet est constitué du bloc de **verre** (matrice de **conditionnement** en verre borosilicaté et son conteneur métallique en **acier inoxydable**) protégé par un surconteneur en acier faiblement **allié** de l'ordre de 55 mm d'épaisseur. Ces objets seront placés dans des tunnels à environ 500 mètres sous terre.

### L'altération par l'eau

De nombreux travaux théoriques et expérimentaux ont mené à la conclusion que les propriétés du verre ne seraient pas modifiées à court, moyen et long terme, du fait de la température – conduisant à une **crystallisation** négligeable – ou de l'**irradiation** – n'entraînant que des changements mineurs des propriétés macroscopiques. En revanche, après resaturation en eau du

site géologique et corrosion des enveloppes métalliques, l'eau présente dans le milieu souterrain sera capable d'altérer le verre, et de libérer une partie des **radionucléides** qu'il contient. Le comportement à long terme de ces déchets **vitrifiés** au contact de l'eau soulève donc une interrogation majeure concernant le **terme source** des radionucléides. Toute la question est de savoir à quelle vitesse aura lieu la dégradation du verre, et selon quels mécanismes.

Les recherches permettant d'y répondre reposent sur des études **mécanistiques** multiéchelles destinées à construire un **modèle** cinétique. La capacité de ce modèle à être utilisé de manière prédictive est démontrée par des études sur des **analogues naturels** et **archéologiques**. La difficulté de l'exercice vient essentiellement des grandes échelles, temporelle et spatiale, mais aussi du nombre important de paramètres en jeu : la composition du verre (une trentaine d'oxydes avec des teneurs différentes), la température (variable dans l'espace et le temps), la chimie de l'eau et son renouvellement près des surfaces de verre, la nature des solides à proximité du verre, la fracturation du verre qui résulte de **contraintes** mécaniques générées par le refroidissement du verre après la coulée. Malgré ces difficultés, il est possible de s'appuyer sur le fait que les verres nucléaires s'altèrent suivant des processus physico-chimiques très similaires à ceux des verres ou minéraux silicatés<sup>(2)</sup> naturels. À ce titre, ils peuvent donc bénéficier des concepts théoriques développés pour ces matériaux.

### Les acquis

En présence d'eau, les verres nucléaires sont le siège de réactions attribuables, pour certaines, à la nature des liaisons chimiques au sein de la structure vitreuse et, pour d'autres, aux propriétés des espèces dissoutes. Parmi les principales réactions en jeu interviennent les échanges d'**ions**, qui concernent surtout les **alcalins** faiblement liés au réseau vitreux, les réactions d'**hydrolyse**-condensation du **silicium**, qui conduisent à la formation d'une couche hydratée, **poreuse** et progressivement **passivante**, et la **précipitation** de phases secondaires cristallisées. Aux températures d'intérêt du stockage (25 °C à 90 °C), ces phases sont majoritairement des minéraux argileux (figure 1). Les études fondamentales de compréhension des mécanismes ont mis en évidence l'existence d'un couplage fort à l'échelle **mésoscopique** entre les réactions chimiques

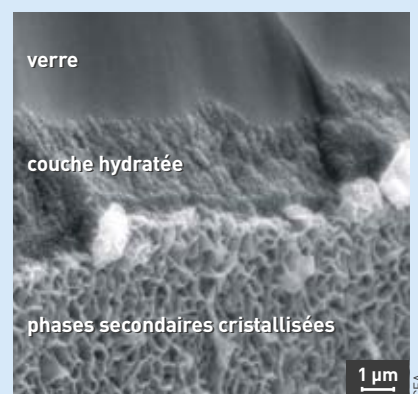


Figure 1. Vue en semi-profil au **microscope électronique à balayage** des produits d'altération formés sur le verre nucléaire SON68 [R777] inactif après 4 mois en eau pure à 150 °C.

citées précédemment et le transport des **solutés**, la couche hydratée pouvant devenir passivante par fermeture de sa porosité. La grande complexité chimique de ces couches d'altération est due en partie à la nature du verre mais aussi à l'environnement qui apporte des **éléments** exogènes potentiellement perturbateurs, comme par exemple le magnésium (Mg) et le fer (Fe).

Les différents régimes cinétiques d'altération des verres nucléaires sont représentés, de façon simplifiée, à la figure 2. La **vitesse initiale** est limitée par l'hydrolyse du réseau silicaté (rupture des liaisons chimiques Si-O-Si). La **chute de vitesse** est associée à la formation d'une zone dense et passivante au sein de la couche hydratée. La **vitesse résiduelle** est due à la dissolution de la couche hydratée, réaction entraînée par le renouvellement de la solution et par la précipitation des phases secondaires consommatrices des éléments formateurs de ladite couche. Enfin, une éventuelle **reprise d'altération** est susceptible d'être observée dans des cas particuliers où les phases secondaires peuvent précipiter massivement. En conditions de stockage en milieu géologique, il est attendu que le verre s'altère en régime de vitesse résiduelle (quelques dizaines de **nanomètres** par an) après une phase transitoire à vitesse plus



P.-F. Grosjean / CEA

Expérience intégrale verre/fer/argile. Elle est destinée à étudier les mécanismes de dégradation de la matrice de conditionnement des déchets radioactifs (verre) après resaturation en eau du site de stockage (formation argileuse) et corrosion du conteneur et du surconteneur métalliques (fer).

(1) Argilite : roche sédimentaire détritique constituée principalement de minéraux argileux.

(2) Minéraux silicatés : minéraux dont le squelette est essentiellement formé par des tétraèdres de silicium (Si) et d'oxygène (O) additionnés d'**aluminium** (Al), magnésium (Mg), fer (Fe), calcium (Ca), potassium (K), sodium (Na) et autres éléments. Les silicates constituent 97 % de la croûte terrestre.

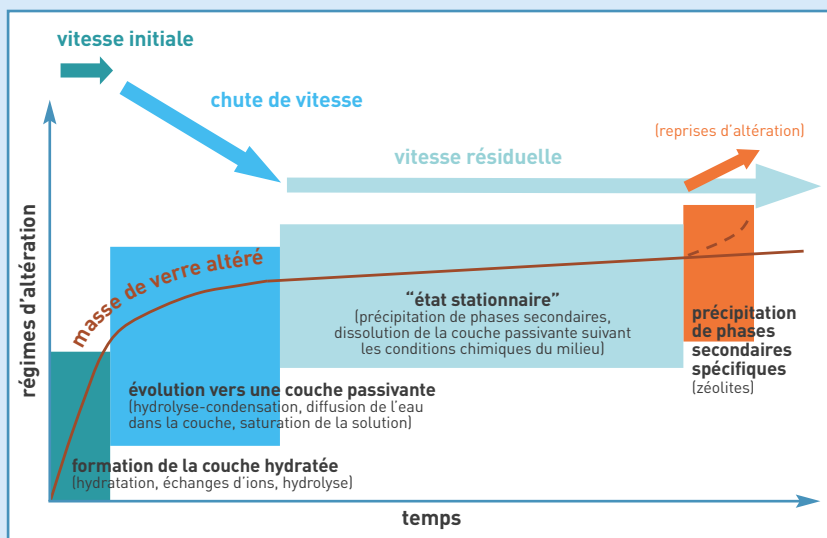


Figure 2. Liens entre la cinétique d'altération des verres nucléaires et les mécanismes réactionnels.

élevée (quelques micromètres par an). Cette phase, relativement brève, serait due à la forte réactivité des matériaux environnants<sup>(3)</sup>.

### GRAAL à la conquête des mécanismes d'altération du verre

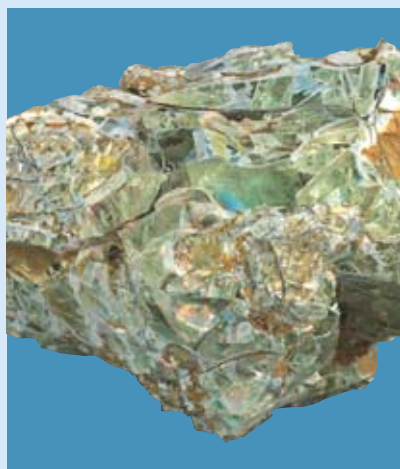
Un nouveau modèle, levant une partie de l'empirisme des approches antérieures, a été développé au CEA pour préciser l'influence des conditions chimiques et hydrodynamiques du milieu de stockage sur la vitesse résiduelle d'altération du verre. Ce modèle, appelé GRAAL (*Glass Reactivity*

*with Allowance for the Alteration Layer*), décrit explicitement les quatre principaux mécanismes d'altération du verre : la formation de la couche passivante par hydratation du verre, la diffusion de l'eau au travers de cette couche, sa dissolution par sa face externe et la précipitation des phases secondaires cristallisées. Les équations peuvent être soit résolues analytiquement dans des cas simples, soit intégrées dans un code géochimique pour traiter les couplages chimie/transport et simuler des systèmes complexes. Ces équations font intervenir quatre paramètres, tous accessibles à la mesure par le biais d'expériences indépendantes. Appliqué aux expériences de laboratoire avec un jeu unique de paramètres, le modèle simule avec une précision satisfaisante le relâchement en solution des éléments majeurs du verre. Ce travail, conduit pour le moment sur un verre de référence, est actuellement en cours de transposition aux autres compositions de verres et à des conditions chimiques représentatives du stockage – eau du site du Laboratoire de recherche souterrain de Bure (Meuse/Haute-Marne) de l'Andra, par exemple. Pour cela, il faut établir les relations entre la composition chimique de la couche passivante, sa stabilité thermodynamique et son pouvoir protecteur. La validité à long terme du modèle a été

testée sur un verre archéologique altéré pendant 1800 ans par l'eau de mer. L'étude a porté sur des blocs de verre fracturés – la fracturation ayant la même origine<sup>(4)</sup> que celle des verres nucléaires – de quelques kilogrammes reposant sur le fond marin. Une étude mécanistique et cinétique a permis de montrer la similitude des réactions avec les verres nucléaires et de paramétrer le modèle pour ce verre de composition très différente de celle de ses homologues radioactifs. Confronté aux observables, le modèle rend quantitativement compte de la variabilité des faciès d'altération mis en évidence par une caractérisation poussée du bloc. Enfin, en l'utilisant de manière prédictive, le modèle nous enseigne que la contribution du réseau de fissures – même si ce réseau offre initialement 90 fois plus de surface à l'eau qu'un monolithe dense – à l'altération des blocs n'aura qu'un impact mineur à long terme, l'altération de ces blocs étant contrôlée par la dissolution en vitesse maximale des surfaces externes soumises à un renouvellement permanent de l'eau. De manière générale, cet exercice révèle l'importance des couplages chimie/transport sur la durabilité des matériaux placés dans des conditions éloignées de l'équilibre thermodynamique.

Le modèle GRAAL n'a pas encore été appliqué au stockage en milieu géologique des verres de conditionnement de déchets de haute activité car tous les développements ne sont pas achevés (ce sera l'objectif des deux prochaines années). Pour autant, des calculs de performances ont été réalisés en 2005 dans le cadre de la première démonstration de sûreté du stockage en milieu argileux.

Sur la base d'hypothèses conservatives, c'est-à-dire introduisant des marges de sécurité, ces calculs prévoient des durées de vie des colis de verre de l'ordre du million d'années. Comme indiqué, ces durées seront affinées pour la prochaine démonstration de sûreté. Toutefois, elles laissent d'ores et déjà entrevoir que les matrices vitreuses au sein desquelles sont confinés les déchets de haute activité issus du traitement des combustibles usés contribuent de manière significative à réduire l'impact potentiel du stockage en milieu géologique.



P.-F. Grosjean / CEA

Verre archéologique des Embiez (Var) ayant séjourné près de 1800 ans au fond de la Méditerranée. Ces verres archéologiques sont altérés par l'eau suivant des mécanismes très similaires à ceux des verres nucléaires, malgré leurs compositions très différentes. Ces études ont contribué à prouver la validité à long terme du modèle GRAAL.

(3) Voir à ce sujet *Clefs CEA* N° 53, *Comment se comporteront à long terme les colis de déchets nucléaires*, Hiver 2005-2006, p. 51-56.

(4) Les contraintes mécaniques engendrées par le choc thermique (lié au refroidissement rapide des objets).

### ➤ Stéphane Gin

Département d'études du traitement et du conditionnement des déchets  
Direction de l'énergie nucléaire  
CEA Centre de Valrhô-Marcoule