

Base de données thermodynamiques pour les calculs d'évaluation de performance, ThermoChimie



Radioactive Waste Management

Benoît Madé ⁽¹⁾, Eric Giffaut ^{†(1)}, Amy Shelton ⁽²⁾, Rebecca Beard ⁽²⁾, Mireia Grivé ⁽³⁾

(1) Andra, Direction Recherche et Développement, 1/7 rue Jean Monnet, Chatenay-Malabry, France

(2) Radioactive Waste Management, Nuclear Decommissioning Authority, Building 587, Curie Avenue, Harwell Oxford Didcot OX11 0RH, United Kingdom

(3) Amphos-21, Passeig de Garcia i Fària 49-51, 08019 Barcelona, Spain



XVèmes Journées Nationales de Radiochimie et de Chimie Nucléaire

Nice, 8-9 Septembre 2016



La base de données thermodynamiques ThermoChimie est développée par l'Andra depuis 1996 (Eric Giffaut, pilote) pour appuyer l'évaluation de la performance du stockage de déchets radioactifs (projet Cigéo). Les priorités de développement sont destinées à refléter les chemins réactionnels pertinents dans différentes situations de stockage.

Les principales applications de la base de données ThermoChimie sont les interactions eau/roche dans les systèmes naturels, les conditions géochimiques au sein des matériaux du stockage (acier, matériaux cimentaires, matériaux argileux...) et en champ proche en vue de caractériser et décrire le comportement physico-chimique des radionucléides et des toxiques chimiques dans les divers contextes environnementaux.

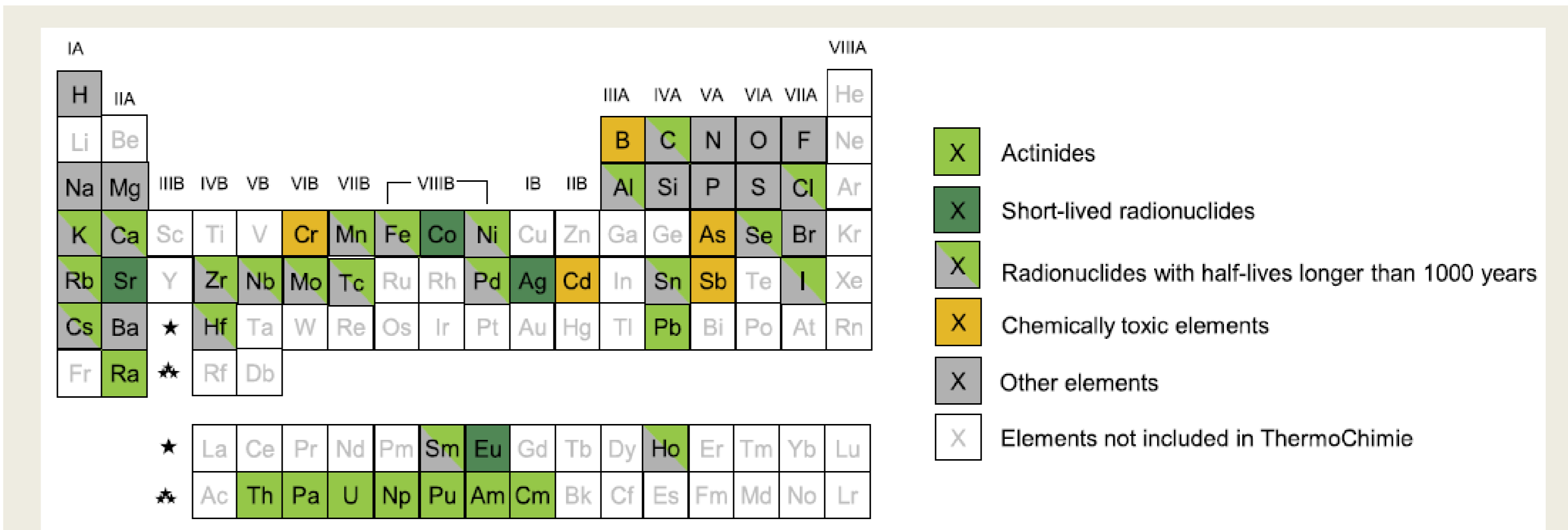
La plupart des radionucléides à vie longue (actinides, produits de fission et d'activation) sont étudiés en cohérence, ainsi que les éléments connus pour leur toxicité chimique. Des conditions particulières sont également considérées en ce qui concerne les déchets salins (en particulier les sels de nitrate, sulfate ... MAVL) et les déchets exothermiques (HAVL, CU...).

Développement de ThermoChimie. Andra a décidé d'organiser un programme dédié à soutenir le développement de sa propre base de données thermodynamiques. Exigences retenues :

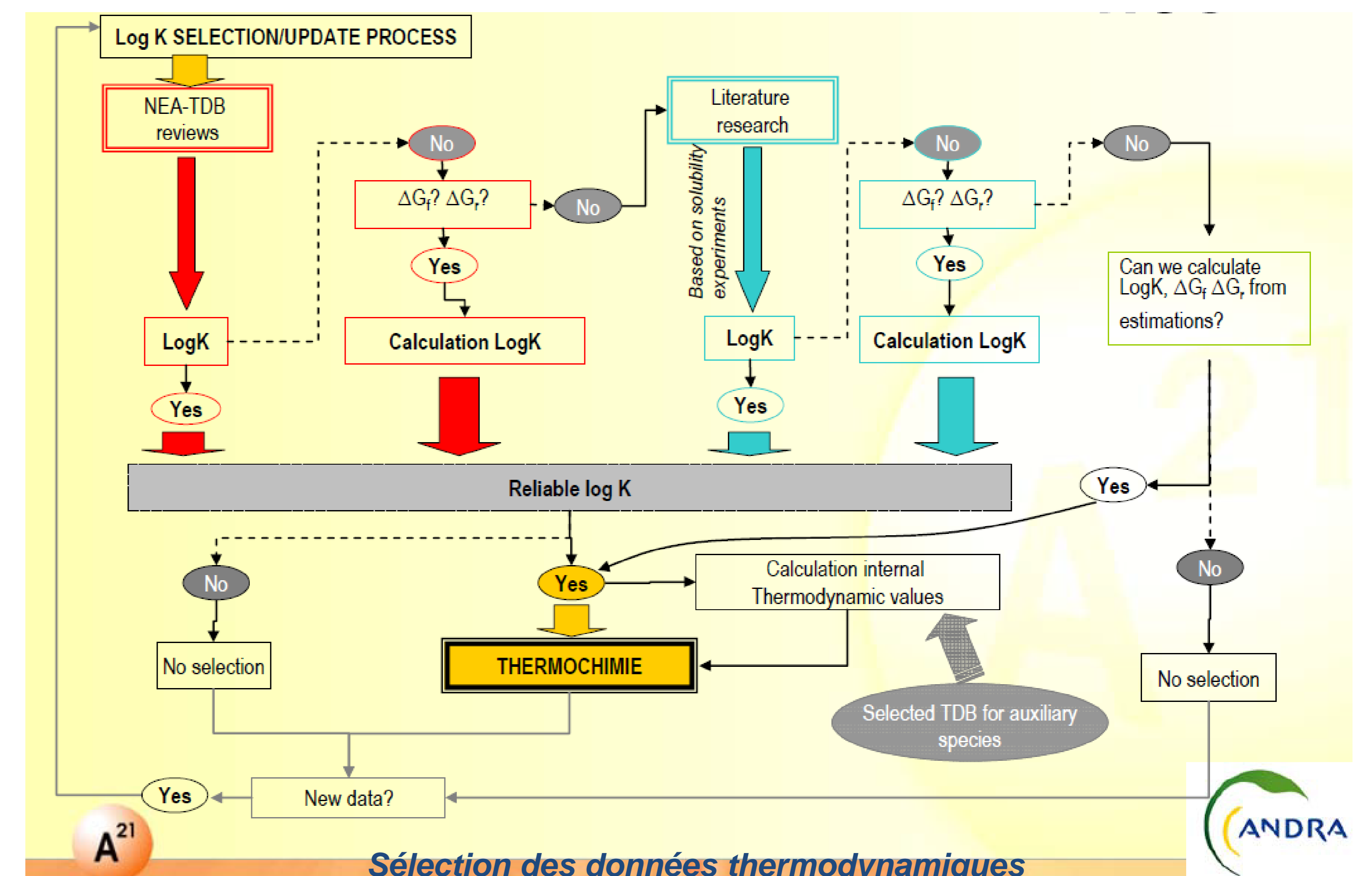
- Uniformité: fonctions thermodynamiques pertinentes, justifiées, applicables et également compatibles.
- Exhaustivité: champ d'application défini par rapport à des éléments et des processus chimiques d'intérêt (contraintes).
- Traçabilité: source des données et incertitudes associées.
- Ergonomie: données compatibles avec les outils numériques (format bdd).

Sources de données contrôlées pour la modélisation thermodynamique

- Cohérence entre différentes applications
 - Spéciation des radionucléides (et solubilité)
 - Perturbations géochimiques en conditions de stockage
 - interactions avec le milieu argileux (argilites du Callovo-Oxfordien)
 - interactions eau cimentaire / milieu argileux
 - interactions fer / milieu argileux
- Pour les conditions physico-chimiques de l'eau interstitielle (eau porale):
 - éléments majeurs (spéciation)
 - ligands inorganiques (complexation, spéciation)
 - ligands organiques (déchets, barrière ciment/argile, argilites)
 - conditions redox (degré d'oxydation des radionucléides)
 - variation de température, de salinité

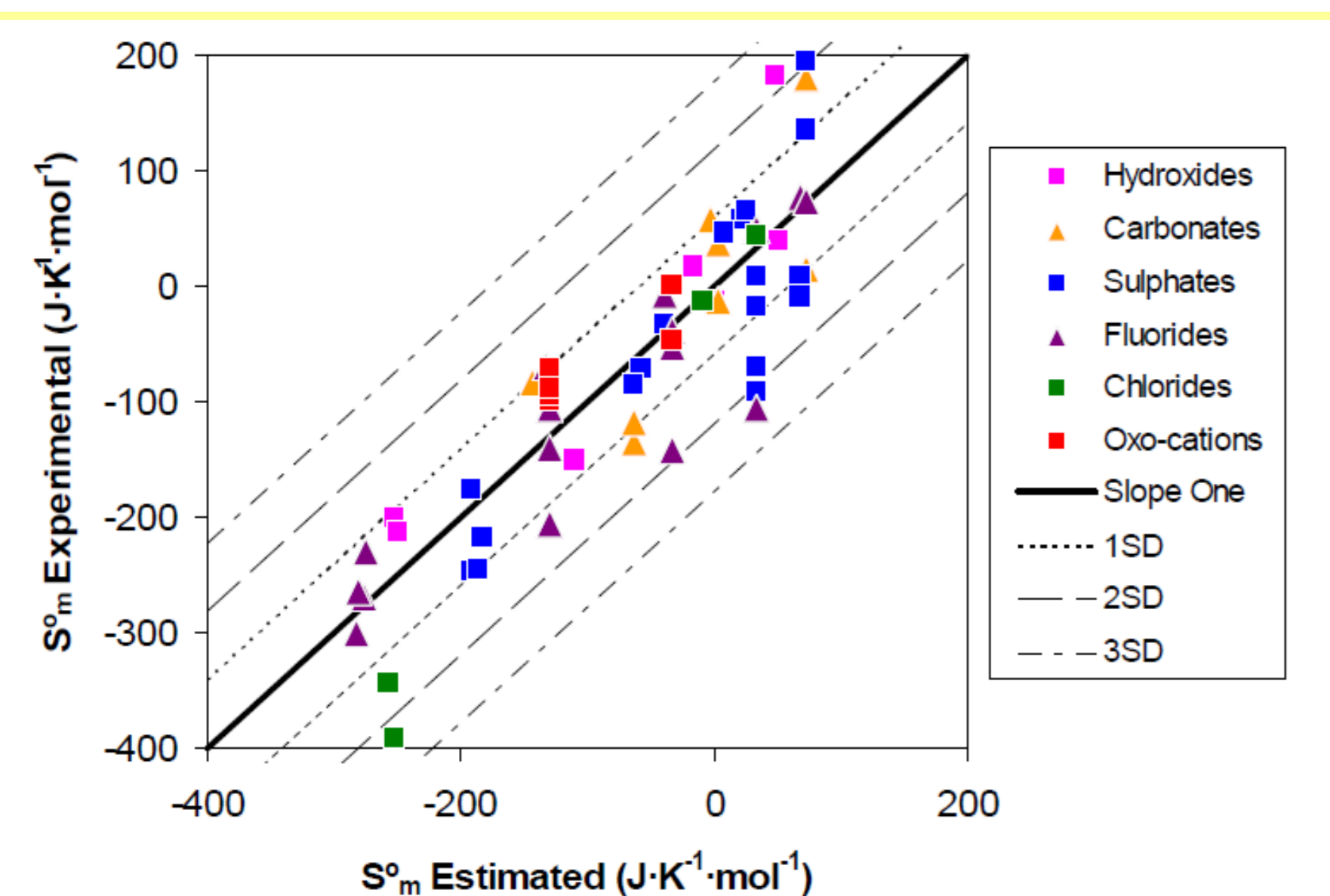


Éléments chimiques présents dans la base de données ThermoChimie (v9b-2015)

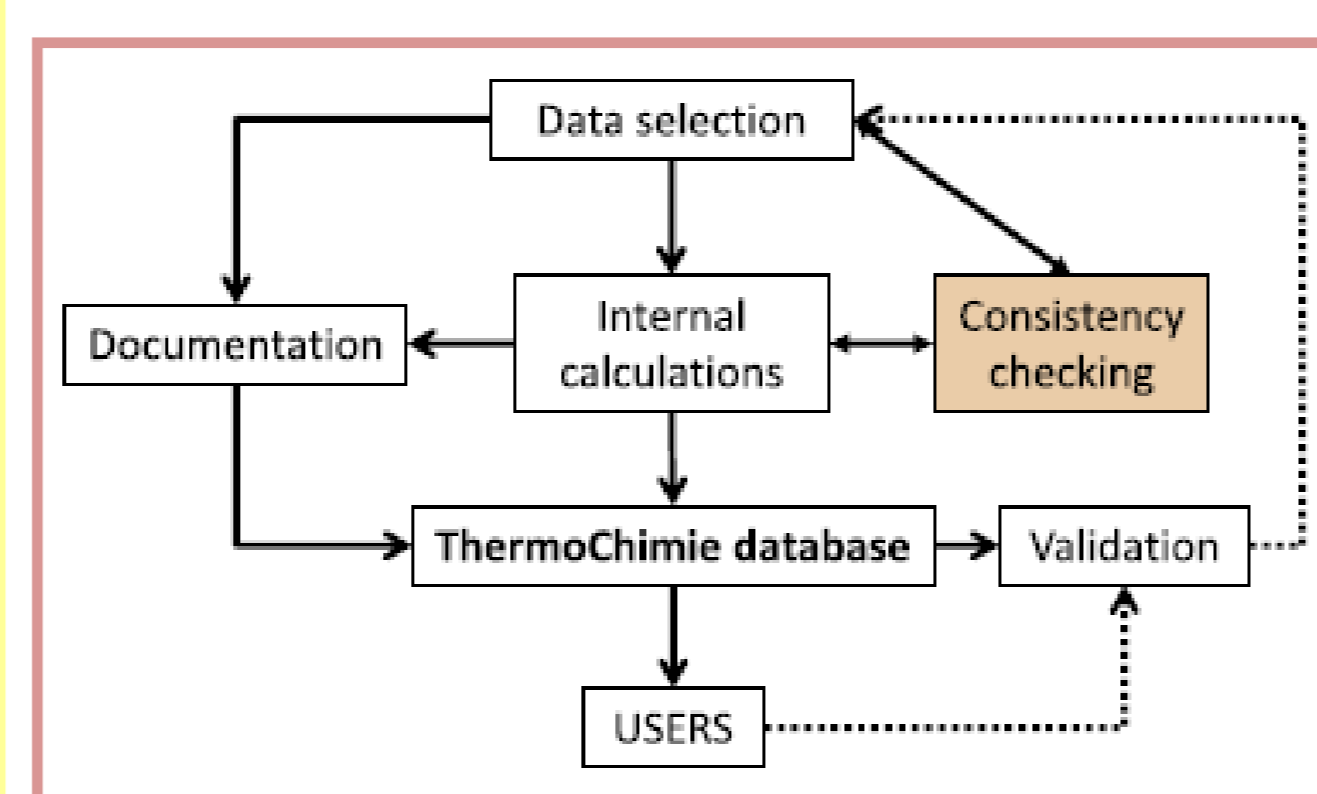


Sélection des données thermodynamiques

Composantes de base	cations ou anions libres oxyanions ou oxyanions libres H ⁺ et e ⁻	$\Delta G_f^\circ, \Delta H_f^\circ, S_f^\circ$ (25°C et I = 0) SIT coefficients d'activité à 25°C (ϵ_{Na^+} , anion ou ϵ_{cation} , Cl ⁻)
Espèces aqueuses, solides, gaz	$\log K_f^\circ, \Delta G_f^\circ, \Delta G_f^\circ, \Delta H_f^\circ, \Delta H_f^\circ, S_f^\circ$ (Cpf, Cpr) à 25°C et I = 0 SIT coefficients d'activité à 25°C (ϵ_{Na^+} , anion ϵ_{cation} , Cl ⁻)	



Comparaison entre les données d'entropie molaire standard expérimentales et estimées pour différents complexes (déviations standard, SD)



Processus de mise à jour, de maintenance et de validation de la base de données ThermoChimie pour garantir sa cohérence.

Focus sur les valeurs de log K
 $\Delta G, \Delta H, \Delta S, (Cp)$ de réaction et de formation
Valeurs définies pour l'état standard (ϵ SIT)
Incertitudes associées
Données sur les phases solides
(phases cimentaires, produits de corrosion, minéraux argileux; zéolites)
Données sur la sorption et l'échange ionique disponibles

La base de données ThermoChimie est compatible et disponible dans divers formats de codes géochimiques (Phreeqc, Crunch, Chess, Toughreact, GWB...) et ouverte à la communauté scientifique (<http://www.thermochimie-tdb.com/>).



Un programme de 5 ans (2014-2019) a été défini en partenariat avec RWM (NDA) dans le cadre du consortium ThermoChimie. Les études prioritaires pour les radionucléides et les toxiques chimiques sont axées sur :

- la stabilité des complexes organiques en conditions hyperalcalines,
- les corrections de température (*a minima* jusqu'à 90°C) et
- les corrections de force ionique (approche S.I.T.) ainsi que
- l'extension de la liste des éléments chimiques (Be, Cu, Zn, La, Ac, Bi)

Giffaut E., Grivé M., Blanc P., Vieillard P., Colàs E., Gailhanou H., Gaboreau S., Marty N., Madé B., Duro L. (2014) Andra thermodynamic database for performance assessment: ThermoChimie. *Applied Geochemistry*, 49, 225-236.

Grivé M., Duro L., Colàs E., Giffaut E. (2015) Thermodynamic data selection applied to radionuclides and chemotoxic elements: An overview of the ThermoChimie-TDB. *Applied Geochemistry*, 55, 85-94.

Blanc P., Vieillard P., Gailhanou H., Gaboreau S., Marty N., Claret F., Madé B., Giffaut E. (2015) ThermoChimie database developments in the framework of cement/clay interactions. *Applied Geochemistry*, 55, 95-107.

† 1965-2015



CG.PO.ASTR.16.0009