

Modélisation du processus de passivation dans un code de transport réactif

Pierre Frugier

CEA, DEN, DE2D/SEVT/LCLT, 30207 Bagnols-sur-Cèze, France

Résumé :

La loi d'affinité est la pierre angulaire des lois de dissolution des minéraux utilisés dans les codes de transport réactif. Son formalisme, $r = k (1 - Q / K)$, est justifié par l'existence d'une réaction retour de précipitation. Cependant, pour de nombreux minéraux multi-élémentaires, verres ou métaux, l'existence d'une telle réaction est largement discutable lorsqu'ils sont placés loin de leurs conditions de formation : une température basse pour un verre ou des conditions oxydantes pour un métal. Seule une fraction des éléments du minéral primaire peut alors réellement se condenser sur la surface. Ceci peut justifier de n'utiliser qu'une fraction des éléments du matériau primaire dans la loi d'affinité. Souvent, soit par condensation locale, soit par précipitation à partir du fluide, il se forme un nouveau minéral secondaire. Ce minéral secondaire peut présenter des propriétés dites protectrices ou passivantes: plus son épaisseur est élevée, plus la vitesse de dissolution du minéral primaire est faible.

La prise en compte d'un tel processus de passivation nécessite de modéliser explicitement le phénomène de transport de l'échelle nanométrique dans la couche tout en modélisant encore la diffusion à l'échelle centimétrique et la convection dans les trois dimensions du fluide. Une telle complexité n'est pas toujours nécessaire. Le processus de diffusion peut être simplifié, c'est l'objet du modèle de dissolution des verres appelé GRAAL (Frugier, Gin et al 2008, Jollivet, Frugier et al 2012). L'idée de base est d'utiliser la concentration locale du minéral protecteur pour piloter la vitesse d'altération du minéral primaire: plus la quantité du minéral protecteur est élevée, plus la vitesse de dissolution du minéral primaire est faible. Les concepts, les équations et les retours d'expérience sur l'implémentation seront partagés dans l'espoir qu'ils s'avèrent utiles à d'autres domaines d'application.

[1] Frugier, P., S. Gin et al. (2008). "SON68 Nuclear glass dissolution kinetics: Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model." JNM 380(1-3): 8-21.

[2] Jollivet, P., P. Frugier et al. (2012). "Effect of clayey groundwater on the dissolution rate of the simulated nuclear waste glass SON68." JNM 420: 508-518.