



Thèse en partenariat avec l'Andra et Areva

Apport des verres basaltiques à la validation du modèle GRAAL sur le très long terme

Le modèle GRAAL a été développé et paramétré pour décrire la vitesse d'altération du verre nucléaire R7T7 de référence en fonction des conditions d'environnement (température, composition et taux de renouvellement de la solution, présence de matériaux du champ proche...) (Frugier et al., Journal of Nuclear Materials, 2008). Une étude récente a été menée en vue d'étendre le paramétrage du modèle à l'ensemble du domaine R7T7 (thèse Fleury, 2013). Dans la mesure où les principaux paramètres du modèle GRAAL (coefficient de diffusion de l'eau dans la couche passivante, composition et solubilité de la couche passivante) sont semi-empiriques, l'extension de son champ d'application nécessite la réalisation d'expériences dédiées, sur les verres que l'on souhaite étudier.

La validation des capacités prédictives du modèle GRAAL est envisagée à partir d'échantillons de verres basaltiques altérés dans le milieu naturel sur des temps allant de quelques milliers à quelques millions d'années. Cette approche est justifiée par le fait que les mécanismes d'altération de ces verres naturels sont similaires à ceux des verres nucléaires. En revanche, comme indiqué précédemment, un reparamétrage du modèle est nécessaire pour tenir compte des différences notables de composition entre les deux types de verres.

La thèse se propose donc dans un premier temps de paramétrer le modèle GRAAL pour le verre basaltique en suivant une approche expérimentale similaire à celle suivie pour le verre nucléaire (expériences sur verres simples à différents pH et différentes températures).

Le modèle sera ensuite appliqué à des expériences de laboratoire, conduites dans la thèse de B. Parruzot (2014), disponibles dans la littérature ou encore, lancées pour l'occasion. Cette étape est un moyen de vérifier que le modèle rend correctement compte des effets liés aux variations des conditions d'environnement.

Le lien entre les verres basaltiques et les verres nucléaires sera renforcé en appliquant le modèle GRAAL à des expériences intégrales de laboratoire simulant le comportement du verre nucléaire R7T7 en stockage. Ce travail permettra de discuter des mécanismes limitant en fonction du type de verre et des conditions d'altération.

Ensuite, le modèle sera appliqué aux conditions d'altération subies par une série de verres basaltiques prélevés en Islande et en Sicile et caractérisés dans la thèse de B. Parruzot (2014). Des analyses supplémentaires pourront alors être réalisées pour compléter les données sur la nature, la morphologie, la cristallinité, la texture poreuse des couches d'altération. Ce travail permettra 1) de tester la capacité prédictive du modèle sur le très long terme, 2) d'évaluer l'importance du renouvellement de la solution sur le long terme et 3) d'évaluer l'impact de la formation des zéolites à moyen et long terme et 4) de contribuer à la généralisation des concepts en consolidant la passerelle entre le verre nucléaire et le verre basaltique.

Candidat recherché : ayant un diplôme de M2 ou équivalent (acquis ou en cours), aimant l'expérimentation et la modélisation, ayant d'excellentes connaissances théoriques et souhaitant s'investir à fond dans le sujet. Enfin il est impératif que le candidat ait moins de 25 ans au début de la thèse (septembre 2014).

Lieu : Marcoule (Gard)

Démarrage : septembre 2014

Contact : Stéphane Gin (stephane.gin@cea.fr)

Contribution of basaltic glass to the validation of the GRAAL model over geological time scale

GRAAL model was developed to calculate the corrosion rate of R7T7-type nuclear glass as a function of time and environmental conditions (temperature, nature and renewal rate of the groundwater, presence of nearfield materials) (Frugier et al., J. Nucl.Mater. 2008). A recent study attempts to extend the model to the whole R7T7 domain (pHD thesis by Fleury, 2013). Because internal parameters of the model are semi-empirical (composition, solubility and water diffusion through the passivating layer, initial dissolution rate), the parameterization of the model requires specific experiments on the glass of interest.

The validation of the GRAAL model, especially over geological time scale could be envisioned thanks an application to basaltic glass samples from Iceland and Sicily altered in the field from few thousands year until few millions year. This goal is made possible because both types of glasses, i.e. basaltic and nuclear, display similar corrosion mechanisms, already captured in GRAAL.

The present dissertation aims to parameterize GRAAL for basaltic glass compositions following a similar experimental approach than that of the R7T7 glass (experiments on simplified glasses altered at various T and pHs). The model will then be applied to laboratory experiments run during a previous dissertation or conducted during this study. This work will help verify that the model is able to reproduce experimental data and explain how parameters like S/V, solution composition or flow rate affect the glass dissolution rate. Then the model will be applied to a series of basaltic glass of various ages, collected in Iceland and in Sicily and deeply characterized in the PhD thesis by B. Parruzot (2014). This work will test the predictive capacity of the model to simulate the glass behavior until few millions year and help identify the main uncertainties.

Expected profile: Master of Science (already obtained or currently in progress), great skills in geochemistry and if possible in glass science. The candidate must be motivated both by experimentation and modeling.

Location: Marcoule (Gard), France.

Income: ~ 1300€ net/mois

Duration: 3 years

Contacting person: Dr Stéphane Gin (stephane.gin@cea.fr)