

Résumé

L'altération du verre au cours du temps est largement étudiée dans de multiples domaines d'application, dont un majeur : le stockage des déchets radioactifs en couche géologique profonde. En effet, ces déchets sont vitrifiés en vue d'un stockage à très long terme dans des galeries à 500 m de profondeur. En supplément de la roche hôte argileuse possédant des propriétés d'imperméabilité avantageuses quant à la limitation de la diffusion des espèces chimiques, plusieurs barrières constituées de différents matériaux seront présentes dans l'espace de stockage. Ainsi, il est prévu que l'eau liquide n'atteigne pas les colis de verre avant une centaine de milliers d'années. Néanmoins, durant cette période, une certaine humidité relative est attendue dans l'espace de stockage. Ainsi, l'impact de la vapeur d'eau sur le verre doit être pris en compte pour prédire le comportement du colis de verre sur toute la période de décroissance radioactive des radionucléides.

Le colis est intrinsèquement fracturé ; en cause : des gradients thermiques lors du refroidissement après coulée. Les fissures développées accroissent la surface réactive du matériau. Mais à quel point ? Quelle est la contribution des fissures dans l'altération globale du bloc en phase vapeur ? Est-ce que de l'eau condense au sein du réseau de fissures à haute humidité relative, induisant l'altération du matériau en milieu liquide ultra-confiné ? Si oui, dans quelles proportions ? De ces questions découlent d'autres problématiques à aborder telles que l'évolution de l'altération au cours du temps dans ce système potentiellement bi-phasique, ainsi que le comportement du bloc de verre lors de l'arrivée de l'eau liquide et l'altération consécutive à la fin du rôle protecteur des différentes barrières dans l'espace de stockage.

Cette thèse se propose donc de répondre à ces questions en menant des études sur des verres simulant non radioactifs. Des systèmes de fissures modèles ainsi que des blocs de verre fracturés seront utilisés. Au cours de ce travail, **le doctorant sera donc amené à élaborer des verres au laboratoire et à réaliser des expériences en exposant des échantillons à la phase vapeur dans des chambres atmosphériques** (température et humidité relative contrôlées). La thèse comportera trois parties constituées de 1) l'étude de la condensation au sein du réseau de fissures, 2) l'étude de l'altération et de son évolution au cours du temps et 3) le comportement de ces systèmes lors de la remise en eau liquide. Concernant le premier point, le doctorant cherchera à identifier si la condensation d'eau liquide survient dans les systèmes en fonction de la taille des fissures, de l'humidité relative et de la température. Une loi de condensation en fonction de ces paramètres pourra alors être proposée. Au cours de la seconde partie, le doctorant portera son attention sur l'altération et son évolution au cours du temps avec des analyses d'échantillons à différentes échéances de temps. Dans cette même partie, un accent sera mis sur des facteurs spécifiques de l'altération, tels que la composition de l'atmosphère. Lors de la troisième partie, le doctorant soumettra les échantillons de verre (préalablement altérés en phase vapeur) à de l'eau liquide. L'utilisation de marqueurs isotopiques permettra de tracer la diffusion de l'eau dans le réseau de fissures ainsi qu'au sein même des couches altérées.

Un large panel de techniques d'analyse sera déployé pour caractériser les échantillons solides et liquides. Au sein même du service, le doctorant pourra être formé à la manipulation du DVS (études de sorption de l'eau), du MEB-EDS, de la DRX, du spectromètre Raman (analyses du verre et des phases formées) ainsi qu'au spectromètre UV-Visible (analyse des liquides). Des collaborations sont

envisagées afin de compléter le panel d'analyses, avec de l'ICP-AES et MS, du MET, de la tomographie, de l'AFM ou encore de la RMN.

Ces différentes expériences et les analyses menées permettront d'appréhender le comportement d'un bloc fracturé exposé à la vapeur d'eau et de définir la contribution des fissures à l'altération globale du verre en phase vapeur puis lors de la remise en eau.

Pour ce travail, le candidat devra présenter des compétences solides dans le domaine de la science des matériaux. Il devra être curieux, ouvert et dynamique car il sera amené à interagir avec de nombreuses personnes, voire potentiellement à collaborer avec des intervenants dans un cercle plus élargi que le domaine du verre (concernant les milieux fissurés d'autres matériaux). Cette thèse apportera au doctorant de larges compétences techniques au vue du nombre d'outils analytiques prévus. Par ailleurs, ce travail lui fournira une connaissance poussée du matériau qui pourra être valorisée dans de nombreux domaines d'activités.

Cette thèse, d'une durée de 36 mois, se déroulera au sein du Laboratoire d'étude des matériaux en environnement complexe du CEA Marcoule (Gard).

Exposé détaillé du sujet

Contexte

Découlant de son utilisation répandue, l'altération du verre est un sujet de recherche largement étudié. L'agent principal d'altération est l'eau. Cette dernière provoque une modification physico-chimique de la surface du verre. La couche transformée est hydratée et poreuse. Sa morphologie et sa composition dépendent des conditions environnementales ainsi que de la composition du verre. La majeure partie des recherches dans la littérature concernent principalement l'altération du verre en eau liquide. Ces études apportent des connaissances utiles pour, entre autres :

- La conservation des verres du patrimoine tels que les vitraux, soumis aux précipitations (Verney-Carron et al., 2017)
- La contribution de la dissolution des verres basaltiques dans les cycles géochimiques (Dessert et al., 2003)
- L'innocuité des verres alimentaires au contact de liquide (Saint-Gobain)
- Le stockage des déchets radioactifs en couche géologique profonde (Gin et al., 2013)

C'est dans le cadre de ce dernier point que cette thèse est proposée. En effet, en France, le stockage en couche géologique profonde des déchets radioactifs issus du retraitement des combustibles nucléaires usés est envisagé. Ces déchets de haute activité, vitrifiés, sont intégrés au sein même de la matrice de verre avant leur stockage à 500 m de profondeur dans des galeries creusées dans une couche géologique argileuse. La pénétration de l'eau liquide (naturellement présente dans le sol) peut être ralentie par la présence de l'argile de la roche hôte (aux propriétés de perméabilité intéressantes) et par les différentes barrières ouvragées mises en place. Néanmoins, elle ne peut pas être inhibée. Ainsi, il est attendu que l'eau liquide atteigne à terme le colis de verre après une

centaine de milliers d'années. Avant cela, il est envisagé que le colis de verre soit soumis à une certaine humidité relative dans l'espace de stockage.

Bien que la majorité des études aient portées sur l'impact de l'eau liquide, l'eau sous sa forme gazeuse provoque également l'altération du verre (Bouakkaz, 2014; Narayanasamy, 2019; Neeway, 2011). **L'objectif de cette thèse est donc de poursuivre l'étude du comportement du verre nucléaire en phase vapeur. Un facteur particulier sera à prendre en compte dans cette étude : la fracturation du verre.** En effet, lors de son élaboration à l'échelle des procédés utilisés à la Hague, les blocs de verre sont amenés à se fracturer sous l'effet de gradients thermiques lors de son refroidissement. Cette fracturation accroît la surface réactive du bloc de verre. Plusieurs questions sont amenées à se poser :

- Quelle est la contribution des fissures dans l'altération globale, l'impact de la surface développée ?
- Le système est-il bi-phasé ? L'eau condense-t-elle dans les fissures ? Pour quelle taille de fissure ? A partir de quelle humidité relative (HR) ? Peut-on établir une relation taille de fissure / HR comme il existe pour la porosité (loi de Kelvin) ?
- Quel est l'impact de la composition de l'atmosphère interne de l'espace de stockage ?
- Quid de l'impact du gradient thermique imposé par la radioactivité ?
- Quel sera le comportement du bloc fracturé lors de la remise en eau ? Doit-on s'attendre à une dissolution totale ou partielle des phases formées ?

Cette thèse se propose de répondre à ces questions. Plusieurs études ont été réalisées dans le passé et serviront de socle pour ce travail. Tout d'abord, les thèses de Neeway (2011), Bouakkaz (2015) et Narayanasamy (2019) ont porté sur l'altération des verres nucléaires en phase vapeur. En supplément, une thèse actuellement en cours au laboratoire balaye un très grand nombre de facteurs influençant la sorption de l'eau à la surface du verre, son hydratation puis sa remise en eau. Néanmoins, ces études ont été réalisées sur pastilles et poudres de verre et non pas sur blocs fracturés. En parallèle, des thèses ont porté spécifiquement sur la caractérisation de la fracturation du bloc (Repina, 2019) et sur l'impact des fissures sur l'altération en milieu aqueux (Chomat, 2008; Verney-Carron, 2008). Enfin, les études sur les verres du patrimoine soumis à l'atmosphère pourront être source d'inspiration sur les méthodologies et les outils utilisés.

Programme de la thèse

Au cours de cette thèse, des verres modèles (non radioactifs) seront utilisés (AVMV4, SON68 et ISG). Plusieurs systèmes seront étudiés. Des pastilles de verre non fissurées constitueront les expériences contrôles. Des systèmes de fissures modèles, développées dans la thèse de L. Chomat (2009), seront utiles à l'étude du lien entre taille de fissure et condensation en fonction de l'humidité relative. Des blocs de verre fracturés seront élaborés à l'échelle du laboratoire pour étudier des fissures plus représentatives des blocs de verre à l'échelle industrielle. Au préalable, il s'agira de mettre en œuvre un protocole d'élaboration et de fracturation préexistant et de caractériser la fissuration avant de placer les blocs en altération.

Les systèmes {fissures modèles} et {blocs fracturés} seront soumis à différentes humidités relatives, températures, et échéances de temps. Pour étudier la condensation de l'eau au sein du réseau de fissures, différentes méthodes pourront être appliquées : observation directe, indirecte ou par le calcul. L'observation directe de la présence de l'eau pourra s'inspirer des études sur d'autres matériaux poreux ou fissurés. L'observation indirecte consistera à utiliser des marqueurs de l'altération en phase gazeuse et liquide tels que les phases secondaires développées qui sont

attendues comme différentes. La méthode calculatoire pourra se baser sur des modèles des milieux poreux ou fissurés, si existants.

L'altération du verre sera suivie au sein des fissures pour caractériser l'évolution du système. Un système bi-phasique est envisagé si la condensation de l'eau intervient au sein du réseau de fissure, avec d'une part du verre altéré par $H_2O(g)$, et d'autre part par $H_2O(l)$, ce qui correspondra alors à un système ultra-confiné où le rapport Surface réactive/Volume d'eau sera très élevé. Ces contributions sont à définir. Par ailleurs, l'évolution de la couche d'altération au cours du temps et notamment le développement d'une couche potentiellement passivante sera étudié.

Enfin, dans l'espace de stockage, l'eau liquide présente dans le sol atteindra à long terme le colis de verre. Ainsi, il est nécessaire d'étudier la remise en eau du système. Il sera intéressant de déterminer si la couche altérée va être amenée à se re-dissoudre et à quantifier l'impact de ce processus sur l'altération subséquente. Pour cela, l'utilisation de traceurs isotopiques tels que le deutérium en tant que traceur de l'eau liquide sera envisagée. Des cartographies isotopiques par SIMS permettront la visualisation de la répartition du traceur au sein du réseau de fissures (et au sein de la porosité de la couche d'altération).

Ainsi, la thèse sera découpée en trois parties :

- 1) Etude de la condensation de l'eau dans le réseau de fissures
 - Elaboration de blocs de verre fracturés et caractérisation du réseau de fissures par MEB et tomographie
 - Observation de la condensation de manière directe et/ou indirecte sur fissures modèles et blocs fracturés
 - Impact de la température / gradient thermique sur la condensation
 - Détermination d'une loi de condensation qui relie la taille de la fissure à l'humidité relative possible ?
- 2) Etude de l'altération du verre
 - Evolution de l'altération au cours du temps en milieu bi-phasique ? Evolution de la surface réactive ?
 - Impact de la composition de l'atmosphère
 - Evolution de la porosité/passivation
- 3) Comportement du bloc fracturé lors de la remise en eau
 - Eléments relâchés en solution: dissolution de la couche d'altération et des phases secondaires ? Remise à « nu » du verre sain ? Impact sur l'altération consécutive ?
 - Traçage isotopique : diffusion de l'eau au sein du réseau de fissures et au sein de la couche altérée

Cette thèse demandera la mise en œuvre de multiples outils d'analyse disponibles au sein même du service ou via des collaborations. L'imagerie par RMN ou par tomographie pourront permettre de visualiser et caractériser le réseau de fissures. La morphologie, les épaisseurs et la composition des couches altérées seront analysées par MEB-EDS voire par MET. Les phases secondaires cristallisées seront identifiées par Raman et DRX. Après remise en eau des systèmes, des analyses de solution par ICP-AES/MS permettront de suivre le relargage des éléments du verre en solution. Des cartographies SIMS permettront d'étudier la répartition du traceur isotopique au sein de réseau de fissures. Enfin, concernant l'évolution de la couche altérée au cours du temps, des mesures par

DVS permettront de suivre l'évolution de la porosité et la RMN l'évolution de la structure de la couche d'altération.

Localisation et durée :

Thèse de 36 mois

Laboratoire d'étude des matériaux en environnement complexe (LEMC)

CEA Marcoule, Institut des Sciences et technologies pour une Économie Circulaire des énergies bas carbone

Bagnols sur Cèze, Gard

Profil du candidat

Master ou ingénieur en sciences des matériaux

Goût prononcé pour la recherche ; la démarche scientifique ; l'acquisition, l'interprétation et la discussion de résultats

Compétences rédactionnelles

Bonne maîtrise de la langue anglaise

Contact : loryelle.sessegolo@cea.fr

Références

Bouakkaz, R., 2014. Altération aqueuse et hydratation en phase vapeur du verre SON68 à basse température (35-90°C). Nantes, Ecole des Mines.

Chomat, L., 2008. Compréhension de l'altération à long terme des colis de verre R7T7 : étude du couplage chimie transport dans un milieu fissuré (These de doctorat). Paris 6.

Dessert, C., Dupré, B., Gaillardet, J., François, L.M., Allègre, C.J., 2003. Basalt weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle. *Chemical Geology* 202, 257–273. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2002.10.001>

Gin, S., Abdelouas, A., Criscenti, L.J., Ebert, W.L., Ferrand, K., Geisler, T., Harrison, M.T., Inagaki, Y., Mitsui, S., Mueller, K.T., Marra, J.C., Pantano, C.G., Pierce, E.M., Ryan, J.V., Schofield, J.M., Steefel, C.I., Vienna, J.D., 2013. An international initiative on long-term behavior of high-level nuclear waste glass. *Materials Today* 16, 243–248. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.06.008>

Narayanasamy, S., 2019. Influence of composition on vapor hydration of AVM nuclear glasses (These de doctorat). Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Atlantique Bretagne Pays de la Loire.

Neeway, J., 2011. The alteration of the SON68 reference waste glass in silica saturated conditions and in the presence of water vapor. Université de Nantes.

Repina, M., 2019. Modélisation du transport réactif dans les milieux fracturés de verre nucléaire d'intérêt industriel (These de doctorat). Paris Sciences et Lettres (ComUE).

Verney-Carron, A., 2008. Étude d'analogues archéologiques pour la validation des modèles de comportement à long terme des verres nucléaires. Vandoeuvre-les-Nancy, INPL.

Verney-Carron, A., Sessegolo, L., Saheb, M., Valle, N., Ausset, P., Losno, R., Mangin, D., Lombardo, T., Chabas, A., Loisel, C., 2017. Understanding the mechanisms of Si–K–Ca glass alteration using silicon isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 203, 404–421. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.01.030>

