

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



www.cea.fr

MÉCANISMES D'ALTERATION DES VERRES SILICATES SOUS EAU

Stéphane Gin

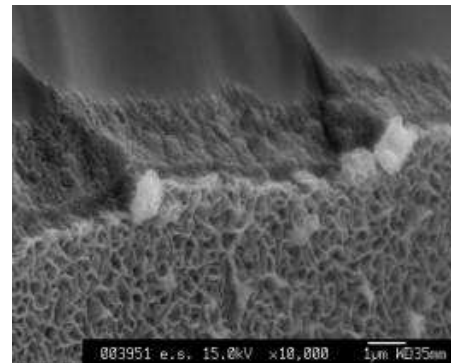
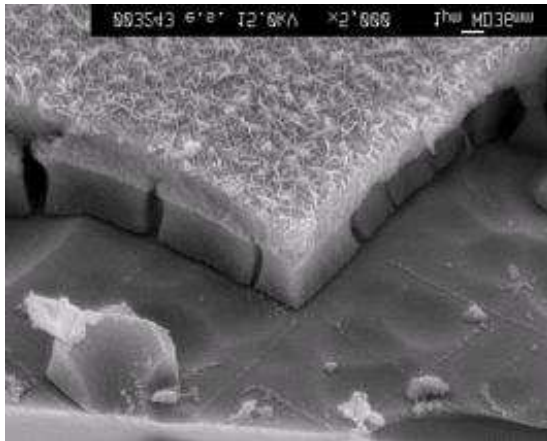
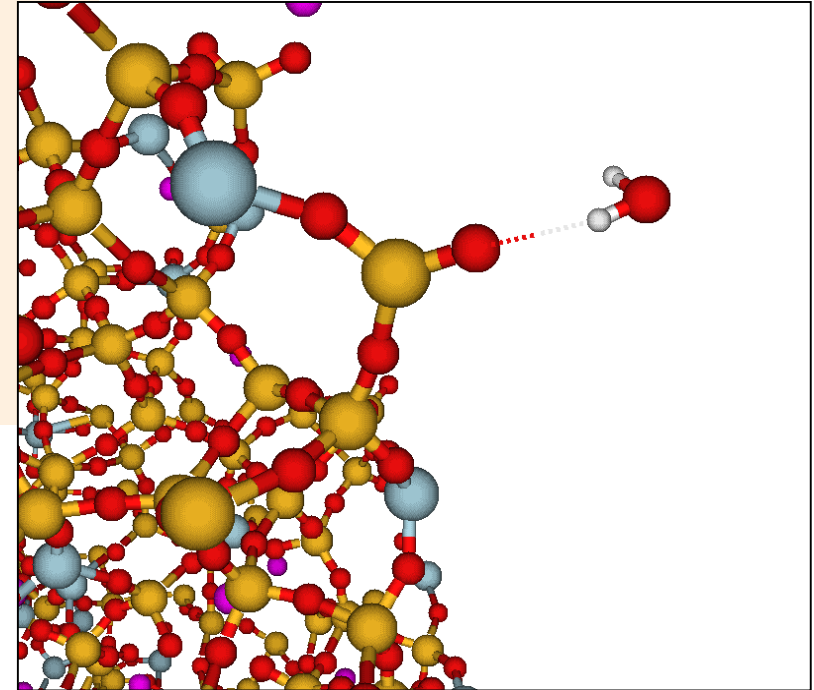
CEA - Marcoule

Département de Traitement et Conditionnement des Déchets
Bagnols-sur-Cèze, France

GDR VERRES

1er et 2 avril 2014, Marcoule

- Hydration / Interdiffusion
- Hydrolysis of glass formers
- Condensation of some hydrolyzed species (Si, Al, Ca...)
- Precipitation of secondary phases



Diffusion
Glass → Hydrated Glass → Gel → Crystalline Phases

Dissolution
Precipitation
Glass → Gel + Crystalline Phases

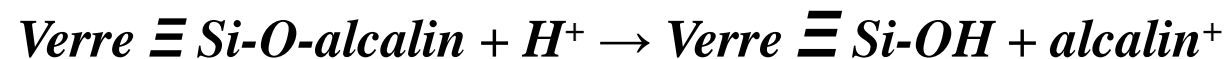
Hydrolysis
Condensation
Precipitation

Grambow, JNM 2001
Frugier, JNM 2008

Geisler, JNCS 2011
Hellmann, Chem. Geol 2012

MÉCANISMES D'ALTÉRATION HYDRATATION/INTERDIFFUSION

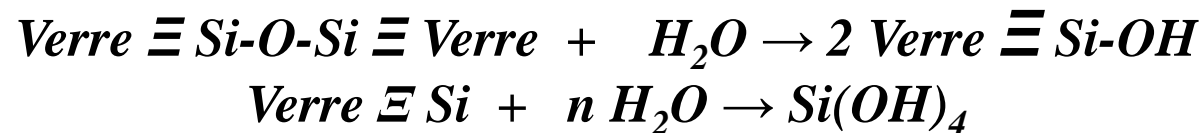
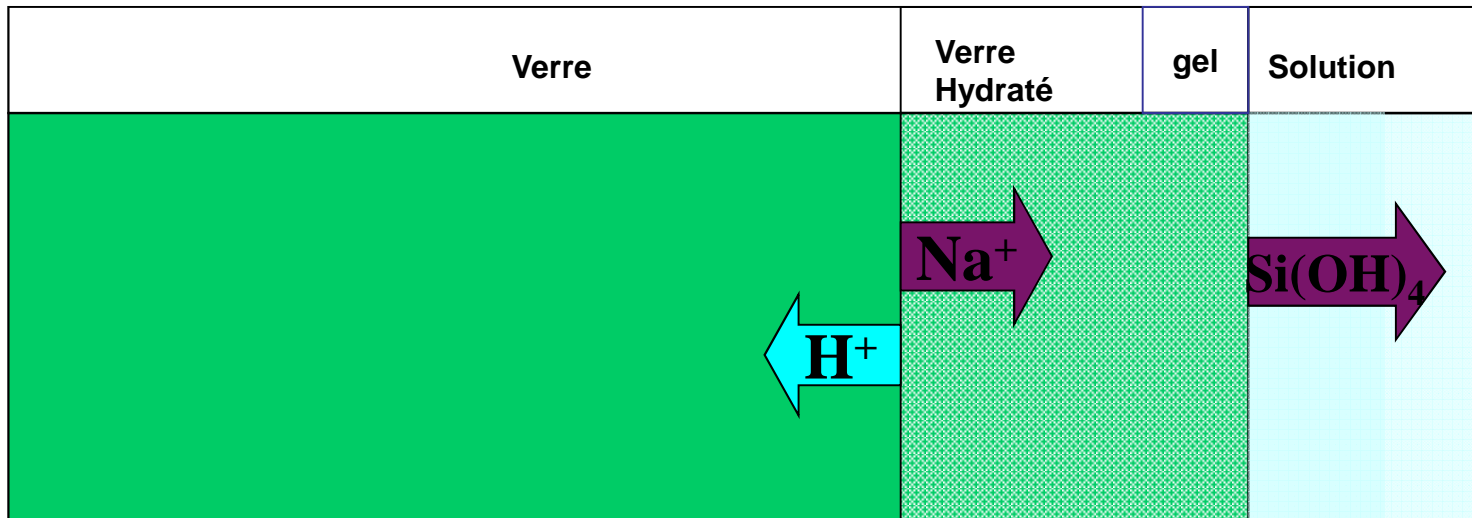
Echange entre les cations mobiles du verre
et les protons de la solution



- Nature des espèces hydrogénées : H_3O^+ , H_2O
- Nature des cations échangés : Li, Na, Cs, mais aussi B
- Développement d'une couche de verre hydraté
- La vitesse d'avancée du front d'interdiffusion diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche hydratée : évolution en \sqrt{t}

MÉCANISMES D'ALTÉRATION HYDROLYSE

Attaque chimique, par l'eau, des liaisons formatrices du réseau vitreux (notamment des liaisons Si-O-Si) : dépolymérisation puis dissolution



La **vitesse d'avancée du front d'hydrolyse** dépend :

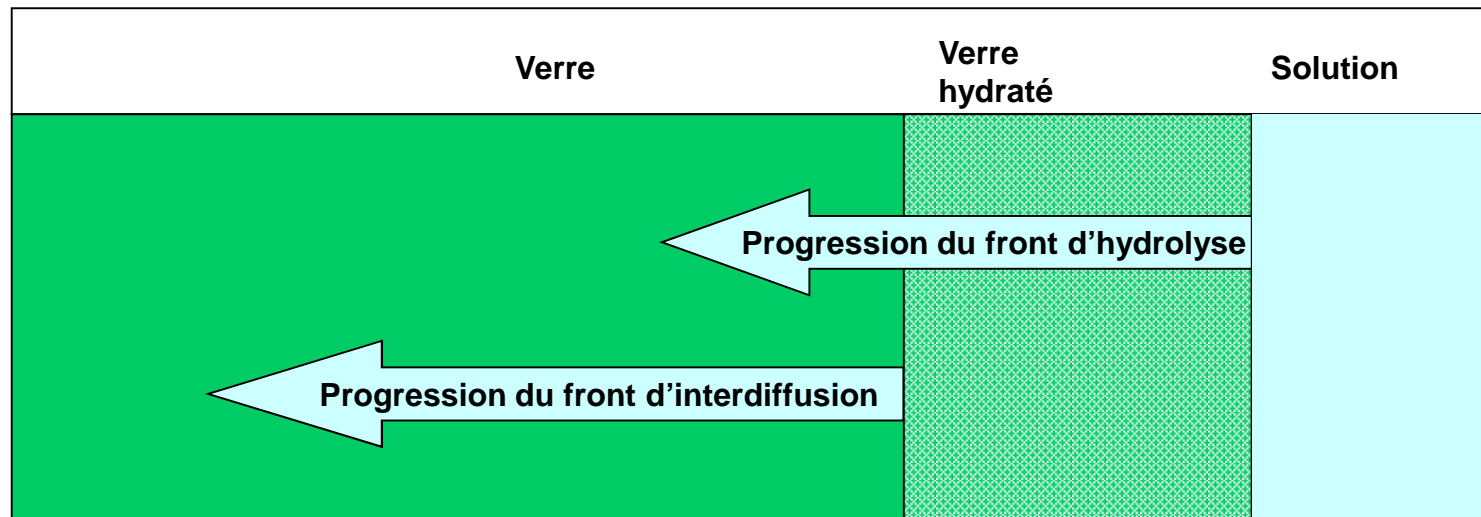
- de la **nature de la liaison** : l'hydrolyse des liaisons les plus stables limite l'hydrolyse du matériau global
- de l'**affinité réactionnelle** qui est fonction de la concentration en solution des produits de la réaction

MÉCANISMES D'ALTÉRATION

COMPÉTITION INTERDIFFUSION/HYDROLYSE

Les vitesses d'avancées des fronts d'interdiffusion et d'hydrolyse dépendent les unes des autres

$$\text{Si } V_{\text{hydrolyse}} > V_{\text{interdiffusion}}$$

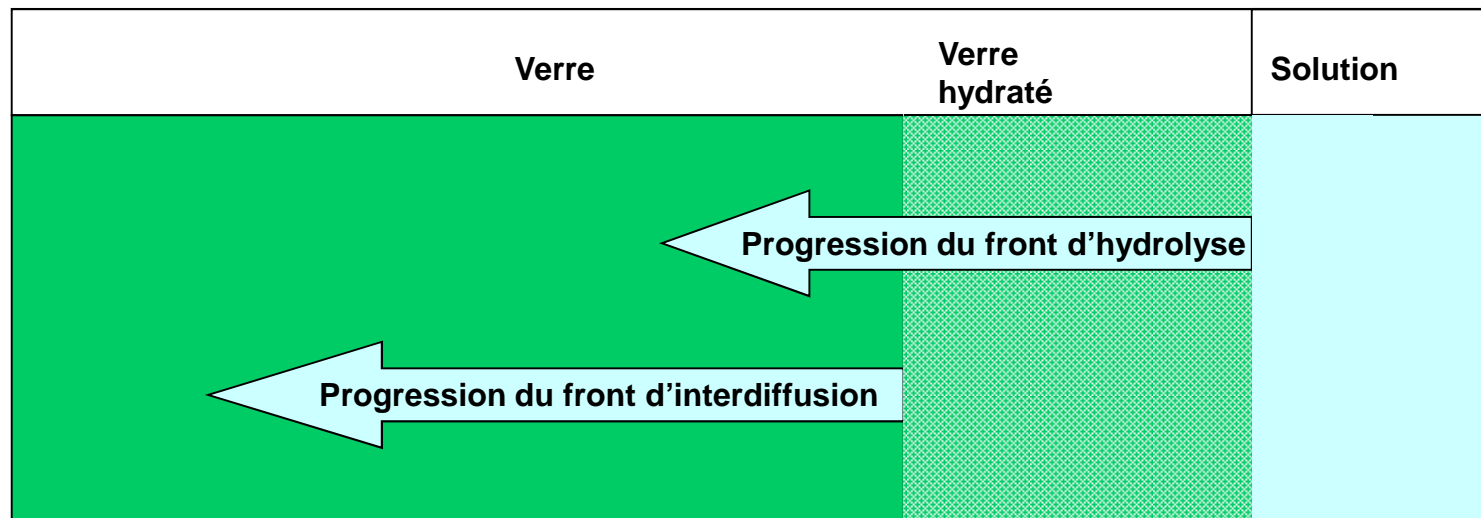


- ❑ L'épaisseur de verre hydraté diminue jusqu'à ce que la progression des deux fronts se fasse à la **même vitesse**
- ❑ L'épaisseur de la couche hydratée est ensuite **constante**
- ❑ Les éléments qui interdiffusent sont relâchés à la même vitesse que ceux qui sont hydrolysés

MÉCANISMES D'ALTÉRATION

COMPÉTITION INTERDIFFUSION/HYDROLYSE

Si $V_{\text{hydrolyse}} < V_{\text{interdiffusion}}$

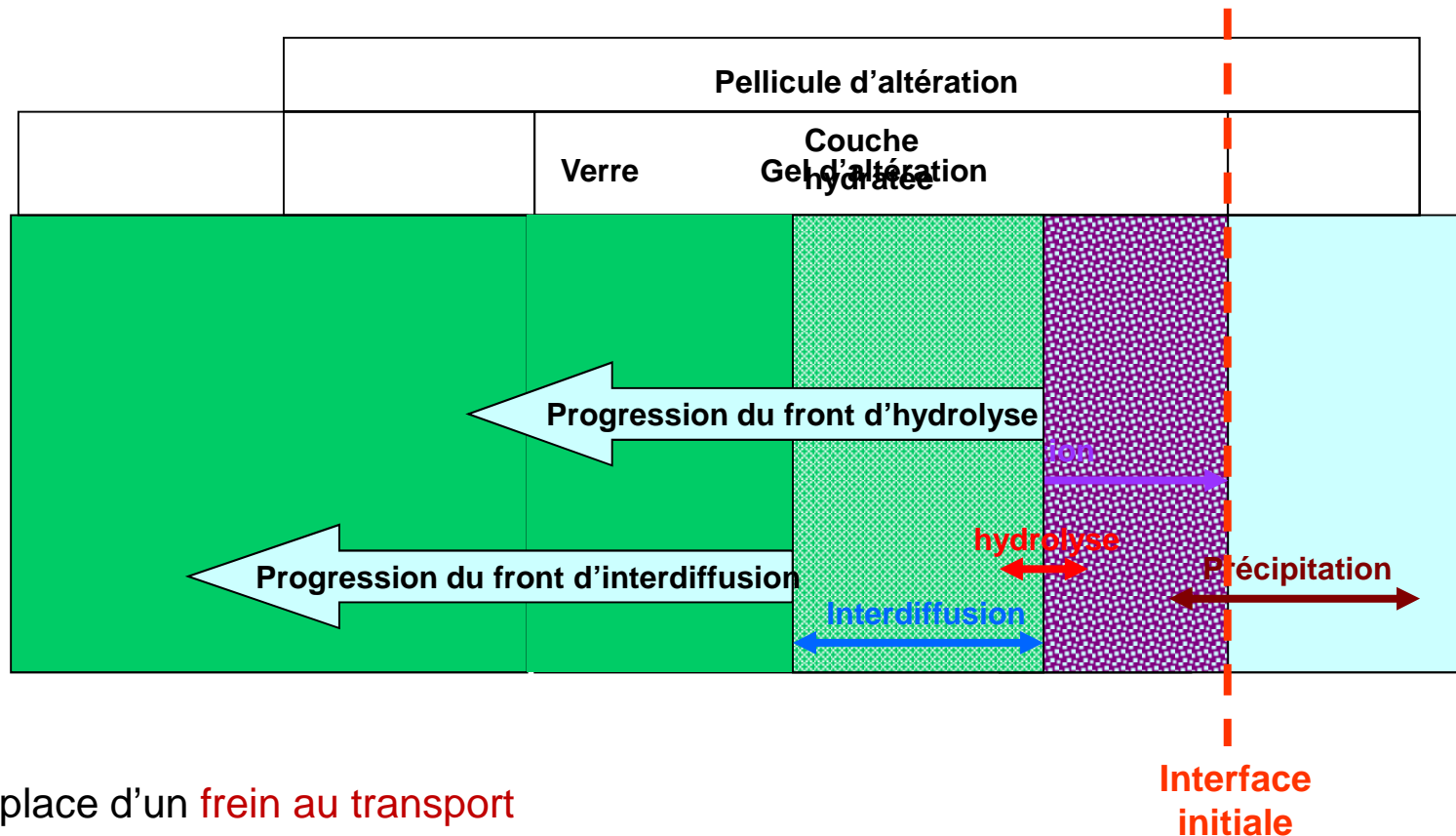


- La progression du front d'interdiffusion est plus rapide que celle du front d'hydrolyse
- L'épaisseur de la couche hydratée augmente
- La vitesse d'interdiffusion diminue jusqu'à atteindre la vitesse d'hydrolyse

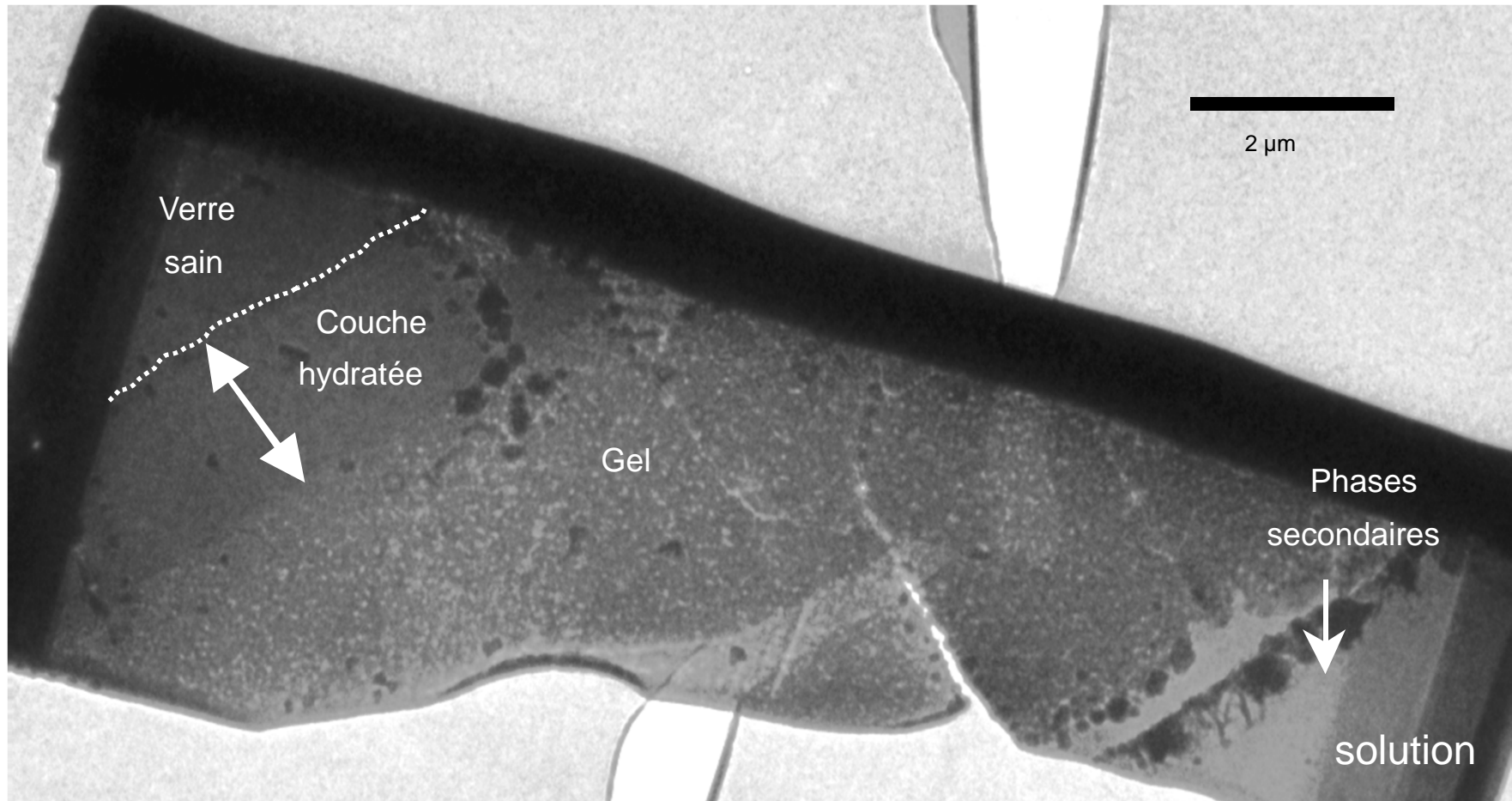
MÉCANISMES D'ALTÉRATION

FORMATION DE LA PELLICULE D'ALTÉRATION

Pellicule d'altération = couche hydratée (interdiffusion) + gel et phases secondaires (recondensation, précipitation)

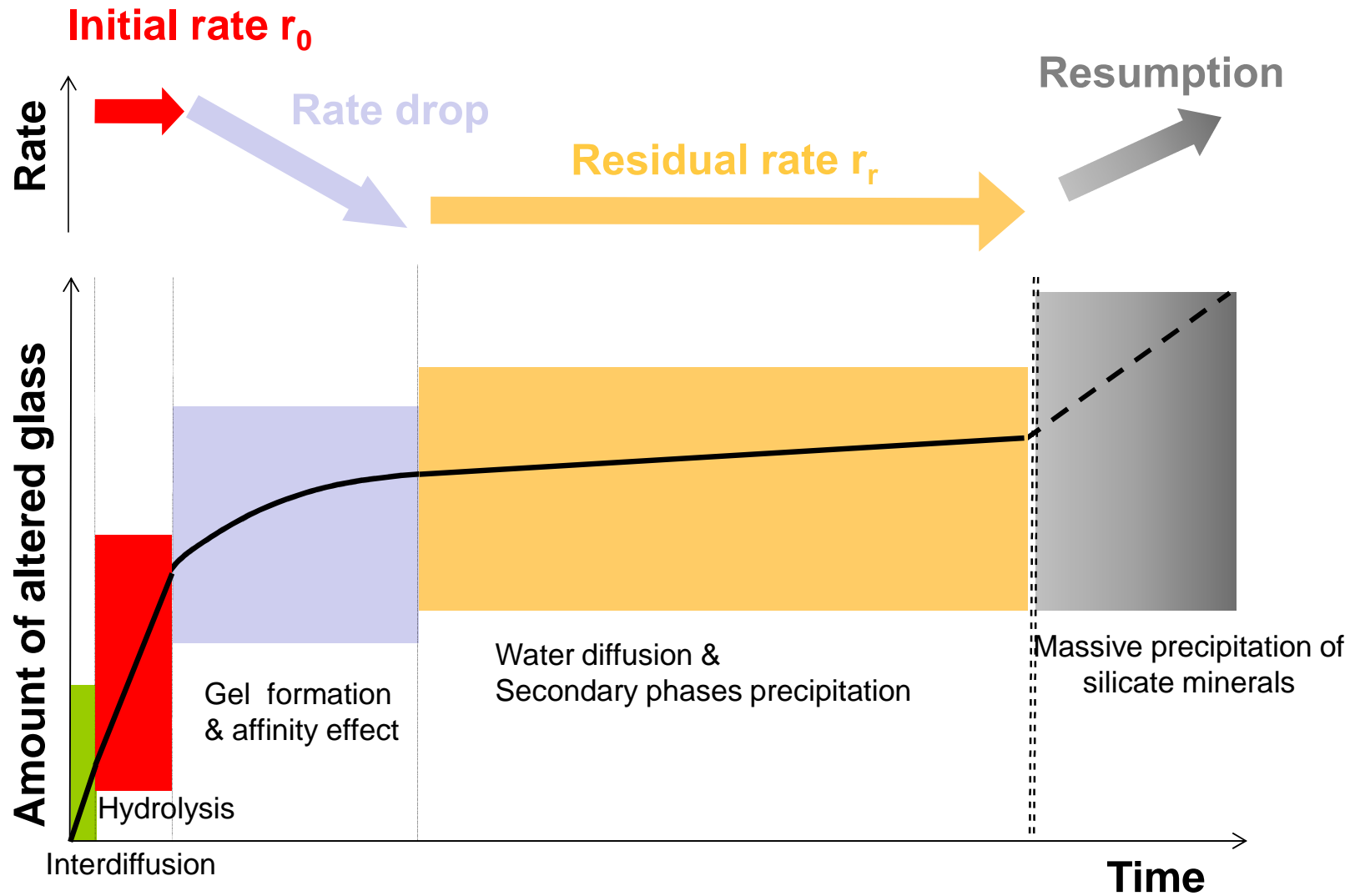


- Mise en place d'un frein au transport
- Consommation d'éléments issus de l'altération du verre

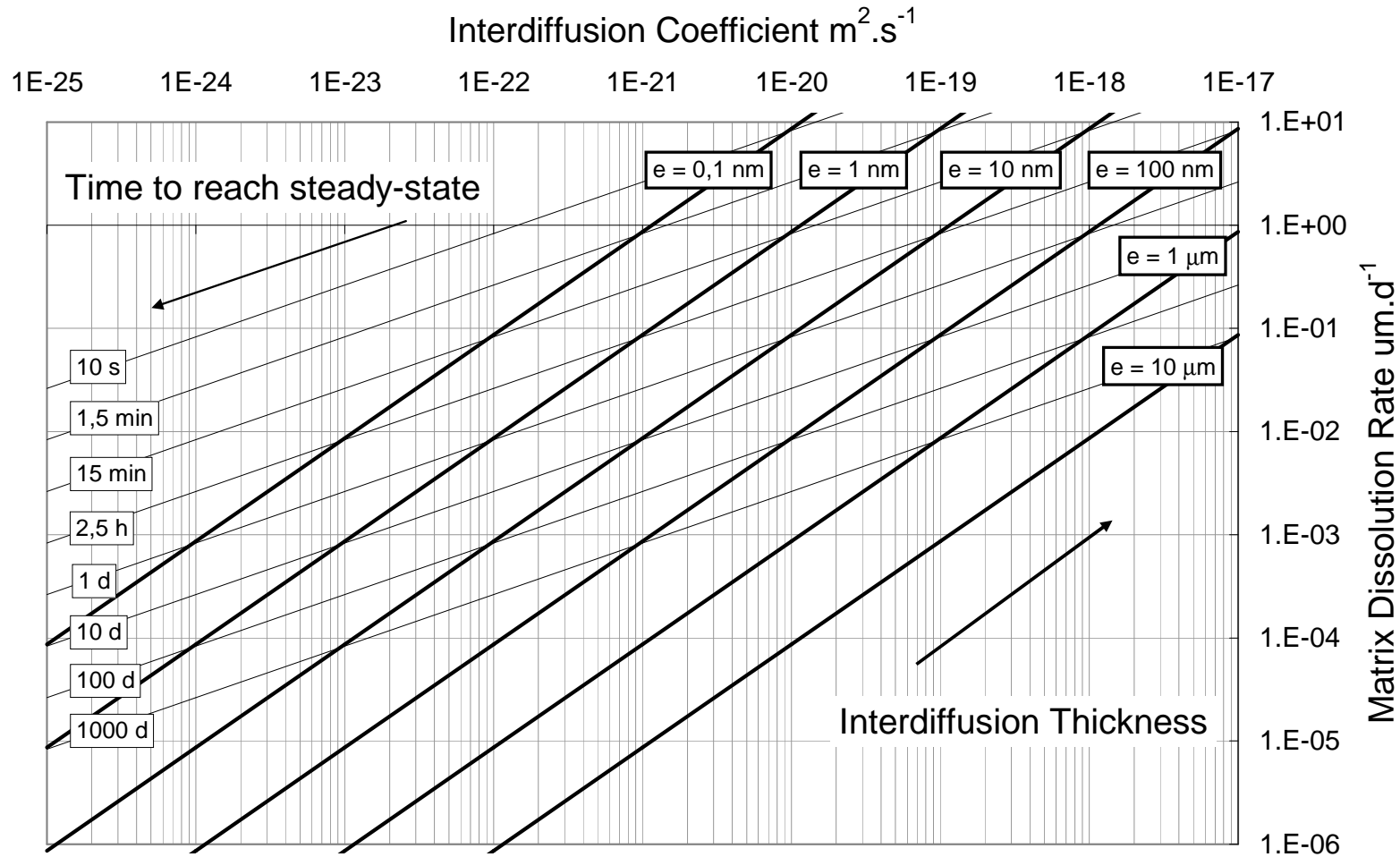


Verre SON68 altéré 25 ans en milieu granitique
Gin et al., *J. Phys Chem C* 2011

Stages I II III



- $10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} < D_{\text{H}_2\text{O}} < 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
- $r_{\text{hydrolysis}} (r_0) \sim 0.2 - 5 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{d}^{-1} @ 90^\circ\text{C}$
- Dynamic of recondensation: [days – years] depending on elements present in the glass (Al, Ca, Zr, REE...)
- $r_r \sim 10^{-3} - 10^{-5} \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{d}^{-1} @ 90^\circ\text{C}$
- In case of Zeolite precipitation $r \sim [1-1/10] r_{\text{hydrolysis}}$



Ex: a glass, with $r_0 = 10^{-2} \mu\text{m} \cdot \text{d}^{-1}$ and $D = 10^{-21} m^2 \cdot s^{-1}$, will reach steady-state conditions in about 10 days and the Na depleted layer will be 10 nm thick

- H₂O
- Si
- Condensed Si
- B
- Zr

3 processes causing the drop of the rate

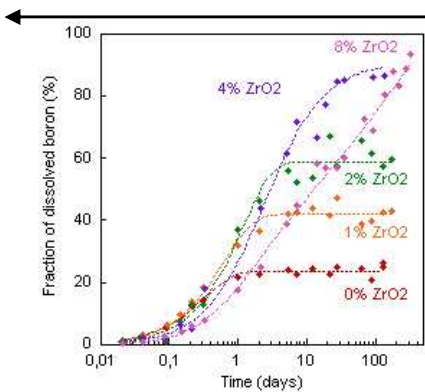
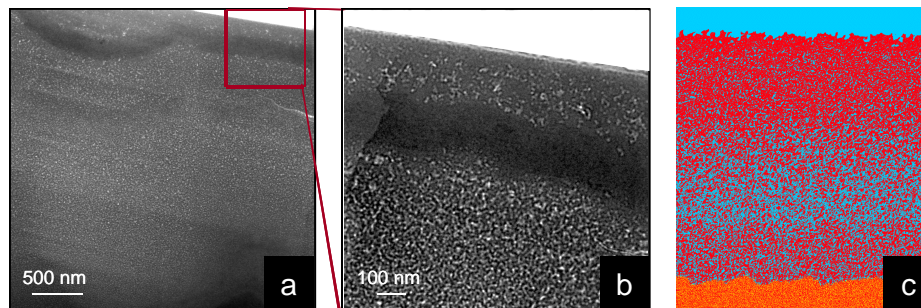
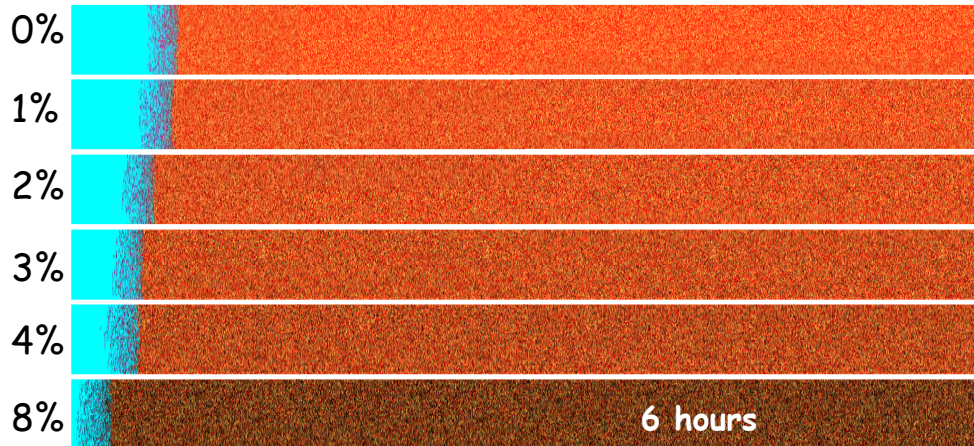
3 : Effect of porosity clogging

ZrO₂

Water Glass

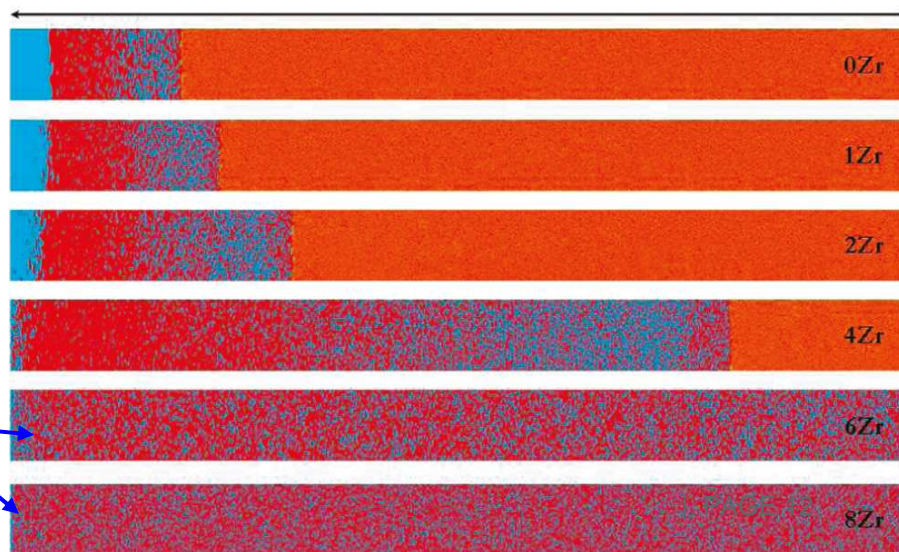
Forward rate of alteration

Cailleteau et al. Nature Materials 2008



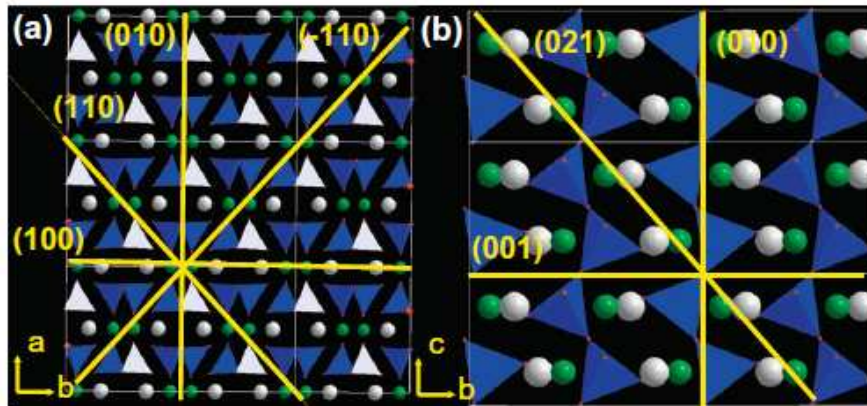
2.5 microns

Porosity clogging: up to 4% of ZrO₂



Zr at.: immobilize increasing numbers of Si
 -> prevents any reorganization
 -> percolation pathways
 (leaching sol. - pristine glass surf.)

What happens on silicate minerals?



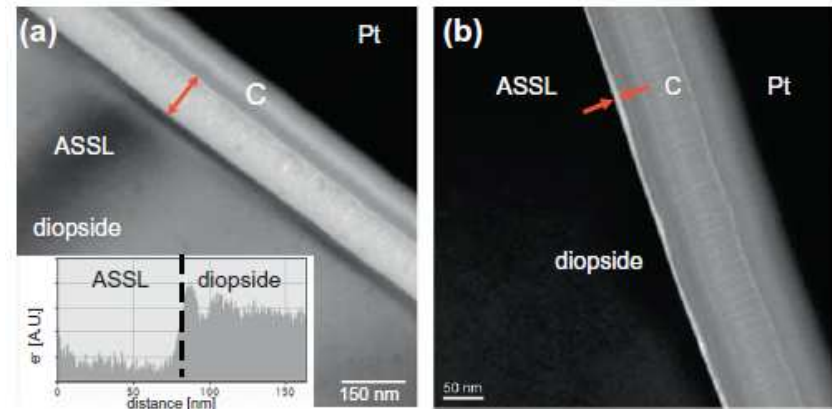
Diopside (inosilicate (Q_2), $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$)

- ❑ Dissolution rate/mechanisms is face-dependent
- ❑ ASSL development is face-dependent
- ❑ When ASSL is passivating dissolution rate decreases far from equilibrium

- ❑ Dissolution tests in Si-rich solutions
- ❑ ASSL: amorphous Si-rich surface layer

(021)

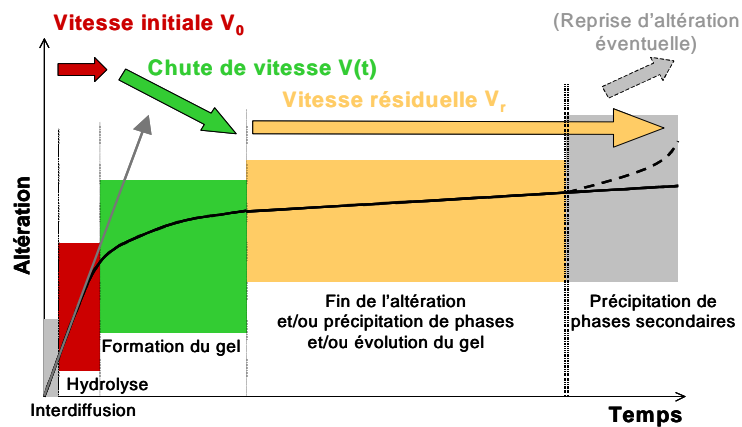
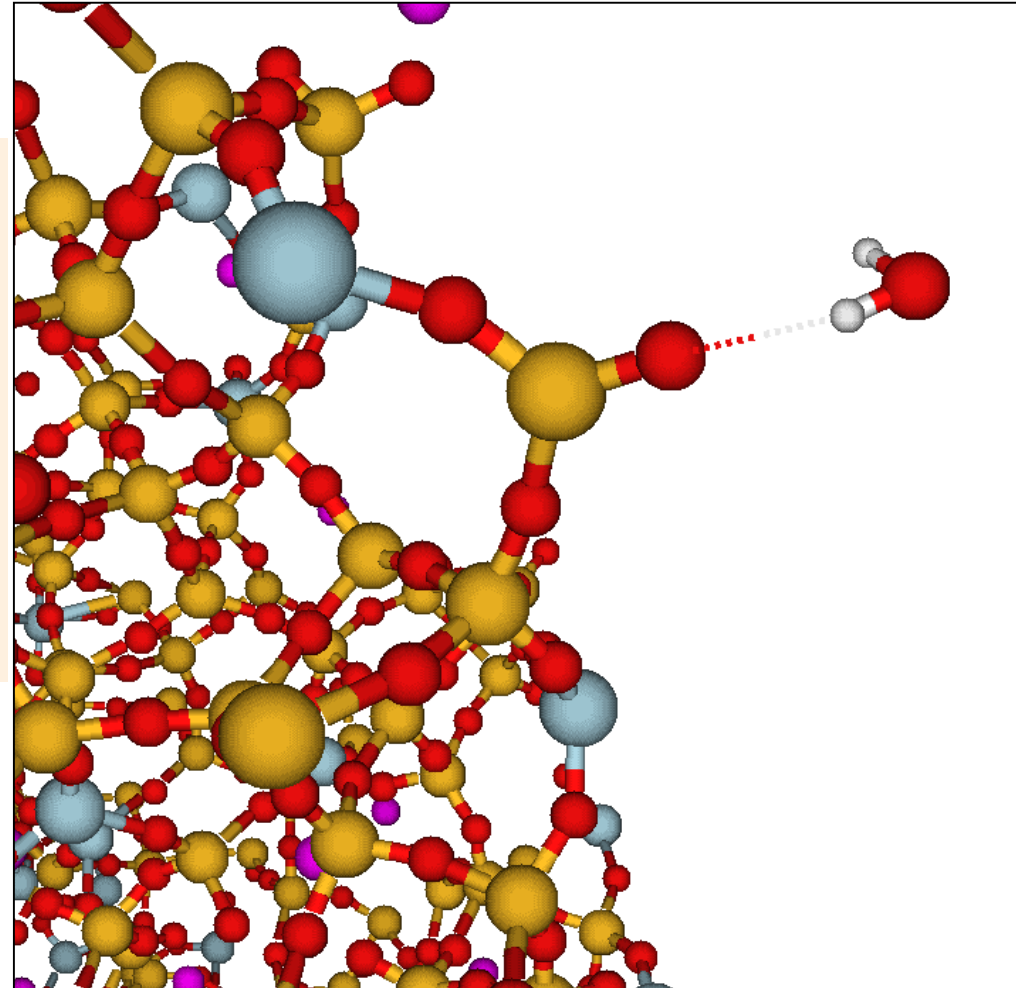
(110)



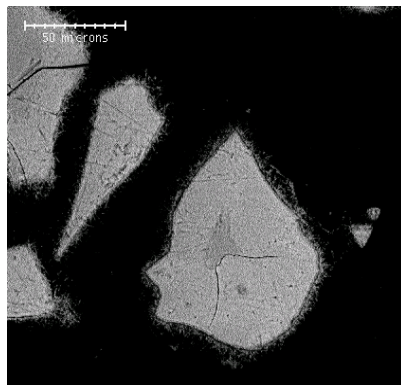
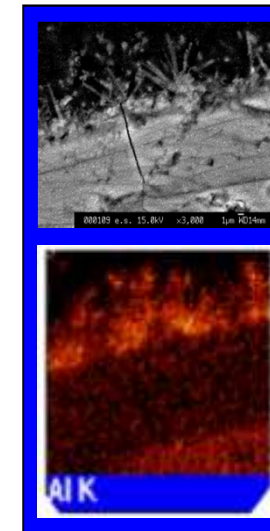
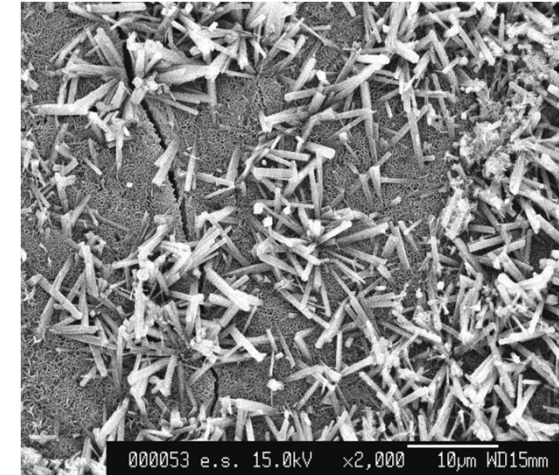
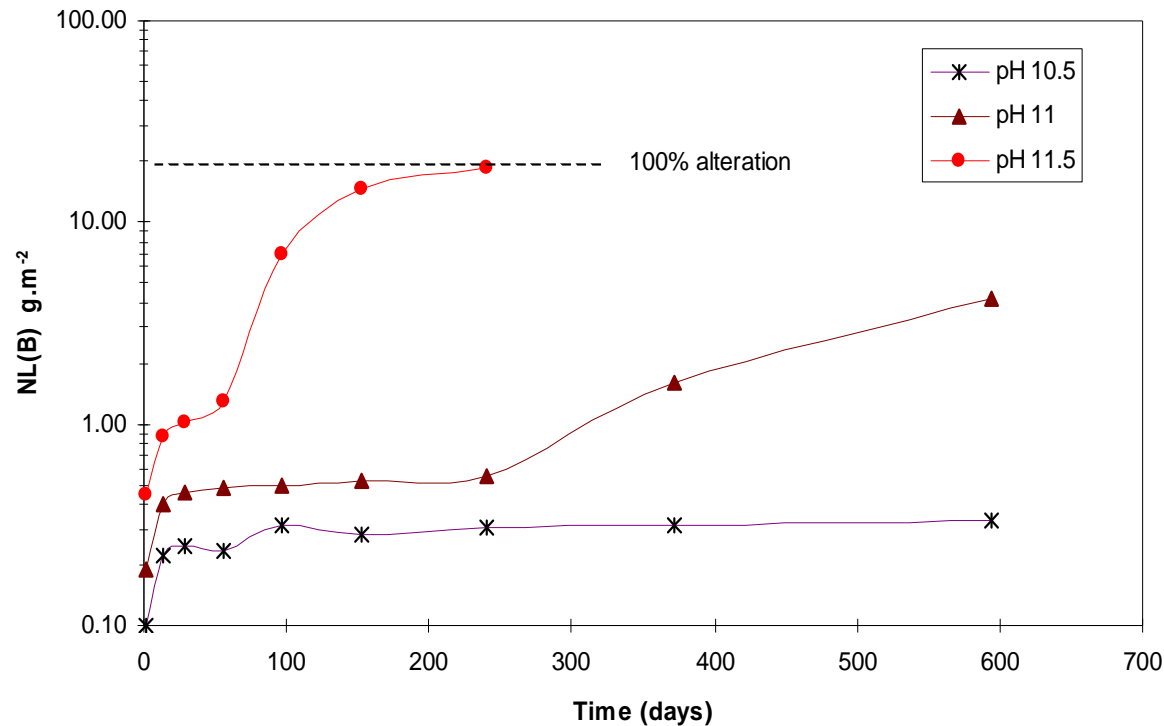
Face	$R_{\text{low-Si}}^{(Akt)}$ ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
(100)	9.30E-10
(010)	2.39E-09
(001)	3.20E-08
(110)	3.69E-09
($\bar{1}\bar{1}0$)	2.91E-09
(021)	2.28E-08

Daval et al., GCA 2013

- Hydratation / Interdiffusion
- Hydrolysis of glass formers
- Condensation of some hydrolyzed species (Si, Al, Ca...)
- Precipitation of secondary phases

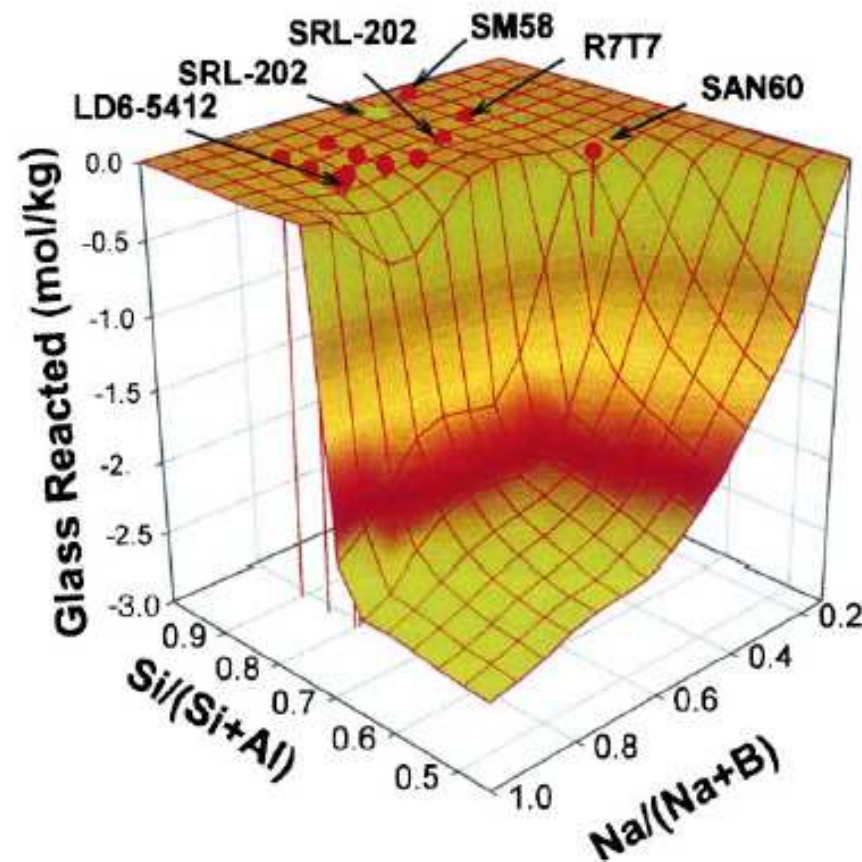


SON68 glass alteration at 90 C, imposed pH



The protective gel is dissolved when zeolites precipitates

Even unable to predict the rate, geochemical calculation at thermodynamic equilibrium can help compare glasses in terms of ability to form analcime during alteration



Competition between SiO_2am and analcime

cea Quel modèle pour les verres ?

- Hydration / Interdiffusion
- Hydrolysis of glass formers
- Condensation of some hydrolyzed species (Si, Al, Ca...)
- Precipitation of secondary phases

Diffusion
 Glass → Hydrated Glass → Gel → Crystalline Phases

Hydrolysis
Condensation
Precipitation

Grambow, JNM 2001
Frugier, JNM 2008

Dissolution
Precipitation
 Glass → Gel + Crystalline Phases

Geisler, JNCS 2011
Hellmann, Chem. Geol 2012

$$\text{rate (g/m}^2\cdot\text{d)} = k_0 \cdot 10^{\eta \cdot \text{pH}} \cdot \exp(-E_a/RT) \cdot (1 - Q/K)$$

k_0 rate coefficient for glass composition

η accounts for pH dependence

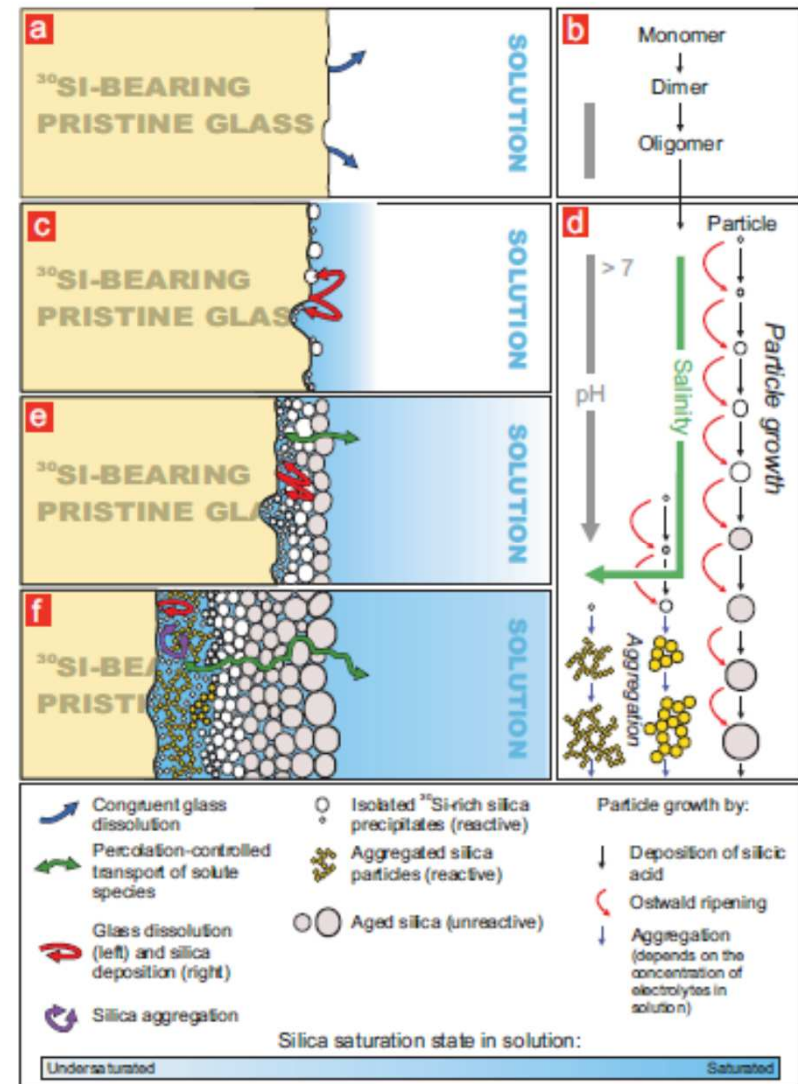
E_a accounts for temperature dependence

$(1 - Q/K)$ affinity term accounts for solution feed-back effects

Q is activity of orthosilicic acid

K is activity of orthosilicic acid

at “equilibrium”



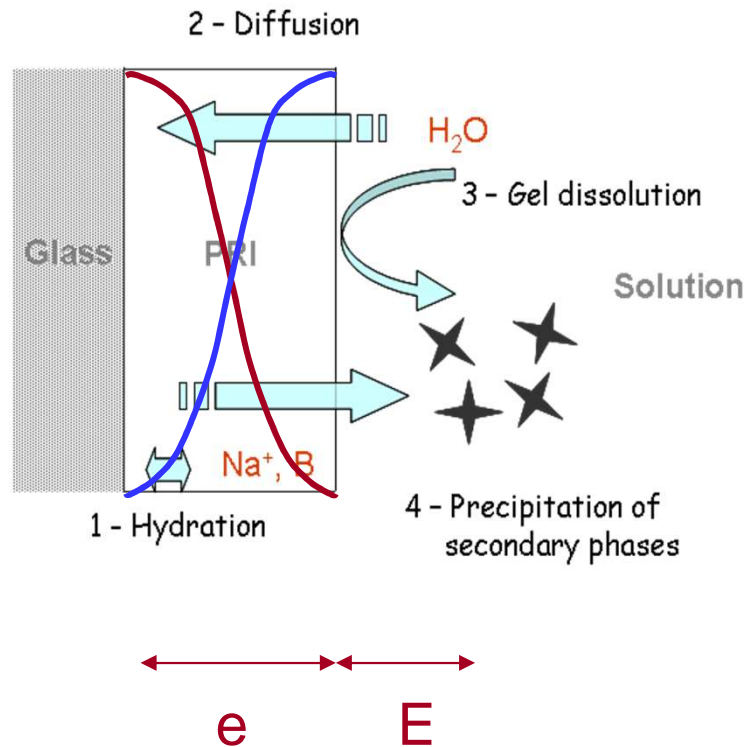
Geisler et al., JNCS 2011

Hellman et al., Chem. Geol 2012

Frugier et al., *J. Nucl. Mat.* (2008; 2009)

Minet et al., *J. Nucl. Mat.* (2010)

Rajmohan et al., *Chem. Geol.* (2010)



$E(t)$: Thickness of the dissolved PRI

$e(t)$: Thickness of the PRI

$$\frac{dE}{dt} = r_{diss} \left(1 - \frac{Q_{PRI}}{K_{PRI}} \right)$$

$$\frac{de}{dt} = \frac{r_{hydr}}{1 + \frac{e \cdot r_{hydr}}{D_{PRI}}} - \frac{dE}{dt}$$

Equations are implemented either in a reactive transport code (HYTEC) or solved analytically (by adding mass conservation equations)

Applications: decipher coupled phenomena, design experiments, make predictions

Ces 2 modèles sont-ils compatibles ?

Diffusion
Hydrolysis
Condensation
Precipitation
Glass → Hydrated Glass → Gel → Crystalline Phases

Dissolution
Precipitation
Glass → Gel + Crystalline Phases

Grambow, JNM 2001
Frugier, JNM 2008

Geisler, JNCS 2011
Hellmann, Chem. Geol 2012

- ❑ 3 expériences sur monolithes en solution présaturée en $^{29}\text{SiO}_2$ am : pH 7, pH 9, pH 9 \rightarrow 11,5
- ❑ ISG (wt%): 56SiO₂, 17B₂O₃, 12Na₂O, 6Al₂O₃, 5CaO, 3ZrO₂
- ❑ Température : 90°C



- ❑ Analyse de solution (classique + isotopes du Si) en f(t)
- ❑ Sortie de pastilles à différentes échéances. Immersion dans une solution dopée en D₂O et H₂¹⁸O, découpe en 4 et caractérisation

- ❖ **La dissolution des verres silicatés est régie par 4 mécanismes principaux (interdiffusion, hydrolyse, condensation, précipitation)**
- ❖ **Ces mécanismes dépendent fortement de la composition du verre et de nombreux paramètres opératoires (T, pH, composition solution, taux de renouvellement...)**
- ❖ **Des modèles sont disponibles pour décrire la vitesse de relâchement des éléments en solution. Ils nécessitent des expériences de paramétrage (paramètres = f(compo du verre)), assez simples si l'on reste sur les premiers stades de l'altération (interdiffusion, hydrolyse)**