Etude de la sensibilité de la vitesse résiduelle d'altération et de ses paramètres de modélisation à la composition des verres

Benjamin Fleury

▶ **To cite this version:**

Benjamin Fleury. Etude de la sensibilité de la vitesse résiduelle d'altération et de ses paramètres de modélisation à la composition des verres. Chimie théorique et/ou physique. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2013. Français. NNT : 2013MON20102 . tel-01019255

HAL Id: tel-01019255
https://theses.hal.science/tel-01019255

Submitted on 7 Jul 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Collège Doctoral du Languedoc-Roussillon

THÈSE

Pour obtenir le grade de

Docteur

Délivré par l'**Université Montpellier II**

Préparée au sein de l'école doctorale Sciences Chimiques Balard ED 459
Et de l'unité de recherche IEM/CEA Marcoule LCLT

Spécialité : **Chimie et physico-chimie des matériaux**

Présentée par **Benjamin Fleury**

ETUDE DE LA SENSIBILITE DE LA VITESSE RESIDUELLE D'ALTERATION ET DE SES PARAMETRES DE MODELISATION A LA COMPOSITION DES VERRES

Soutenue le 14/10/2013 devant le jury composé de

M. Marc CRETIN, UM2/IEM	Président
M. André AYRAL, UM2/IEM	Directeur de thèse
Mme. Marie-Hélène CHOPINET, Saint-Gobain	Rapporteur
Mme. Isabelle MULLER, Univ. catholique de Washington	Rapporteur
Mme. Nicole GODON, CEA	Examinateur
M. Xavier CROZES, EDF	Examinateur
Mme. Sophie BETREMIEUX, AREVA	Invité
M. Stéphane GIN, CEA	Invité

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE cea

iemm Institut Européen des Membranes

RESUME en français

Cette thèse contribue à l'étude du comportement à long terme des colis de verre nucléaire R7T7 à travers un plan d'expérience (27 verres) développé pour étudier les effets de composition sur la vitesse résiduelle d'altération dans l'eau. Une étude sur l'impact de la précipitation de phases magnésiennes sur l'altération du verre et un travail de modélisation ont aussi été menés. Entre les différents verres du plan, il y a un ordre de grandeur d'écart sur les grandeurs mesurées (quantités et vitesses d'altération, pH). Ces grandeurs sont traitées statistiquement pour obtenir des équations prédictives et des tendances d'effets de composition pour tous verres respectant les conditions du plan d'expérience. Les travaux confirment les rôles sur l'altération (via le pH et la formation du gel ou des phases secondaires) des éléments comme Si, Na, B, Al, Zr révèlent ceux du Zn, Ni-Co et posent la question du Cr. En eau souterraine chargée en Ca et Mg, la vitesse d'altération du verre est d'un ordre de grandeur supérieure à celle en eau pure à cause de la formation de phases secondaires magnésiennes. De plus, les effets de composition du verre se retrouvent dans les deux milieux d'altération. Si l'apport de Mg dans le milieu se fait en cours d'altération, il est montré l'existence d'un temps d'induction à l'augmentation de l'altération du verre. L'étape de nucléation de la phase ne limite pas sa précipitation contrairement à un pH inférieur ou égal à 8-8,5. Lorsque Mg est fourni de manière non limitante, la vitesse d'altération du verre devient limitante. Dans ces conditions, la phase formée a un rapport molaire Mg/Si compris entre 0,2 et 0,4. Il a aussi été montré que l'étanchéité du réacteur joue sur la vitesse de dissolution du CO_2 dans la solution en diminuant son pH. Enfin, les travaux de modélisation réalisés sont encourageants pour étendre la prédiction du comportement à long terme à un plus large domaine de composition que celui couvert actuellement par le modèle GRAAL.

DISCIPLINE

Chimie et Physicochimie des matériaux

MOTS-CLES

Altération, Verre R7T7, Plan d'expérience, Effets de composition, Vitesse résiduelle

---

INTITULE ET ADRESSE DE L'U.F.R. OU DU LABORATOIRE :

La thèse a été réalisée au Laboratoire d'étude du Comportement à Long Terme des matériaux de conditionnement au CEA Marcoule (DEN/DTCD/SECM/LCLT), bâtiment 208, BP17171, 30207 Bagnols-sur-cèze.

La thèse est rattachée à l'Institut Européen des Membranes (IEM) situé à l'Université Montpellier 2, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier cedex 5.

TITRE en anglais

Effects of glass composition on the residual rate of alteration and modelling parameters

RESUME en anglais

This PhD thesis deals with the long-term behavior of the French nuclear glasses R7T7. An experiment plan (based on 27 glass compositions) is developed for studying the effect of glass composition on the residual rate of alteration. The impact of Mg-phase precipitation on glass alteration is also studied and several modelling exercises are performed. There is one order of magnitude between the different measurements (rate or pH…) associated with the different glass compositions. The statistical treatment of these measurements results in predictive equations and several observable trends are valid for all materials with a composition complying with the experiment plan conditions. The effect of Si, Na, B, Al and Zr on alteration (.i.e, gel and secondary phase's formation, pH) is confirmed, the influence of Zn and Ni-Co is evidenced. The role of Cr has to be clarified. Experiments show that glass alteration rate in underground water, which contains high level of Ca and Mg, is one order of magnitude higher than in the case of pure water. The glass composition plays the same role for the alteration in the two types of solution. During alteration, the late addition of Mg introduces a time lag in the resumption response because silicon is first provided from partial dissolution of the previously-formed alteration gel. The nucleation process does not limit Mg-silicate precipitation whereas a pH above 8-8.5 is necessary for Mg-silicate precipitation. The glass alteration rate can be a limiting factor if the quantity of Mg supplied to the reaction is enough. The Mg silicate phase seems to have systematically a molar ratio Mg/Si between 0.2 and 0.4. It is also shown that the air tightness of the reactor influences the rate of dissolution of CO2 in the solution leading to a decrease of pH. Finally, modelling exercises with GRAAL show promising results. Such modelling is required in order to extend the prediction of the long-term alteration behavior to different glass compositions.

Remerciements :

En préambule de mon manuscrit de thèse, c'est avec une grande émotion que je présente mes sincères remerciements aux personnes que j'ai rencontrées et qui m'ont accompagné dans mes travaux de doctorat. Chacun à votre manière, vous avez contribué à me faire avancer professionnellement et ces trois années furent une belle aventure humainement grâce à vous ! Difficile pour moi d'exprimer tout ce que je ressens en cette heure des remerciements… Alors pour ne pas écrire des remerciements plus longs que mon manuscrit de thèse, j'écris ces quelques mots qui me tiennent à cœur et qui représentent beaucoup pour moi :

Tout d'abord, je tiens à remercier chaleureusement la personne qui, du début jusqu'à la fin de ma thèse, a été présente et m'a toujours soutenu : Nicole ! Je suis simplement heureux que tu aies été mon encadrante (bien que tu aies un retard hebdomadaire d'un jour à la question as-tu passé un bon week-end ? Héhé !), ce fut un plaisir d'affronter ta gentillesse pour discuter de science ou de tout ce qui pouvait nous passer par la tête (et tu sais bien qu'il y en a du passage !) et je te souhaite le meilleur, pour toi et ta famille.

C'est également un plaisir pour moi de remercier André Ayral qui est un directeur de thèse impliqué qui répond présent en étant toujours constructif avec des conseils avisés. Merci beaucoup André !

Je tiens ensuite à remercier Marie-Hélène Chopinet et Isabelle Muller pour avoir accepté de rapporter ce travail et pour toute l'attention qu'elles lui ont consacrée. Je remercie également Marc Crétin d'avoir présidé le jury et Xavier Crozes d'avoir examiné cette thèse. Mes remerciements vont bien sûr pour Sophie Betremieux et Areva pour le financement et le suivi de la thèse.

J'ai une pensée amicale pour M. Barboux qui m'a accompagné durant mes 3 années d'école d'ingénieur avec gentillesse et dont les conseils ont toujours compté pour moi.

Je souhaite remercier Bruno Lorrain, Christophe Girold et Denis Guillaneux pour m'avoir accueilli trois ans au SECM ainsi qu'Isabelle Ribet pour avoir suivi mes travaux dans le cadre du projet Vestale.

Je remercie le LDMC de m'avoir aidé pour les élaborations des verres : Olivier Pinet pour son accord, Jean-Luc Dussosoy pour son aide à la construction du plan, Nicolas Bousquet pour son énergie et sa motivation, Bruno Pénelon pour sa disponibilité, Jennifer Renard pour son soutien en salle des fours et nos sympathiques discussions, Myriam Chartier et Nicolas Massoni pour l'accès à la DRX. De plus, j'ai une pensée particulière pour Damien Perret qui m'a été d'une aide précieuse tout au long de ma thèse et sur tous les terrains: je suis très heureux d'avoir pu échanger avec toi et je t'en remercie.

Je désire également remercier Laurent Duffour et Pascale Colombel de l'entreprise PrimeVERRE pour l'aide à la préparation des échantillons, Laurent Dupuy et Amandine David de l'entreprise Biophy Research pour les analyses TOF-SIMS et MET, Frédéric Odoricco et Christian Godon pour les essais d'analyse AFM et Claude Roche pour son aide sur les analyses de Fluorescence X.

Un grand merci à Stéphane Gin de m'avoir chaleureusement ouvert les portes du LCLT et à Frédéric Angéli qui m'a permis de poursuivre ma thèse dans de bonnes conditions après qu'il soit devenu calife à la place du calife ! Travailler au LCLT dans de bonnes conditions matérielles au sein d'une équipe dynamique est vraiment très agréable. Je me souviendrai à long terme de mon passage au LCLT…

J'ai eu plaisir à travailler avec chaque membre du LCLT (« sauf un » comme on dit au LCLT !) : Jean-Louis Chouchan (« Chouchou ») toujours au soutien dans l'axe grâce à sa technicité, son expérience et sa disponibilité. Un Toulousain/Tarnais comme moi ! Florence Bruguier, les mauvaises langues disent que ses blablabla raisonnent comme un bruit de fond continu… Je préfère la remercier pour son sourire communicatif et sa bonne humeur. Patrick Jollivet, toujours disponible pour une discussion qu'elle soit scientifique ou rugbystique ! Merci Patrick pour ton aide, en particulier pour la chromatographie ionique. Jean-Pierre Mestre (« Mestro » euh… j'ai oublié le u : « Mestrou ») restera « mon kiki » pour moi… Amateur de jeux de mots en tout genre et cycliste increvable au compteur qui se volatilise, la rencontre MEB (Mestrou Et Benjamin) fut un plaisir pour moi. Géraldine Parisot et Sandra Contat : merci aux filles de l'ICP qui ont pris soin de mes centaines de petits en les analysant sous toutes les coutures et avec qui j'ai pu discuter des modalités de garde. Pierre Frugier : à force de tout modéliser, tu as malheureusement oublié de prendre en compte dans le code le fait que tu n'as plus les genoux d'il y a vingt ans ! Tu restes un bon vivant que je suis content d'avoir côtoyé et balayé à Pocket Soccer. Le cultivé Yves Minet qui résiste difficilement au péché de la gourmandise et dont ses performances de chanteur auront marqué mon passage au LCLT. Frédéric Bouyer pour nos discussions constructives sur les analyses et les incertitudes. La toulousaine Diane Rebiscoul toujours enthousiaste et dynamique ! Merci pour tes conseils et ta bonne humeur. Céline Marcou dont la collection de boucles d'oreilles impressionnante mériterait d'organiser un memory géant au LCLT! C'est un plaisir de te croiser au labo. Chantal Sanchez (Vu !) pour avoir fait avancer les divers projets grâce à son soutien technique, son écoute et sa disponibilité. Nadine Daini Staub, Anne-Sophie Guerin et Valérie Sivera pour le soutien administratif, les missions et les notes techniques. J'ai également une pensée pour les « plus ou moins » jeunes rencontrés au labo (cherchez l'intrus !) : Boris et son planeur, Estelle M. dont nos voitures étaient sœurs (je rappelle le score : Panda 0/Sanglier 0…), « Rebai Medhi » j'écoute, Ibrahim qui a découvert Nougaro, //Benjamin le suédois, Virginie la Frémy «ssante » informaticienne, Elodie N. de Cognac…, Hélène la jeune mariée, Maxime l'auvergnat aux sandwichs « nutritifs », Jessica et ses gentilles attentions, Julie et Joris mes co-bureau/co-téléphone fumeurs, l'alternante Isabelle et enfin Mathias que je remercie pour son travail de stage appliqué et avec qui j'ai partagé une expérience professionnelle enrichissante.

Il y a les collègues et amis avec qui je partage de nombreux souvenirs accumulés en 3 ans : Prune, Emilie, JB, Adrien le catalan, Thomas P., Angélique « le moustique », les 4 G du jeudi (Guillaume le chanteur, Sélimou, Amaury et Jérémy mon co-tp de toujours), Moy, les aventuriers de Cherbourg et son eldorado, Jérémy (et son pote Marc de la soirée poker), Seif, Antoine, Marie J., Elodie R., Guillaume P., Ana, Olivia, Delphine, Arnaud, Séverine, Estelle G. (au plaisir d'une prochaine formation !) et bien d'autres… Les footeux du jeudi dont Pascal, Tic et tac, Pierre I., Kamal… Les 2010 à qui je pense très souvent et pour qui mon affection restera ROUGE intense toute ma vie !

Je souhaite transmettre un message particulier à Sara (l'amatrice de thé), Vanessa (Miss Tormos), Emilien (Benny mimil), Abde (notre papi favori), Quentin (mon unique co-bureau préféré) et Mathieu (mon véritable co-bureau préféré). Je vous ai déjà exprimé mes ressentis à travers les chansons que j'ai composées pour vos départs respectifs du labo (sauf pour Vanessa comme elle revient tout le temps !), je peux difficilement m'étendre plus ici… Alors en quelques mots : Je suis très content de vous avoir rencontrés et chacun à votre manière, vous avez pris une place importante dans ma vie ces trois dernières années. Alors merci, merci pour votre disponibilité, votre bonne humeur, votre écoute, votre confiance, votre amitié… et ce sera toujours un plaisir de passer du temps ensemble.

Evidemment, je remercie avec beaucoup d'émotions ma famille qui a toujours veillé sur moi, soutenu et fait confiance. A mes parents qui ont, qui sont et qui seront toujours là pour moi, vous êtes formidables et même si je ne le montre pas toujours, je suis conscient de la chance que j'ai de vous avoir et je suis très heureux d'être votre fils. Papa, Maman, mon choupi d'amour, mon frère préféré, ma famille tarnaise, ma famille normande, je vous aime…

Enfin, mes plus tendres pensées vont pour mon rayon de soleil colombien qui éclaire ma vie avec un grand bonheur partagé. Ma chère Luz, je t'embrasse très fort barbichettement !

Pour terminer mes remerciements, je me suis dit que comme souvent avec les thèses, la majorité des personnes ouvrant mon manuscrit s'arrêteront suite à la lecture de ces quelques mots plutôt que de lire les 95454 mots du manuscrit (soit après les avoir tous comptés : 482539 caractères hors espaces !!!). Alors, à la manière de « dessiné c'est gagné », je laisse mon dessin préféré pour que les lecteurs de remerciements puissent se divertir en essayant de reconnaître à quoi il correspond ! En sachant que la réponse se trouve dans le cœur du manuscrit bien sûr mais je ne vous donne pas la page bien évidemment !

Pour les amateurs de sciences intéressés par le contenu de mes travaux de recherche, je vous présente mon manuscrit de thèse qui suit tel le personnage représenté dans le dessin expose le nouveau-né à la communauté !

Table des matières :

INTRODUCTION : 31

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART 34

I.1 LES REGIMES D'ALTERATION DES VERRES EN MILIEU AQUEUX 34

I.1.1 REGIME INITIAL D'ALTERATION 35

I.1.2 REGIME DE CHUTE DE VITESSE 36

I.1.3 REGIME RESIDUEL D'ALTERATION 37

I.1.4 REPRISE D'ALTERATION 38

I.1.5 BILAN SUR LES REGIMES D'ALTERATION DES VERRES EN MILIEU AQUEUX 39

I.2 PRECIPITATION DES PHASES SECONDAIRES ET ALTERATION DES VERRES 40

I.2.1 LA STRUCTURE ET LA CLASSIFICATION DES PHYLLOSILICATES 40

I.2.2 LA FORMATION DES PHYLLOSILICATES AU COURS DE L'ALTERATION 42

I.2.3 BILAN SUR LA PRECIPITATION DES PHASES SECONDAIRES ET L'ALTERATION DES VERRES 44

I-3 LES EFFETS DE LA COMPOSITION DU VERRE SUR LA VITESSE RESIDUELLE D'ALTERATION EN MILIEU AQUEUX 45

I.3.1 LES DIFFERENTS TYPES DE VERRES NUCLEAIRES 45

I.3.1.1 Le domaine des verres R7T7 et le verre SON68 45

I.3.1.2 Le domaine des verres AVM 47

I.3.1.3 Les autres verres nucléaires 47

I.3.2 L'INFLUENCE DES ELEMENTS SUR LE PH, LE GEL ET LES PHASES SECONDAIRES 48

I.3.3 BILAN SUR LES EFFETS DE LA COMPOSITION DU VERRE SUR LA VITESSE RESIDUELLE D'ALTERATION EN MILIEU AQUEUX 49

I-4 UTILISATION DES PLANS D'EXPERIENCE DANS LA COMPREHENSION DE L'ALTERATION DES VERRES 50

I.4.1 HISTORIQUE DU DEVELOPPEMENT DES PLANS D'EXPERIENCE 50

I.4.2 PRINCIPES DE BASE DES PLANS D'EXPERIENCE 51

I.4.3 LES PRECEDENTS PLANS D'EXPERIENCE SUR LES EFFETS DE COMPOSITIONS DES VERRES NUCLEAIRES 54

I.4.3.1 Présentation du plan d'expérience R7T7 de 1999 54

I.4.3.2 Le plan d'expérience sur les verres AVM 57

I.4.3.3 Le traitement statistique des résultats d'altération des verres de West-Valley 59

I.4.4 BILAN SUR L'UTILISATION DES PLANS D'EXPERIENCE DANS LA COMPREHENSION DE L'ALTERATION DES VERRES 60

I.5 LOIS CINETIQUES ET MODELISATION DE L'ALTERATION DES VERRES 61

I.5.1 LES PREMIERS MODELES DE L'ALTERATION DES VERRES 61

I.5.2 LES MODELES PLUS RECENTS AVEC UNE BARRIERE DIFFUSIVE 63

I.5.3 BILAN SUR LES LOIS CINETIQUES ET LA MODELISATION DE L'ALTERATION DES VERRES 65

I.6 BILAN DU CHAPITRE ETAT DE L'ART 66

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES 67

II.1 ELABORATION DES VERRES ET PREPARATION DES ECHANTILLONS 67

II.1.1 ELABORATION DES VERRES 67

II.1.2 PREPARATION DES ECHANTILLONS DE VERRE POUR L'ALTERATION 69

II.2 EXPERIENCES D'ALTERATION DES VERRES 71

II.2.1 PRINCIPE DES EXPERIENCES DE LIXIVIATION 71

II.2.2 DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX 71

II.2.3 NATURE DES SOLUTIONS D'ALTERATION 72

II.2.4 CONDITIONS DE RENOUVELLEMENT DE LA SOLUTION 73

II.2.5 PERTURBATIONS EN COURS D'EXPERIENCE 74

II.2.6 PRELEVEMENTS ET ANALYSES 75

II.3 TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS 76

II.3.1 TECHNIQUE DE CARACTERISATION DU SOLIDE 76

II.3.1.1 Spectrométrie fluorescence X 76

II.3.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) 76

II.3.1.3 Microscopie électronique à transmission (MET) 77

II.3.1.4 TOF-SIMS 78

II.3.1.5 Diffraction des rayons X (DRX) 80

II.3.2 TECHNIQUE D'ANALYSES DES SOLUTIONS D'ALTERATION 81

II.3.2.1 ICP-AES 81

II.3.2.2 Chromatographie ionique 82

II.3.2.3 Spectrophotométrie UV-visible 82

II.3.3 TRAITEMENT DES RESULTATS D'ANALYSES DE SOLUTION 83

II.3.3.1 Formules et expressions des résultats 83

II.3.3.2 Incertitudes 85

II.4 PLAN D'EXPERIENCE : FORMULATION DES VERRES ET TRAITEMENT STATISTIQUE 87

II.4.1 FORMULATION DES COMPOSITIONS DES VERRES 87

II.4.2 TRAITEMENT STATISTIQUE DES DONNEES EXPERIMENTALES 90

II.4.2.1 Principe de la régression linéaire multivariée 90

II.4.2.2 Utilisation du logiciel JMP 95

II.4.2.3 L'unité des compositions utilisée pour le traitement statistique des données 96

II.5 MODELISATION DES EXPERIENCES 97

II.5.1 LE TRAITEMENT DES DONNEES AVEC JCHESS 97

II.5.2 LE MODELE GRAAL 98

II.6 BILAN DU CHAPITRE MATERIELS ET METHODES 101

CHAPITRE III : NOUVEAU PLAN D'EXPERIENCE SUR LES VERRES DE TYPE R7T7 102

III.1 CONCEPTION DU PLAN D'EXPERIENCE 102

III.1.1 CONDITIONS DU PLAN D'EXPERIENCE 102

III.1.1.1 Choix des variables et constantes du plan d'expérience 103

III.1.1.2 Choix des gammes de variation des variables et des valeurs des constantes 105

III.1.1.3 Choix des contraintes relationnelles 107

III.1.2 OBTENTION DES COMPOSITIONS DU PLAN D'EXPERIENCE 108

III.1.3 VERIFICATION DE LA QUALITE DES VERRES ELABORES 111

III.1.4 CONDITIONS DES EXPERIENCES D'ALTERATION 114

III.1.5 VERRES EXTERNES POUR TESTER LES MODELES STATISTIQUES ISSUS DU PLAN D'EXPERIENCE 116

III.1.6 BILAN SUR LA CONCEPTION DU PLAN D'EXPERIENCE 117

III.2 RESULTATS ET TRAITEMENTS STATISTIQUES DES NL(B) 118

III.2.1 EVOLUTION DES NL(B) JUSQU'A 553 JOURS D'ALTERATION 118

III.2.2 LES TRAITEMENTS STATISTIQUES DES NL(B) A 553 JOURS 119

III.2.2.1 Développement d'un modèle statistique 119

III.2.2.2 Validation du modèle statistique 121

III.2.2.3 Les effets de composition sur les NL(B) 128

III.2.3 BILAN SUR LES RESULTATS ET TRAITEMENTS STATISTIQUES DES NL(B) 130

III.3 RESULTATS ET TRAITEMENTS STATISTIQUES DES VITESSES D'ALTERATION ENTRE 357 ET 553 JOURS 131

III.3.1 RESULTATS DES VITESSES ENTRE 357 ET 553 JOURS 131

III.3.2 LES TRAITEMENTS STATISTIQUES DES VITESSES D'ALTERATION ENTRE 357 ET 553 JOURS 132

III.3.2.1 Développement d'un modèle statistique 132

III.3.2.2 Validation du modèle statistique 134

III.3.2.3 Les effets de compositions sur les vitesses résiduelles 139

III.3.3 BILAN SUR LES RESULTATS ET TRAITEMENTS STATISTIQUES DES VITESSES D'ALTERATION ENTRE 357 ET 553 JOURS 141

III.4 RESULTATS ET TRAITEMENTS STATISTIQUES DES PH 143

III.4.1 EVOLUTION DES PH JUSQU'A 553 JOURS D'ALTERATION 143

III.4.2 LES TRAITEMENTS STATISTIQUES DES PH A 553 JOURS 146

III.4.2.1 Développement d'un modèle statistique 146

III.4.2.2 Validation du modèle statistique 148

III.4.2.3 Les effets de composition sur le pH 151

III.4.3 BILAN SUR LES RESULTATS ET TRAITEMENTS STATISTIQUES DES PH 153

III.5 LE COMPORTEMENT DES ELEMENTS ANALYSES AUTRES QUE LE BORE 155

III.5.1 LE SODIUM 155

III.5.2 LE LITHIUM 157

III.5.3 LE MOLYBDENE 160

III.5.4 LE SILICIUM 163

III.5.5 LE CALCIUM 165

III.5.6 LE PHOSPHORE 168

III.5.7 L'ALUMINIUM 171

III.5.8 LE CHROME 172

III.5.9 LES AUTRES ELEMENTS 174

III.5.10 BILAN SUR LE COMPORTEMENT DES ELEMENTS ANALYSES AUTRES QUE LE BORE 175

III.6 RESULTATS DES CARACTERISATIONS DU SOLIDE 177

III.6.1 LES RESULTATS DES CARACTERISATIONS PAR MET 177

III.6.2 LES RESULTATS DES ANALYSES TOF-SIMS 181

III.6.3 LES RESULTATS DES OBSERVATIONS PAR MEB 185

III.6.4 BILAN SUR LES RESULTATS DES CARACTERISATIONS DU SOLIDE 190

III.7 BILAN DU CHAPITRE SUR LE PLAN D'EXPERIENCE DES VERRES TYPE R7T7 191

CHAPITRE IV : EFFETS DU MILIEU ENVIRONNANT CONTENANT DU MAGNESIUM SUR L'ALTERATION DU VERRE 193

IV.1 EXPERIENCES D'ALTERATION EN EAU DU COX 193

IV.1.1 CONDITIONS EXPERIMENTALES 193

IV.1.2 LES ANALYSES DE SOLUTION DES EXPERIENCES EN EAU DU COX 194

IV.1.2.1 Consommation mensuelle de Mg et Ca 194

IV.1.2.2 Les évolutions de pH 197

IV.1.2.3 Les évolutions des NL(B) 198

IV.1.2.4 Les vitesses entre 357 et 553 jours 199

IV.1.2.5 Les comportements des autres éléments 200

IV.1.3 LES CARACTERISATIONS DU SOLIDE POUR LES EXPERIENCES EN EAU DU COX 205

IV.1.4 BILAN SUR LES EXPERIENCES D'ALTERATION EN EAU DU COX 210

IV.2 SUIVI CINETIQUE DE L'IMPACT DE LA PRECIPITATION D'UNE PHASE MAGNESIENNE SUR L'ALTERATION DU VERRE 211

IV.2.1 CONDITIONS EXPERIMENTALES 211

IV.2.2 RESULTATS DES EXPERIENCES PRECIPITATION ET ALTERATION 214

IV.2.2.1 Nature de la phase formée 214

IV.2.2.2 Effet d'un ajout ponctuel de Mg à différentes concentrations 215

IV.2.2.3 Effets d'ajouts réguliers en Mg 217

IV.2.2.4 Ajout de Mg sans pré-altération 219

IV.2.2.5 Concentration seuil en magnésium 220

IV.2.2.6 Effet du pH 221

IV.2.2.7 Effet du taux de silicium 222

IV.2.2.8 Effet d'un autre rapport S/V 224

IV.2.2.9 Effet d'une plus longue pré-altération 225

IV.2.2.10 Effet d'un deuxième ajout de Mg 226

IV.2.2.11 Effet d'un ajout de Mg dans une solution d'altération sans verre 228

IV.2.3 DISCUSSION 229

IV.2.3.1 Précipitation de la phase magnésienne et altération du verre 229

IV.2.3.2 Bilans de matière 232

IV.2.4 BILAN SUR LE SUIVI CINETIQUE DE L'IMPACT DE LA PRECIPITATION D'UNE PHASE MAGNESIENNE SUR L'ALTERATION DU VERRE 234

IV. 3 BILAN SUR LES EFFETS DU MILIEU ENVIRONNANT CONTENANT DU MAGNESIUM SUR L'ALTERATION DU VERRE 235

CHAPITRE V : MODELISATION DES EXPERIENCES 236

V.1 MODELISATION DES TAUX DE CARBONATES AVEC JCHESS 236

V.1.1 MESURE DE LA QUANTITE DE CARBONATES EN SOLUTION 236

V.1.2 IDENTIFICATION DES PHASES CARBONATEES SUSCEPTIBLES DE SE FORMER AU COURS DES EXPERIENCES ETUDIEES 240

V.1.3 ESTIMATION DU DEBUT DU REGIME RESIDUEL 242

V.1.4 BILAN DE LA MODELISATION DES TAUX DE CARBONATES AVEC JCHESS 243

V.2 INTEGRATION DES RESULTATS DU PLAN D'EXPERIENCE DANS LE MODELE GRAAL .. 244

V.2.1 LES PARAMETRES D'ENTREE DU MODELE 244

V.2.2 MODELISATION PAR GRAAL DE L'ALTERATION DU VERRE SON68 (VERRE 30) 246

V.2.3 MODELISATION PAR GRAAL DES RESULTATS DU PLAN D'EXPERIENCE EN UTILISANT LE PARAMETRAGE DU VERRE SON68 (VERRE 30) 247

V.2.4 LA METHODOLOGIE UTILISEE POUR ESTIMER LES COEFFICIENTS DE DIFFUSION 249

V.2.5 LES RESULTATS DE LA MODELISATION GRAAL SUR LES COEFFICIENTS DE DIFFUSION 250

V.2.5.1 Traitements statistiques sur les coefficients de diffusion à travers l'IRP 252

V.2.5.2 Validation de l'approche statistique sur les coefficients de diffusion à travers l'IRP 255

V.2.5.3 Traitements statistiques sur les écarts entre courbes expérimentales et optimisées par GRAAL 262

V.2.6 BILAN SUR L'INTEGRATION DES RESULTATS DU PLAN D'EXPERIENCE DANS LE MODELE GRAAL 266

V.3 MODELISATION PRELIMINAIRE DES EXPERIENCES SUR L'IMPACT DE LA PRECIPITATION DE PHASES SECONDAIRES MAGNESIENNES SUR L'ALTERATION DU VERRE 267

V.3.1 CALCUL PRELIMINAIRE SANS INTRODUCTION DE MG AU COURS DE L'ESSAI 267

V.3.2 CALCUL AVEC INTRODUCTION DE MG A 29 JOURS ET PRECIPITATION AUTORISEE D'UNE PHASE SILICATEE MAGNESIENNE 268

V.3.3 CALCULS AVEC MODIFICATION DE LA VITESSE DE PRECIPITATION DE LA PHASE SILICATEE MAGNESIENNE 270

V.3.4 CALCULS EN FAISANT VARIER LA QUANTITE DE MG INTRODUITE 272

V.3.5 CALCULS AVEC UNE AUTRE STŒCHIOMETRIE DE LA PHASE SILICATEE MAGNESIENNE 273

V.3.6 BILAN SUR LA MODELISATION PRELIMINAIRE DES EXPERIENCES SUR L'IMPACT DE LA PRECIPITATION DE PHASES SECONDAIRES MAGNESIENNES SUR L'ALTERATION DU VERRE 274

V.4 BILAN SUR LA MODELISATION DU PLAN D'EXPERIENCE 275

CONCLUSION ET PERSPECTIVES 277

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES : 285

ANNEXES : 293

Liste des figures :

Figure 1 : Evolution au cours du temps de la radiotoxicité des combustibles usés sans traitement et de celle des colis de verre R7T7 comparées à la radiotoxicité de l'uranium naturel 32

Figure 2 : Phénoménologie générale de l'altération d'un verre en milieu aqueux 34

Figure 3 : Evolution des vitesses initiales de dissolution du verre R7T7 (calculées à partir de Si, B ou Na) à 50°C et 90°C en fonction du pH [1] (n : constante de dépendance de la vitesse au pH) 36

Figure 4 : Exemples d'évolution de l'activité de H_4SiO_4 en fonction du temps (à gauche) et d'évolution de la vitesse d'altération en fonction de l'activité de H_4SiO_4 (à droite) [19] 37

Figure 5 : Unités tétraédriques de la structure d'un phyllosilicate [25] 40

Figure 6 : Unités octaédriques de la structure d'un phyllosilicate [25] 41

Figure 7 : Schémas des différentes structures des phyllosilicates [25] 41

Figure 8 : Image MEB (a) [30] et MET (b) [13] de phyllosilicates et diffractogramme DRX d'une smectite (c) [31]. 43

Figure 9 : Schéma représentant les étapes de constructions d'un plan d'expérience 53

Figure 10 : Variables et leurs domaines de variation, constantes et contraintes relationnelles du plan d'expérience R7T7 de 1999 54

Figure 11 : Effet des composants sur la vitesse résiduelle d'altération à 50°C issus du plan R7T7 de 1999. En abscisse, la teneur du composant varie entre sa borne basse et sa borne haute autour de son centre de gravité (les teneurs des autres constituants étant égales à celles de leur centre de gravité)[1] 57

Figure 12 : Représentation graphique du modèle GM2001 établi par Grambow et Müller [85] 64

Figure 13 : Schéma représentant l'élaboration des verres : pesées (étape1) et traitement thermique (étape 2) 67

Figure 14 : Traitement thermique utilisé pour élaborer les verres en four à moufle 69

Figure 15 : Schéma d'un réacteur correspondant à l'expérience d'altération 72

Figure 16 : Schéma montrant les interactions entre un faisceau d'électrons incident et l'échantillon analysé 77

Figure 17 : Schéma présentant le principe du SIMS avec l'impact d'un ion primaire, la cascade de collision et les ions secondaires émis 79

Figure 18 : Exemple de points candidats pour un système à 3 composants 88

Figure 19 : Exemple de modification du domaine par des relations de contrainte pour un système à 3 composants 88

Figure 20 : Schéma présentant le principe de la méthode d'analyse par régression linéaire 91

Figure 21 : Schéma représentant les mécanismes d'altération du verre pris en compte dans le modèle GRAAL 99

Figure 22 : Evolution du déterminant de la matrice des moments puissance (1/nombre de variables) en fonction du nombre de verres 109

Figure 23 : Schéma représentant le verre de composition prévue initialement et le verre élaboré sans platinoïde finalement utilisé pour le plan d'expérience 111

Figure 24 : Evolution des NL(B) en fonction du temps pour les 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7 118

Figure 25 : Valeurs des NL(B) à 553 jours pour les 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7 (barres d'erreur à +ou- 15%) 119

Figure 26 : Valeurs des NL(B) prédites et expérimentales pour les 27 verres de construction du modèle massique à 6 termes croisés (incertitudes : 15% pour les valeurs expérimentales et intervalles de confiance à 95% de la moyenne pour les valeurs prédites) 120

Figure 27 : (a) Comparaison des NL(B) à 553 jours expérimentaux et prédits par le modèle massique à 6 termes croisés pour les verres 30, 31 et 32. (b) Valeurs prédites et expérimentales pour les mêmes verres que (a) ajoutés aux verres de construction. 121

Figure 28 : (a) Comparaison des NL(B) à 550 jours expérimentaux et prédits par le modèle massique à 6 termes croisés pour la série des verres de a à d. (b) Valeurs prédites et expérimentales pour les mêmes verres que (a) ajoutés aux verres de construction. 122

Figure 29 : (a) Comparaison des NL(B) expérimentaux (364 jours à environ 60 cm^{-1}) et prédits (553 jours à 200 cm^{-1}) par le modèle massique à 6 termes croisés pour les verres du plan R7T7 de 1999 avec 0,05% de Cr_2O_3. (b) Valeurs prédites et expérimentales pour les mêmes verres que (a) ajoutés aux verres de construction. 123

Figure 30 : (a) Comparaison des NL(B) expérimentaux (364 jours à environ 60 cm^{-1}) et prédits (553 jours à 200 cm^{-1}) par le modèle massique à 6 termes croisés pour les verres du plan R7T7 de 1999 avec 0,74% de Cr_2O_3. (b) Valeurs prédites et expérimentales pour les mêmes verres que (a) ajoutés aux verres de construction. 123

Figure 31 : (a) Comparaison des NL(B) (g/m²) expérimentaux (1468 jours à environ 60 cm^{-1}) et prédits (553 jours à 200 cm^{-1}) par le modèle massique à 6 termes croisés pour les verres du plan R7T7 de 1999 avec 0,05% de Cr_2O_3. (b) Valeurs prédites et expérimentales pour les mêmes verres que (a) ajoutés aux verres de construction. 124

Figure 32 : (a) Comparaison des NL(B) expérimentaux (1468 jours à environ 60 cm^{-1}) et prédits (553 jours à 200 cm^{-1}) par le modèle massique à 6 termes croisés pour les verres du plan R7T7 de 1999 avec 0,74% de Cr_2O_3. (b) Valeurs prédites et expérimentales pour les mêmes verres que (a) ajoutés aux verres de construction. 124

Figure 33 : Comparaison des NL(B) expérimentaux (364, 733 et 1468 jours à environ 60cm^{-1}) et prédits (553 jours à 200cm^{-1}) par le modèle massique à 6 termes croisés pour les verres du plan R7T7 de 1999 (0,05% de Cr_2O_3 à gauche et 0,74% de Cr_2O_3 à droite) 124

Figure 34 : Comparaison des NL(B) expérimentaux (à 588 et 644 jours selon les verres pour un rapport S/V de 180 cm^{-1}) et prédits (à 553 jours à 200 cm^{-1}) par le modèle massique à 6 termes croisés pour la série des verres de e à p 126

Figure 35 : Comparaison des NL(B) expérimentaux (à 909 et 965 jours selon les verres pour un rapport S/V de 180 cm^{-1}) et prédits (à 553 jours à 200 cm^{-1}) par le modèle massique à 6 termes croisés pour la série des verres de e à p 127

Figure 36 : Représentation graphique des effets de composition autour de la moyenne des 27 verres de construction pour le modèle massique NL(B) à 6 termes croisés 128

Figure 37 : Valeurs des V_r entre 357 et 553 jours pour les 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7 (barres d'erreur = intervalles de confiance à 95%) 131

Figure 38 : Valeurs des Vr prédites et expérimentales pour les 27 verres de construction du modèle massique à 6 termes croisés (incertitudes : intervalles de confiance à 95% calculés avec lumière pour les valeurs expérimentales et intervalles de confiance à 95% de la moyenne pour les valeurs prédites) 133

Figure 39 : (a) Comparaison des Vr entre 357 et 553 jours expérimentales et prédites par le modèle massique à 6 termes croisés pour les verres 30, 31 et 32 (b) Valeurs prédites et expérimentales pour les mêmes verres que (a) ajoutés aux verres de construction. 134

Figure 40 : (a) Comparaison des vitesses expérimentales et prédites par le modèle massique à 6 termes croisés pour la série des verres de a à d (b) Valeurs prédites et expérimentales pour les mêmes verres que (a) ajoutés aux verres de construction. 135

Figure 41 : (a) Comparaison des Vr (g/m²/j) expérimentales (364-1468 jours à environ 60 cm^{-1}) et prédites (357-553 jours à 200 cm^{-1}) par le modèle massique à 6 termes croisés pour les verres du

plan R7T7 de 1999 avec 0,05% de Cr_2O_3. (b) Valeurs prédites et expérimentales pour les mêmes verres que (a) ajoutés aux verres de construction. 135

Figure 42 : (a) Comparaison des Vr (g/m²/j) expérimentales (364-1468 jours à environ 60 cm^{-1}) et prédites (357-553 jours à 200 cm^{-1}) par le modèle massique à 6 termes croisés pour les verres du plan R7T7 de 1999 avec 0,74% de Cr_2O_3. (b) Valeurs prédites et expérimentales pour les mêmes verres que (a) ajoutés aux verres de construction. 136

Figure 43 : (a) Comparaison des Vr (g/m²/j) expérimentales (56-364 jours à environ 60 cm^{-1}) et prédites (357-553 jours à 200 cm^{-1}) par le modèle massique à 6 termes croisés pour les verres du plan R7T7 de 1999 avec 0,05% de Cr_2O_3. (b) Valeurs prédites et expérimentales pour les mêmes verres que (a) ajoutés aux verres de construction. 136

Figure 44 : (a) Comparaison des Vr (g/m²/j) expérimentales (56-364 jours à environ 60 cm^{-1}) et prédites (357-553 jours à 200 cm^{-1}) par le modèle massique à 6 termes croisés pour les verres du plan R7T7 de 1999 avec 0,74% de Cr_2O_3. (b) Valeurs prédites et expérimentales pour les mêmes verres que (a) ajoutés aux verres de construction. 136

Figure 45 : Comparaison des Vr expérimentales (entre 56 et 364 jours et entre 364 et 1468 jours à environ 60 cm^{-1}) et prédites (entre 357 et 553 jours à 200 cm^{-1}) par le modèle massique à 6 termes croisés pour les verres du plan R7T7 de 1999 (0,05% de Cr_2O_3 à gauche et 0,74% de Cr_2O_3 à droite) 137

Figure 46 : Comparaison des vitesses expérimentales (sur 6 points entre 364 et 644 jours pour les verres de e à l et sur 5 points entre 364 et 588 jours pour les verres de m à p à 180 cm^{-1}) et prédites (entre 357 et 553 jours à 200 cm^{-1}) par le modèle massique à 6 termes croisés pour la série des verres de e à p 138

Figure 47 : Comparaison des Vr expérimentales (entre 308 et 532 jours et entre 364 et 588 jours à 180 cm^{-1}) et prédites (entre 357 et 553 jours à 200 cm^{-1}) par le modèle massique à 6 termes croisés pour les verres de m à p 139

Figure 48 : Représentation graphique des effets de composition autour de la moyenne des 27 verres de construction pour le modèle massique Vr entre 357 et 553 jours à 6 termes croisés 139

Figure 49 : Evolution des pH en fonction du temps pour les 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7 143

Figure 50 : Evolution des vitesses de carbonatation entre 21 et 189 jours en fonction de la perte de masse par évaporation mensuelle pour quelques verres du plan 144

Figure 51 : Valeurs des pH à 553 jours pour les 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7 (barres d'erreur à +ou- 0,1) 146

Figure 52 : Valeurs des pH prédits et expérimentaux pour les 27 verres de construction du modèle massique à 5 termes croisés (incertitudes : 0,1 unité pH pour les valeurs expérimentales et intervalles de confiance à 95% de la moyenne pour les valeurs prédites)..... 147

Figure 53 : (a) Comparaison des pH à 553 jours expérimentaux et prédits par le modèle massique à 5 termes croisés pour les verres 30, 31 et 32 (b) Valeurs prédites et expérimentales pour les mêmes verres que (a) ajoutés aux verres de construction. 148

Figure 54 : (a) Comparaison des pH expérimentaux et prédits par le modèle massique à 5 termes croisés pour la série des verres de a à d (b) Valeurs prédites et expérimentales pour les mêmes verres que (a) ajoutés aux verres de construction. 149

Figure 55 : (a) Comparaison des pH expérimentaux (à 1468 jours) et prédits (à 553 jours) par le modèle massique à 5 termes croisés pour les verres du plan R7T7 de 1999 (b) Valeurs prédites et expérimentales pour les mêmes verres que (a) ajoutés aux verres de construction. 149

Figure 56 : (a) Comparaison des pH expérimentaux (à 1468 jours) et prédits (à 553 jours) par le modèle massique à 5 termes croisés pour les verres du plan R7T7 de 1999 avec un décalage inférieur des prédictions de 0,7 unité pH (b) Valeurs prédites et expérimentales pour les mêmes verres que (a) ajoutés aux verres de construction. 150

Figure 57 : Comparaison des pH expérimentaux (à 1468 jours à environ 60 cm^{-1}) et prédits (plus un décalage inférieur de 0,7 unité pH) (à 553 jours à 200 cm^{-1}) par le modèle massique à 5 termes croisés pour les verres du plan R7T7 de 1999 (0,05% de Cr_2O_3 à gauche et 0,74% de Cr_2O_3 à droite) 150

Figure 58 : Comparaison des pH expérimentaux à 644 jours (verres de e à j, 180 cm^{-1}) et 588 jours (verres de k à p, 180 cm^{-1}) et prédits à 553 jours (200 cm^{-1}) par le modèle massique à 5 termes croisés pour la série des verres de e à p 151

Figure 59 : Représentation graphique des effets de composition autour de la moyenne des 27 verres de construction pour le modèle massique pH à 553 jours à 5 termes croisés..... 152

Figure 60 : Evolution des [Na] en fonction du temps pour les 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7 (Les verres en rouge ont les teneurs en Na les plus élevées, en vert les plus faibles et en bleu les intermédiaires.) 155

Figure 61 : Evolution des NL(Na) en fonction des NL(B) et rapport NL(Na)/NL(B) à 553 jours pour les 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7 156

Figure 62 : [Na] en fonction du pH pour chaque prélèvement des 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7..... 156

Figure 63 : Evolution des [Li] en fonction du temps et rapport NL(Li)/NL(B) à 553 jours pour les 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7 157

Figure 64 : Deux exemples d'évolution des NL où NL(Li) est supérieure à NL(B) 158

Figure 65 : Evolution des NL(Li) en fonction des NL(B) et tableau indiquant les [Na] à 553 jours pour chaque verre classé selon les rapports NL(Li)/NL(B) 159

Figure 66 : Evolution des [Mo] en fonction du temps pour les 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7 (Les verres en rouge ont les teneurs en Mo les plus élevées, en vert les plus faibles et en bleu les intermédiaires.) 160

Figure 67 : Evolution des NL(Mo) en fonction des NL(B) et rapport NL(Mo)/NL(B) à 553 jours pour les 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7 (Les verres en rouge ont les teneurs en Mo les plus élevées, en vert les plus faibles et en bleu les intermédiaires.) 161

Figure 68 : Concentrations en Mo en fonction du pH pour chaque prélèvement des 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7 162

Figure 69 : Evolution des concentrations en Si en fonction du temps et rapport NL(Si)/NL(B) pour les 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7 164

Figure 70 : Concentrations en Si en fonction du pH pour chaque prélèvement des 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7 164

Figure 71 : Evolution des concentrations Ca en fonction du temps pour les 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7 (à partir de 150 jours à gauche et entre 0 et 220 jours à droite) 166

Figure 72 : Concentrations Ca en fonction du pH pour chaque prélèvement des 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7 166

Figure 73 : Evolution des NL(Ca) en fonction des NL(B), rapport NL(Ca)/NL(B) à 553 jours et pente moyenne NL(Ca)=f(NL(B)) pour les 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7 167

Figure 74 : Evolution des [P] en fonction du temps et rapport NL(P)/NL(B) à 553 jours pour les 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7 169

Figure 75 : Concentrations en P en fonction du pH pour chaque prélèvement des 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7 170

Figure 76 : Evolution des NL(P) en fonction des NL(B) pour les 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7 171

Figure 77 : Evolution des concentrations Al] en fonction du temps pour les 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7 (Les verres en rouge ont les teneurs en Al les plus élevées, en vert les plus faibles et en bleu les intermédiaires.) 172

Figure 78 : Evolution des [Cr] en fonction du temps pour les 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7 173

Figure 79 : Evolution des NL(Cr) en fonction des NL(B) et rapport NL(Cr)/NL(B) à 553 jours en pourcentage pour les 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7 173

Figure 80 : Images MET champ clair (a, b et c) et fond noir annulaire à grand angle (d) pour le verre 7 du plan d'expérience altéré en eau pure (face côté fond du réacteur) 178

Figure 81 : Images MET champ clair (a, b et c) et fond noir annulaire à grand angle (d) pour le verre 17 du plan d'expérience altéré en eau pure (face côté fond du réacteur) 179

Figure 82 : Images MET de grains du verre 17 altéré 19 mois en eau statique 180

Figure 83 : Profils TOF-SIMS renormé Zr hors phases secondaires et renormé verre sain du Zr (à gauche) et du B (à droite) pour les verres 7, 17, 25 et 30 (face côté fond du réacteur) 181

Figure 84 : Profils TOF-SIMS renormé Zr hors phases secondaires et renormé verre sain pour quelques éléments des verres 7, 17, 25 et 30 (face côté fond du réacteur) 183

Figure 85 : Profils TOF-SIMS renormé Zr hors phases secondaires et renormé verre sain pour P et quelques éléments des verres 7 et 17 (face côté fond du réacteur) 184

Figure 86 : Images MEB de grains de verre et photographie de l'expérience 7 altéré 16 mois en eau pure pseudo-renouvellée 186

Figure 87 : Images MEB de grains de verre et photographie de l'expérience 10 altéré 16 mois en eau pure pseudo-renouvellée 186

Figure 88 : Images MEB de grains de verre et photographie de l'expérience 15 altéré 16 mois en eau pure pseudo-renouvellée 187

Figure 89 : Images MEB de grains de verre et photographie de l'expérience 18 altéré 16 mois en eau pure pseudo-renouvellée 187

Figure 90 : Images MEB de grains de verre et photographie de l'expérience 20 altéré 16 mois en eau pure pseudo-renouvellée 187

Figure 91 : Images MEB de grains de verre et photographie de l'expérience 30 altéré 16 mois en eau pure pseudo-renouvellée 188

Figure 92 : Images MEB de sections polies de grains de verre issus du dessus de l'expérience 17 altéré 20 mois en eau pure pseudo-renouvellée 189

Figure 93 : Images MEB de sections polies de grains de verre issus du dessous de l'expérience 17 altéré 20 mois en eau pure pseudo-renouvellée 190

Figure 94 : Evolution en fonction du temps des [Mg] (à gauche) et [Ca] (à droite) prises avant les ajustements mensuels (barre d'erreur à 10%) 195

Figure 95 : Evolution entre 189 et 217 jours des [Mg] (à gauche) et [Ca] (à droite) pour les expériences en eau du COx (barre erreur à 10%) 196

Figure 96 : Evolution en fonction du temps des pH et valeurs à 553 jours pour les expériences en eau du COx et en eau pure (barre d'erreur à +ou- 0,1) 197

Figure 97 : Evolution entre 189 et 217 jours des pH pour les expériences en eau du COx (barre d'erreur à +ou- 0,1) 198

Figure 98 : Evolution en fonction du temps des NL(B) et valeurs à 553 jours pour les expériences en eau du COx et en eau pure (barre d'erreur à 15%) 199

Figure 99 : Evolution des [Na] en fonction du temps (à gauche) et du pH (à droite) pour les expériences en eau du COx et en eau pure (barre d'erreur à 5%) 200

Figure 100 : Evolution des NL(Na) en fonction des NL(B) et valeurs à 553 jours du rapport NL(Na)/NL(B) (en %) pour les expériences en eau du COx et en eau pure 201

Figure 101 : Evolution des [Li] en fonction du temps (à gauche), évolution des NL(Li) en fonction des NL(B) (au centre) et valeurs à 553 jours du rapport NL(Li)/NL(B) (en %) (à droite) pour les expériences en eau du COx et en eau pure (barre d'erreur à 5%) 201

Figure 102 : Evolution des [Mo] en fonction du temps (à gauche), évolution des NL(Mo) en fonction des NL(B) (au centre) et valeurs à 553 jours du rapport NL(Mo)/NL(B) (en %) (à droite) pour les expériences en eau du COx et en eau pure (barre erreur à 5%) 202

Figure 103 : Evolution des [Si] en fonction du temps (à gauche) et du pH (au centre) et valeurs à 553 jours du rapport NL(Si)/NL(B) (en %) (à droite) pour les expériences en eau du COx et en eau pure (barre d'erreur à 5%) 202

Figure 104 : Evolution des [P] en fonction du temps (en haut à gauche) et du pH (en haut à droite) et évolution de NL(P) en fonction des NL(B) (en bas) pour les expériences en eau du COx et en eau pure (barre d'erreur à 5%) 203

Figure 105 : Evolution des [Al] en fonction du temps pour les expériences en eau du COx et en eau pure (barre d'erreur à 5%) 204

Figure 106 : Evolution des [Cr] en fonction du temps (à gauche), évolution des NL(Cr) en fonction des NL(B) (au centre) et valeurs à 553 jours du rapport NL(Cr)/NL(B) (en %) (à droite) pour les expériences en eau du COx et en eau pure (barre d'erreur à 5%) 204

Figure 107 : Images MEB des grains de verre des expériences en eau du COx à 1 an d'altération (8-COx (a), 15-COx (b et c), 17-COx (d), 20-COx (e) et 30-COx (f)) 205

Figure 108 : Images MET champ clair d'un monolithe de l'expérience 17-COx 206

Figure 109 : Images MET champ clair (a, b et c) et fond noir annulaire à grand angle (d) d'un monolithe de l'expérience 30-COx 207

Figure 110 : Profils TOF-SIMS pour quelques éléments du verre 17 altéré en eau du COx (à gauche) et en eau pure (à droite) 207

Figure 111 : Profils TOF-SIMS pour quelques éléments du verre 30 altéré en eau du COx (à gauche) et en eau pure (à droite) 208

Figure 112 : Profils TOF-SIMS pour quelques éléments des phases secondaires du verre 17 (à gauche) et 30 (à droite) altéré en eau du COx 208

Figure 113 : Evolution des concentrations en B et Mg avant et après un ajout de Mg en solution à 29 jours. 214

Figure 114 : Image MEB et diffractogramme DRX de la phase formée surnageant en solution dans l'expérience à pH=10,5 215

Figure 115 : Evolution de [Mg] (a), [Mg]all (b), [B]all (c), pH (d), [Si] (e) et [Ca] (f) en fonction du temps pour les expériences sans et avec ajout de 50; 100 ou 200 mg.L^{-1} de Mg à 29 jours (barre d'erreur à 10% pour les concentrations et +ou- 0,1 pour le pH) 217

Figure 116 : Evolution de [Mg] (a), [Mg]all (b), [B]all (c), pH (d), [Si] (e), [Ca] (f) en fonction du temps pour les expériences sans et avec ajout de 100 mg.L^{-1} de Mg à 29 jours et avec des ajouts réguliers de 100 mg.L^{-1} à partir du 29ème jour (barre d'erreur = 5% pour les concentrations et +ou- 0,1 pour les pH) 218

Figure 117 : Evolution de [Mg] (a), [Mg]all (b), [B]all (c), pH (d), [Si] (e) and [Ca] (f) en fonction du temps pour les expériences sans et avec ajout de 100 mg.L^{-1} de Mg à 0 et 29 jours (barre d'erreur à 5% pour les concentrations et +ou- 0,1 pour les pH) 220

Figure 118 : Evolution de [Mg]all en fonction du temps pour les expériences sans ajout et avec ajouts réguliers de 1 mg.L^{-1} à partir du 29ème jour (barre d'erreur = 100% pour la référence sans ajout et +ou- 0,2 mg.L^{-1} pour l'expérience avec ajouts régulier de Mg) 221

Figure 119 : Evolution de [Mg] (a), [Mg]all (b), [B]all (c), pH (d), [Si] (e) and [Ca] (f) en fonction du temps pour les expériences dupliquées sans et avec ajout de 100 mg.L^{-1} à 29 jours avec un pH libre, pH=8 ou pH=10,5 (barre d'erreur à 5% pour les concentrations et 0,1 pour les pH)..... 222

Figure 120 : Evolution de [Mg] (a), [Mg]all (b), [B]all (c), pH (d), [Si] (e) and [Ca] (f) en fonction du temps pour les expériences sans et avec ajout de 100 mg.L^{-1} de Mg à 29 jours lorsque [Si] = 36 ; 100 ou 125 mg.L^{-1} (barre d'erreur à 10% pour les concentrations et +ou- 0,1 pour les pH)..... 223

Figure 121 : Evolution de [Mg] (a), [Mg]all (b), [B]all (c), pH (d), [Si] (e) and [Ca] (f) en fonction du temps pour les expériences sans et avec ajout de 100 mg.L^{-1} de Mg pour un rapport S/V de 200 et 400 cm^{-1} (barre d'erreur à 5% pour les concentrations et +ou- 0,1 pour les pH) 224

Figure 122 : Evolution de [Mg] (a), [Mg]all (b), [B]all (c), pH (d), [Si] (e) and [Ca] (f) en fonction du temps pour les expériences sans et avec ajout de 100 mg.L^{-1} de Mg à 29 jours et à 169 jours (barre d'erreur à 5% pour les concentrations et +ou- 0,1 pour les pH) 226

Figure 123 : Evolution de [Mg] (a), [Mg]all (b), [B]all (c), pH (d), [Si] (e) and [Ca] (f) en fonction du temps pour les expériences sans et avec ajout de 100 mg.L^{-1} de Mg à 29 jours et avec un second ajout de 100 mg.L^{-1} de Mg à 169 jours (barre d'erreur à 5% (Mg 100mg/L a suite) et 10% (Mg 100 mg/L a) pour les concentrations et +ou- 0,1 pour les pH) 227

Figure 124 : Evolution de [Mg] (a), [Mg]all (b), [B]all (c), pH (d), [Si] (e) and [Ca] (f) en fonction du temps pour les expériences sans et avec ajout de 100 mg.L^{-1} de Mg à 29 jours et Mg 100 mg/L sans verre et Mg 100 mg/L sans verre suite (barre d'erreur à 5% (Mg 100mg/L sans verre suite) et 10% (Mg 100 mg/L sans verre) pour les concentrations et +ou- 0,1 pour les pH) 228

Figure 125 : Evolution des pH expérimentaux et modélisés pour les solutions en équilibre avec une pCO_2 atmosphérique ou nulle pour 8 verres du plan (barre d'erreur sur les pH expérimentaux de +ou– 0,1) 238

Figure 126 : Evolution des concentrations en carbonates calculées par CHESS en fonction du temps pour 8 verres du plan d'expérience 239

Figure 127 : Evolution des indices de saturation de la calcite modélisés avec JCHESS pour 8 verres du plan d'expérience 241

Figure 128 : Evolution des activités de l'espèce H_4SiO_4 calculées via JCHESS et évolution des vitesses par rapport à l'activité de H_4SiO_4 pour les verres 6, 18 et 25 242

Figure 129 : Evolution pour le verre 30 des concentrations molaires en bore expérimentales corrigées en tenant compte des pertes de bore par prélèvement et modélisées par GRAAL avec un pH libre et un coefficient de diffusion de 3,8 10^{-11} $m^2.s^{-1}$ (a) et avec un pH libre, un coefficient de diffusion de 3,8 10^{-11} $m^2.s^{-1}$ et un décalage des concentrations de 3,5 mmol.L^{-1}(b). Evolution des concentrations molaires en silicium et des pH expérimentaux et modélisés par GRAAL avec un pH libre et un coefficient de diffusion de 3,8 10^{-11} $m^2.s^{-1}$ (c) 247

Figure 130 : Evolution des concentrations molaires en bore expérimentales et modélisées par GRAAL avec un coefficient de diffusion de 3,8 10^{-11} $m^2.s^{-1}$ et un pH libre (avec et sans décalage) pour le verre 1 248

Figure 131 : (a) Comparaison des vitesses entre 357 et 553 jours expérimentales et modélisées par GRAAL avec un coefficient de diffusion de 3,8 10^{-11} $m^2.s^{-1}$ et pH libre (b) Valeurs prédites et expérimentales pour les mêmes verres que (a) ajoutés aux verres de construction. 248

Figure 132 : Evolution pour le verre 1 des concentrations molaires en bore expérimentales corrigées en tenant compte des pertes de bore par prélèvement et modélisées par GRAAL avec un pH libre et un coefficient de diffusion de 3,8 10^{-11} $m^2.s^{-1}$ (a), un pH 9,3 et un coefficient de diffusion de 3,8 10^{-11} $m^2.s^{-1}$ (b), un pH 9,3 et un coefficient de diffusion de 9,0 10^{-11} $m^2.s^{-1}$ (c), un pH 9,3 et un coefficient de diffusion de 3,0 10^{-10} $m^2.s^{-1}$ (d) et un pH 9,3 et un coefficient de diffusion de 3,4 10^{-10} $m^2.s^{-1}$ (e)..... 251

Figure 133 : (a) Comparaison des vitesses entre 357 et 553 jours expérimentales et modélisées par GRAAL avec un coefficient de diffusion optimisé et un pH imposé (b) Valeurs prédites et expérimentales pour les mêmes verres que (a) ajoutés aux verres de construction. 252

Figure 134 : Représentation graphique des effets de composition autour de la moyenne des 27 verres de construction pour le modèle massique à 5 termes croisés sur les logarithmes décimaux des coefficients de diffusion optimisés par GRAAL 254

Figure 135 : (a) Comparaison des coefficients de diffusion ($m^2.s^{-1}$) optimisés avec GRAAL en fixant le pH expérimental et prédits statistiquement pour les verres 30, 31 et 32 (b) Valeurs prédites et expérimentales pour les mêmes verres que (a) ajoutés aux verres de construction. 256

Figure 136 : Evolution pour les verres 30, 31 et 32 des concentrations molaires en bore expérimentales corrigées en tenant compte des pertes de bore par prélèvement et modélisées par GRAAL avec différentes combinaisons entre pH et coefficients de diffusion prédits par les modèles statistiques..... 257

Figure 137 : Histogramme présentant les vitesses expérimentales, prédites statistiquement et modélisées par GRAAL (avec des barres d'erreur associées aux différentes conditions testées avec GRAAL) pour les verres 30, 31 et 32 258

Figure 138 : Evolution pour les verres 6 plan 1999, 7 plan 1999, 15 plan 1999, 16 plan 1999 et 18 plan 1999 des concentrations molaires en bore expérimentales corrigées en tenant compte des pertes de bore par prélèvement et modélisées par GRAAL avec des coefficients de diffusion prédits plus ses valeurs minimale et maximale avec le pH fixé 260

Figure 139 : Evolution pour les verres 1 plan 1999, 3 plan 1999, 14 plan 1999 et 17 plan 1999 des concentrations molaires en bore expérimentales corrigées en tenant compte des pertes de bore par prélèvement et modélisées par GRAAL avec des coefficients de diffusion prédits plus ses valeurs minimale et maximale avec le pH fixé 261

Figure 140 : Histogramme présentant les vitesses entre 364 et 1468 jours expérimentales, prédites statistiquement et modélisées par GRAAL (avec des barres d'erreur associées aux différentes

conditions testées avec GRAAL) pour quelques verres de l'ancien plan contenant 0,05% de Cr_2O_3 (a) et 0,74% de Cr_2O_3 (b) 262

Figure 141 : (a) Comparaison des décalages (mmol.L^{-1}) optimisés avec GRAAL en fixant le pH expérimental et prédits statistiquement pour les verres 30, 31 et 32 (b) Valeurs prédites et expérimentales pour les mêmes verres que (a) ajoutés aux verres de construction. 264

Figure 142 : Comparaison des concentrations molaires en B et Si (à gauche) et des pH (à droite) expérimentaux et modélisés par GRAAL pour l'expérience de référence sans magnésium ajouté ... 268

Figure 143 : Evolution des concentrations en Mg en solution représentant l'ajout de 100 mg.L^{-1} de Mg à 29 jours d'altération 269

Figure 144 : Comparaison des concentrations molaires en B et Si (a), en Mg (b) et des pH (c) expérimentaux et modélisés par GRAAL pour l'expérience avec ajout de 100 mg.L^{-1} de magnésium 270

Figure 145 : Comparaison des concentrations molaires en Mg expérimentales et modélisées par GRAAL pour l'expérience avec ajout de 100 mg.L^{-1} de magnésium 271

Figure 146 : Comparaison des concentrations molaires en B expérimentales et modélisées par GRAAL pour l'expérience avec ajout de 100 mg.L^{-1} de magnésium 272

Figure 147 : Evolution des concentrations molaires en B (a), en Si (b), en Mg (c) et des pH (d) modélisés par GRAAL avec des ajouts modélisés de 460 mg.L^{-1}, 920 mg.L^{-1} et 1380 mg.L^{-1} de $MgCl_2$ 273

Figure 148 : Evolution des concentrations molaires en B (a), en Si (b), en Mg (c) et des pH (d) modélisés par GRAAL avec les stœchiométries des phases « talc2 » et « talc3 » 274

Figure 149 : Evolution des pH en fonction du temps et tableau des pertes de masse par évaporation pour les expériences en eau pure statique et pseudo-renouvelée 298

Figure 150 : Evolution des NL(B) en fonction du temps pour les expériences en eau pure statique et pseudo-renouvelée 298

Figure 151 : Vitesses d'altération entre 357 et 553 jours pour les expériences en eau pure statique et pseudo-renouvelée 299

Figure 152 : Photographies des 5 expériences en eau pure statique à 16 mois d'altération 299

Figure 153 : Evolution des [Na], [Li], [Mo], [Si], [Ca], [P] et [Cr] en fonction du temps pour les expériences en eau pure statique et pseudo-renouvelée 300

Liste des tableaux :

Tableau 1 : Tableau classifiant les phyllosilicates selon l'AIPEA (Association internationale Pour l'Etude des Argiles)[27] 42

Tableau 2 : Quelques phyllosilicates observés lors de l'altération d'un verre et des exemples de formules chimiques associées 43

Tableau 3 : Domaine de composition en pourcentage massique d'oxyde des verres R7T7 (à gauche) et composition du verre SON68 (à droite) 46

Tableau 4 : Domaine de composition en pourcentage massique d'oxyde des verres AVM 47

Tableau 5 : Tableau représentant les influences sur le pH, le gel et les phases secondaires des principaux éléments d'un verre nucléaire 48

Tableau 6 : Tableau présentant les informations relatives aux expériences d'altération en régime résiduel des verres du plan R7T7 de 1999. 56

Tableau 7 : Variables et leurs domaines de variation, constantes et contraintes relationnelles du plan d'expérience AVM 58

Tableau 8 : Informations relatives aux expériences d'altération en régime résiduel des verres du plan AVM 58

Tableau 9 : Protocoles de préparation des échantillons de verre 70

Tableau 10 : Concentration massique en mg/L et pH de l'eau du COx synthétique utilisée à 50°C 73

Tableau 11 : Tableau représentant la nature et les arguments du choix des 12 variables. 104

Tableau 12 : Variables et des constantes du plan d'expérience R7T7 106

Tableau 13 : Contraintes relationnelles du nouveau plan d'expérience R7T7 108

Tableau 14 : Les 30 compositions théoriques initiales des verres avec les éléments regroupés par variable du nouveau plan d'expérience (en % massique d'oxydes) 110

Tableau 15 : Les 30 compositions théoriques renormées sans platinoïdes des verres élaborés avec les éléments regroupés par variable du nouveau plan d'expérience (en % massique d'oxydes) 113

Tableau 16 : Analyses semi-quantitatives par fluorescence X (plus analyse de B en ICP-AES et Li en absorption atomique) des 30 compositions des verres élaborés (en % massique d'oxydes) 114

Tableau 17 : Conditions expérimentales des expériences d'altération du plan d'expérience R7T7 ... 114

Tableau 18 : Différentes séries de verres externes avec les conditions qui les distinguent du plan d'expérience 116

Tableau 19 : Coefficients de l'équation prédictive du modèle massique à 6 termes croisés des NL(B) à 553 jours 119

Tableau 20 : Valeurs des NL(B) à 553 jours expérimentales et prédites des 27 verres de construction du modèle massique à 6 termes croisés et les incertitudes de prédiction à 95% 120

Tableau 21 : Les effets de composition sur les NL(B) à 553 jours autour de la moyenne des compositions des 27 verres de construction. Modèle en massique (à gauche) et en molaire (à droite) 129

Tableau 22 : Coefficients de l'équation prédictive du modèle massique à 6 termes croisés des Vr entre 357 et 553 jours à 50°C et un rapport S/V de 200 cm^{-1} 132

Tableau 23 : Valeurs des Vr entre 357 et 553 jours expérimentales et prédites des 27 verres de construction du modèle massique à 6 termes croisés et les intervalles de confiances de prédiction à 95% 133

Tableau 24 : Effets de composition sur les vitesses entre 357 et 553 jours autour de la moyenne des compositions des 27 verres de construction. Modèle en massique à gauche et en molaire à droite . 141

Tableau 25 : Coefficients de l'équation prédictive du modèle massique à 5 termes croisés des pH à 553 jours 146

Tableau 26 : Valeurs des pH à 553 jours expérimentales et prédites des 27 verres de construction du modèle massique à 5 termes croisés et les incertitudes de prédiction à 95% 147

Tableau 27 : Effets de composition sur les pH à 553 jours autour de la moyenne des compositions des 27 verres de construction. Modèle en massique à gauche et en molaire à droite 153

Tableau 28 : Effets de composition sur les rapports NL(Li)/NL(B) à 553 jours autour de la moyenne des compositions des 27 verres de construction. Modèle en massique à gauche et en molaire à droite 159

Tableau 29 : Effets de composition sur les rapports NL(Mo)/NL(B) à 553 jours autour de la moyenne des compositions des 27 verres de construction. Modèle en massique à gauche et en molaire à droite 163

Tableau 30 : Effets de composition sur les rapports NL(Si)/NL(B) à 553 jours autour de la moyenne des compositions des 27 verres de construction. Modèle en massique à gauche et en molaire à droite 165

Tableau 31 : Effets de composition sur les pentes NL(Ca)=f(NL(B)) autour de la moyenne des compositions des 27 verres de construction. Modèle en massique à gauche et en molaire à droite. 168

Tableau 32 : Effets de composition sur les rapports NL(Cr)/NL(B) à 553 jours autour de la moyenne des compositions des 27 verres de construction. Modèle en massique à gauche et en molaire à droite 174

Tableau 33 : Epaisseurs de la pellicule d'altération calculées via les images MET ou les NL(B) à 329 jours 178

Tableau 34 : Epaisseurs de la pellicule d'altération calculées via les images MET, les NL(B) à 329 jours et les profils TOF-SIMS (en bleu) 182

Tableau 35 : Conditions expérimentales des 5 expériences d'altération en eau du COx 193

Tableau 36 : Vitesses résiduelles entre 357 et 553 jours et leurs intervalles de confiance à 95% pour les 5 verres altérés en eau pure et en eau du COx..... 199

Tableau 37 : Tableau regroupant les épaisseurs de la pellicule d'altération calculées via les images MET, les NL(B) à 329 jours et les profils TOF-SIMS (en bleu) pour les verres 17 et 30 209

Tableau 38 : Composition en $\%_{massique}$ d'oxyde du verre 30 212

Tableau 39 : Tableau regroupant les conditions des expériences de suivi cinétique de l'impact de la précipitation sur l'altération du verre 213

Tableau 40 : Vitesses d'altération du verre pour les expériences sans et avec ajout de 50, 100 ou 200 $mg.L^{-1}$ de Mg à 29 jours..... 216

Tableau 41 : Vitesses d'altération du verre calculées via différents éléments pour l'expérience avec ajouts réguliers de 100 $mg.L^{-1}$ de Mg à partir du $29^{ème}$ jour 219

Tableau 42 : Rapports molaires Mg/Si de la phase secondaire calculés sur différentes périodes pour quelques expériences..... 233

Tableau 43 : Valeurs des coefficients de diffusion optimisés avec GRAAL avec leurs pH imposés associés et la différence entre l'expérience et les résultats GRAAL 250

Tableau 44 : Coefficients de l'équation prédictive du modèle massique à 5 termes croisés des coefficients de diffusion à travers l'IRP optimisés avec GRAAL à pH imposé 253

Tableau 45 : Valeurs des coefficients de diffusion à travers l'IRP expérimentaux (optimisés avec GRAAL en imposant le pH) et prédits pour les 27 verres de construction du modèle massique à 5 termes croisés et les incertitudes de prédiction à 95% 253

Tableau 46 : Tableaux résumant les effets de composition sur les coefficients de diffusion à travers l'IRP autour de la moyenne des compositions des 27 verres de construction. Modèle en compositions massiques à gauche et en compositions molaires à droite 255

Tableau 47 : Vitesses expérimentales et modélisées par GRAAL avec les différentes conditions pour les verres 30, 31 et 32 258

Tableau 48 : Coefficients de diffusion prédit par l'équation statistique du nouveau plan d'expérience et pH expérimentaux utilisés pour les calculs GRAAL sur des verres du plan de 1999 259

Tableau 49 : Vitesses entre 364 et 1498 jours expérimentales et modélisées par GRAAL avec les différentes conditions pour quelques verres de l'ancien plan 262

Tableau 50 : Coefficients de l'équation prédictive du modèle massique à 5 termes croisés des écarts entre les courbes expérimentales et optimisées par GRAAL 263

Tableau 51 : Valeurs des écarts entre les courbes expérimentales et optimisées par GRAAL expérimentaux et prédits pour les 27 verres de construction du modèle massique à 5 termes croisés et les incertitudes de prédiction à 95% 264

Tableau 52 : Effets de composition sur les écarts entre courbes expérimentales et optimisées par GRAAL autour de la moyenne des compositions des 27 verres de construction. Modèle en compositions massiques à gauche et en compositions molaires à droite 265

Tableau 53 : Conditions expérimentales des expériences d'altération de 5 verres en eau statique .. 297

Liste des abréviations :

Vr : Vitesse résiduelle d'altération

V_0 : Vitesse initiale d'altération

NL(i) : Perte de masse normalisée calculée à partir de l'élément i (quantité de verre altéré)

HAVL : Haute activité vie longue

COx : Callovo-Oxfordien

GRAAL : Glass Reactivity with Allowance for the Alteration Layer

LCLT: Laboratoire d'étude du Comportement à Long Terme des matériaux de conditionnement

AVM : Atelier de Vitrification de Marcoule

MEB : Microscope Electronique à Balayage

MET : Microscope Electronique à Transmission

DRX : Diffraction des Rayons X

TOF-SIMS : Time Of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry

PF: Produits de Fission

PFA: Produits de Fission + Actinides

RestePF : Reste des Produits de Fission

IRP : Interface Réactive Passivante

Introduction :

La production d'énergie est un enjeu pour lequel l'Homme est continuellement en recherche de nouvelles solutions pour optimiser les manières d'exploiter les ressources (le charbon, le bois, le pétrole, le gaz, l'éolien, l'hydraulique, le solaire, la géothermie, le nucléaire…). A l'issue des procédés produisant de l'énergie, des déchets sont systématiquement créés et leur gestion est alors nécessaire (valorisation dans un nouveau procédé, destruction, stockage…) pour pouvoir contrôler leurs impacts sur l'homme et l'environnement.

En ce qui concerne l'énergie nucléaire, les déchets nucléaires sont classés par niveau de radioactivité (haute, moyenne, faible et très faible) et par période de décroissance radioactive de leurs principaux émetteurs (à vie longue >30ans ou à vie courte <30ans). Les déchets de haute activité à vie longue (HAVL) ont pour caractéristiques d'avoir une masse très faible mais une grande toxicité potentielle en comparaison avec les autres types de production d'énergie. Ils ne sont pas valorisables une fois l'uranium et le plutonium récupérés et ils doivent être gérés de manière spécifique pour assurer qu'ils ne soient pas un danger pour l'homme et son environnement et ce, au moins jusqu'à ce que leur radiotoxicité ait atteint le niveau de radiotoxicité naturelle du minerai dont ils sont issus. Pour le cas de la France, le choix de confiner ces déchets ultimes au sein d'une matrice vitreuse borosilicatée a été fait depuis des dizaines d'années afin d'avoir des déchets solides plus faciles à gérer, d'emprisonner les radionucléides dans le réseau vitreux à l'échelle atomique (contrairement à un enrobage), de diminuer le volume des déchets et d'obtenir des colis de déchets durables (vis-à-vis de l'eau en particulier) sur de grandes périodes de temps (plusieurs centaines de milliers d'années). Parmi ces colis de déchets vitrifiés en France, il y a notamment les verres R7T7 (mais aussi les verres PIVER, AVM…).

Dans le cadre de la loi Bataille de 1991, l'Andra (Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs) avait 15 ans pour concevoir la meilleure manière de gérer les colis de déchets nucléaires et démontrer sa faisabilité. La solution qui est actuellement envisagée est un stockage réversible en milieu géologique profond dans l'argilite du Callovo Oxfordien. Ce stockage est basé sur un concept multi-barrières qui doit limiter la dispersion des radionucléides dans l'environnement et donc minimiser la dose à l'exutoire. En effet, la première barrière est la matrice vitreuse de conditionnement elle-même puisque le verre résiste bien à l'altération par l'eau. La deuxième barrière est le surconteneur métallique qui permet d'isoler le verre de l'eau durant les premiers temps où la température du verre est élevée (supérieure à 50°C). Enfin, la roche hôte du site de stockage constitue une autre barrière de par sa faible perméabilité et ses capacités de rétention des éléments. La nouvelle loi de 2006 propose les étapes nécessaires pour la mise en place du stockage à l'horizon 2025. Ainsi, un laboratoire de recherche souterrain situé à Bure est en activité depuis 2007, un débat public a lieu en 2013, une loi sur les conditions de réversibilité est prévue en 2016, le début de la construction des installations de stockage doit se faire en 2017 et la mise en service est programmée pour 2025.

Ainsi, les recherches se poursuivent pour étudier l'ensemble des interactions entre les éléments du site de stockage (comme l'eau souterraine) et les colis de déchets, et pour pouvoir prédire le comportement à long terme des verres contenant les déchets nucléaires. En particulier, le domaine de compositions des verres pour le conditionnement des déchets nucléaires HAVL est relativement vaste et il est nécessaire de l'étudier dans son ensemble pour connaître les effets de ses variations de composition sur leur altérabilité. De plus, l'environnement de stockage doit être pris en compte car la composition de la solution altérant le verre peut également avoir un impact. En effet, un ou plusieurs éléments apportés par la solution (comme le magnésium en particulier) peuvent interagir avec des composants issus du verre pour former par exemple des phases secondaires. Cette influence du milieu environnant doit être étudiée pour tenir compte de l'ensemble du système de stockage dans la problématique de l'altération des colis de déchets vitrifiés. Concernant les durées associées au stockage, l'eau souterraine ne devrait pas entrer en contact avec le colis de verre avant au moins 1000 ans, la radiotoxicité du colis atteindra l'équivalence naturelle vers 10000 ans (Figure 1) et les durées du verre sont de plusieurs centaines de milliers d'années.

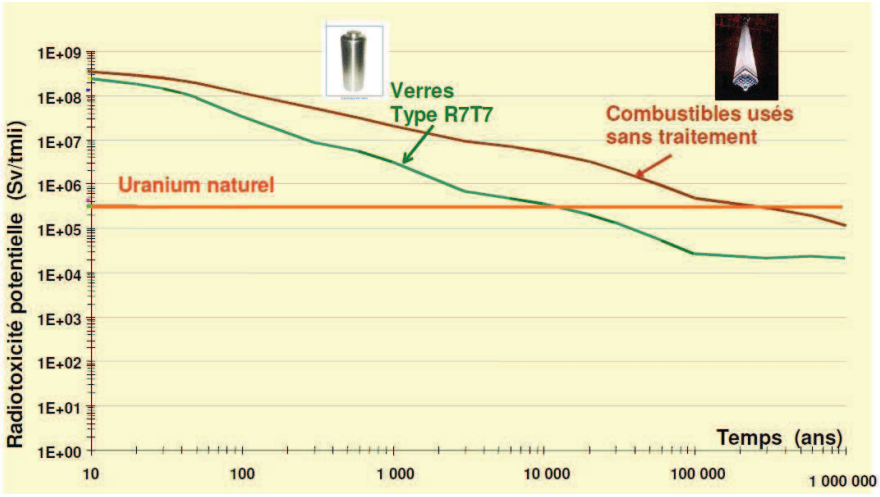


Figure 1 : Evolution au cours du temps de la radiotoxicité des combustibles usés sans traitement et de celle des colis de verre R7T7 comparées à la radiotoxicité de l'uranium naturel

Par conséquent, la modélisation est un outil nécessaire à développer pour prédire le comportement à long terme des colis de verre. Pour modéliser correctement le système, il faut en particulier étudier les équilibres thermodynamiques et les cinétiques de formation associés aux phases secondaires et connaître leur influence sur l'altération des colis de verre.

Dans le cadre de cette thèse réalisée au Laboratoire d'étude du Comportement à Long Terme des matériaux de conditionnement (LCLT) et qui est financée par une bourse CTCI CEA/AREVA, les objectifs sont de:

- Déterminer la vitesse résiduelle d'altération à 50°C pour tout verre dont la composition appartient au domaine R7T7 (modèle de vitesse résiduelle). Pour cela, un plan d'expérience est mis en place au cours de cette thèse.

- Définir les mécanismes limitants associés à l'impact des variations élémentaires sur l'altération des verres en conditions de stockage simulées (formation des phases secondaires, formation et stabilité d'un gel passivant…). En particulier, une étude est réalisée durant la thèse pour suivre cinétiquement l'impact de la précipitation d'une phase magnésienne sur l'altération d'un verre.

- Acquérir les paramètres permettant de modéliser l'altération à long terme de tout verre R7T7 (modélisation avec le modèle GRAAL développé au LCLT). Ainsi, le plan d'expérience mis au point au cours de cette thèse doit permettre d'obtenir des informations nécessaires à la modélisation et les expériences du plan sont exploitées pour tester la robustesse du modèle GRAAL.

Ce manuscrit de thèse comprend en tout 5 chapitres. Le premier chapitre fournit un état de l'art sur l'altération des verres avec une attention particulière sur les effets de composition, la précipitation de phases secondaires et la méthodologie de plan d'expérience. Le second chapitre présente l'ensemble des matériels et méthodes utilisés durant les travaux de doctorat. Le troisième chapitre développe le plan d'expérience mis en place pour étudier les effets de composition des verres R7T7. Les effets du milieu environnant magnésien sur l'altération du verre sont étudiés dans le quatrième chapitre. Enfin, le cinquième chapitre traite de la modélisation des résultats expérimentaux par le modèle GRAAL avec, en particulier, un travail sur le coefficient de diffusion associé à la pellicule d'altération.

Chapitre I : Etat de l'art

Ce premier chapitre présente un état de l'art des principaux domaines couverts par la thèse afin de rappeler les notions nécessaires pour la compréhension de ce manuscrit et l'exploitation des données. Tout d'abord, la phénoménologie générale de l'altération d'un verre silicaté par l'eau est résumée en détaillant les différents régimes en milieu aqueux. Puis un bilan présentant le phénomène de précipitation des phases secondaires est réalisé afin de mieux comprendre l'influence de ces phases sur l'altération d'un verre. Les effets de composition d'un verre sur la vitesse résiduelle d'altération en milieu aqueux sont explicités dans une troisième partie pour exposer les connaissances associées à la problématique de la thèse. Enfin, la stratégie de plan d'expérience est développée et les précédentes utilisations de plans d'expérience pour étudier les effets de compositions sur l'altération sont présentées.

I.1 Les régimes d'altération des verres en milieu aqueux

La phénoménologie de l'altération d'un verre par l'eau [1],[2] comprend plusieurs régimes durant lesquels différents mécanismes sont en jeu, entraînant, selon leur prépondérance, des cinétiques d'altération différentes (Figure 2).

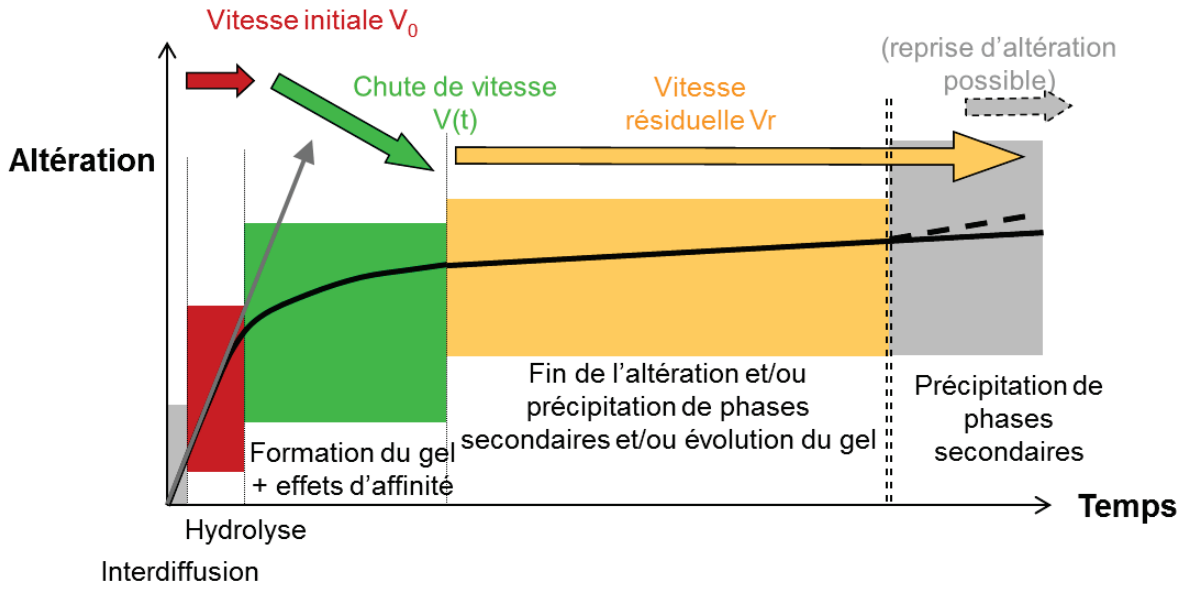


Figure 2 : Phénoménologie générale de l'altération d'un verre en milieu aqueux

Ainsi, lorsque l'eau entre en contact avec le verre, un régime initial se met en place avec une vitesse d'altération relativement élevée. Puis, le régime de chute de vitesse intervient avant d'atteindre le régime résiduel pour lequel la vitesse d'altération est faible comparée au régime initial. Le régime résiduel se poursuit jusqu'à la fin de l'altération sauf dans certaines conditions où une reprise d'altération peut avoir lieu. Ces différents régimes vont maintenant être détaillés.

I.1.1 Régime initial d'altération

A l'arrivée de l'eau à la surface d'un verre, le premier mécanisme qui entre en jeu est l'hydratation du verre [3]. Il correspond à la pénétration de l'eau à travers le réseau du verre sans rupture de liaisons et il dépend de la gêne stérique engendrée par l'agencement spatial des tétraèdres de silice.

A la suite immédiate de l'hydratation, deux mécanismes se produisent :

- l'interdiffusion :

Il s'agit d'un mécanisme d'échange d'ions entre les protons de la solution (ou H_3O^+ ou H_2O) apportés par hydratation dans le verre et les alcalins (A) du verre (ou autres modificateurs de réseaux). La nature de l'espèce échangée n'est pas forcément unique (H^+ ou H_3O^+ ou H_2O) et il semble qu'une contribution de plusieurs ou de toutes ces espèces puisse intervenir [4],[5]. En considérant que le proton est l'espèce échangée par interdiffusion, le mécanisme peut être décrit par la réaction :

$$\text{Verre} \equiv \text{Si—O—A} + H^+ \rightarrow \text{Verre} \equiv \text{Si—OH} + A^+$$

Le processus d'interdiffusion entraîne une dissolution non congruente du verre et augmente le pH de la solution puisqu'il consomme des protons. Une couche de verre appauvri en alcalins se forme suite à l'interdiffusion et constitue un verre dit « hydraté ». La vitesse d'avancée du front d'interdiffusion dépend du coefficient de diffusion de ces espèces à travers le verre hydraté et de son épaisseur. En outre, elle est favorisée pour les températures élevées et les pH acides ou neutres [3],[6].

- l'hydrolyse :

Le mécanisme d'hydrolyse consiste en une attaque nucléophile d'un ion OH^- sur une liaison pontante (Si-O-Si, Si–O–Al ou Si-O-Zr) qui entraîne une rupture de la liaison, puis une dépolymérisation du réseau vitreux et une dissolution du verre. Cette réaction intervient à l'interface entre la solution et le verre hydraté. Les réactions associées sont :

$$\equiv \text{Si—O—Si} \equiv + OH^- \rightarrow \equiv \text{Si—OH} + \equiv \text{Si—}O^-$$

et

$$\equiv \text{Si—}O^- + H2O \rightarrow \equiv \text{Si—OH} + OH^-$$

L'hydrolyse du réseau vitreux provoque une dissolution congruente du verre et elle est favorisée en pH basique et à température élevée.

Le phénomène d'hydrolyse devient rapidement prépondérant par rapport au mécanisme d'interdiffusion car le développement de la couche de verre hydraté limite rapidement l'interdiffusion. Dès lors, le front de diffusion avance à la même vitesse que celui d'hydrolyse et l'épaisseur de verre hydraté reste constante puisqu'un état stationnaire est atteint.

En régime initial d'altération, le processus d'hydrolyse est majoritaire et il contrôle la vitesse initiale d'altération (V_0) bien que l'interdiffusion continue. La vitesse d'altération initiale est la vitesse

maximale d'altération du verre pour un pH, une température et une solution altérante donnés sans rétroaction d'un élément de la solution provenant de l'altération du verre (Figure 3). Pour que le régime initial d'altération se maintienne durablement, il faut que le milieu altérant soit toujours loin de la saturation vis-à-vis des principaux éléments constitutifs du verre et qu'il n'y ait pas de formation d'une pellicule d'altération qui pourrait ralentir les échanges avec la solution et entraîner la diminution de la vitesse d'hydrolyse.

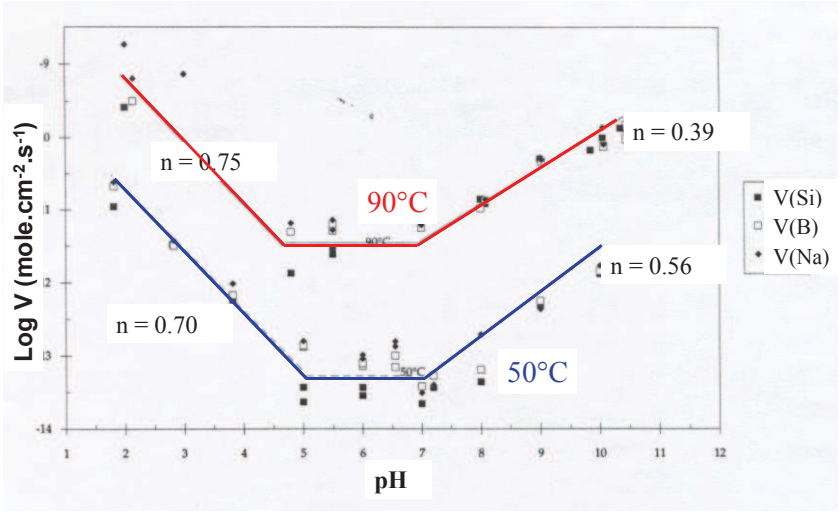


Figure 3 : Evolution des vitesses initiales de dissolution du verre R7T7 (calculées à partir de Si, B ou Na) à 50°C et 90°C en fonction du pH [1] (n : constante de dépendance de la vitesse au pH)

Le régime initial d'altération du verre par l'eau est caractérisé par une vitesse initiale d'altération V_0 qui est une vitesse maximale de lixiviation pour un pH, une température et une solution donnés. Les mécanismes d'hydratation et d'interdiffusion interviennent aux premiers temps de l'altération mais c'est l'hydrolyse du réseau vitreux qui prédomine rapidement en régime initial.

I.1.2 Régime de chute de vitesse

Le régime de chute de vitesse fait suite au régime initial d'altération. C'est une période transitoire où la vitesse d'altération diminue nettement. En effet, lorsque les concentrations en silicium en solution deviennent suffisantes, la vitesse d'altération chute parce que l'affinité de la réaction d'hydrolyse diminue d'une part et parce que d'autre part, la recondensation d'une fraction du silicium passé en solution forme une phase nommée gel [7],[8] ralentissant le transport des éléments en son sein. Il est difficile de distinguer le rôle de ces phénomènes (dissolution du verre contrôlé par diffusion et/ou par affinité de la réaction d'hydrolyse) à partir des évolutions de concentrations en solution [9]. La diffusion de l'eau est diminuée et le ralentissement est plus grand lorsque les concentrations en solution sont plus élevées [10].

En ce qui concerne le gel, il s'agit d'une phase poreuse, amorphe et hydratée qui se forme en partie à partir d'éléments dissous [11],[12]. Il retient des éléments provenant de l'altération du verre (Si, Al, Ca, Zr…) [13] et il est appauvri en éléments comme le bore ou les alcalins. La dissolution du verre n'est donc plus congruente en régime de chute de vitesse. Le gel n'est pas le squelette restant du verre

dépolymérisé et il ne correspond pas au verre hydraté [14]. En effet, le gel se formerait plutôt par un enchaînement de réactions d'hydrolyse et de condensation le long du front d'hydrolyse. Le développement du gel est généralement considéré comme étant iso-volumique puisqu'il se forme avec un volume identique à celui du verre hydrolysé [15],[16].

Au cours de la chute de vitesse, les mécanismes d'hydrolyse et d'interdiffusion se poursuivent et la vitesse d'hydrolyse reste supérieure (ou égale) à la vitesse d'interdiffusion. Cependant, les mécanismes clés pour l'altération en régime de chute de vitesse sont la formation du gel d'altération et le transport de l'eau à travers le gel qui représente une barrière diffusive [17],[18].

Le régime de chute de vitesse est une période où la vitesse d'altération diminue. Cela s'explique par le fait que la solution altérante se sature, l'affinité de la réaction d'hydrolyse diminue et une couche amorphe de gel protecteur se forme par recondensation des éléments en solution pouvant être issus de l'altération du verre.

I.1.3 Régime résiduel d'altération

A la suite du régime de chute de vitesse, l'altération entre dans le régime résiduel caractérisé par une vitesse résiduelle V_r (Figure 2). En effet, l'altération du verre est fortement ralentie suite à la chute de vitesse et elle se maintient à une vitesse V_r qui évolue peu (elle peut être constante ou faiblement décroissante). Il est difficile de déterminer précisément à quel moment débute le régime résiduel étant donné qu'il se met en place dans la continuité de la chute de vitesse. Cependant, Gin et al [19] proposent comme solution de tracer l'évolution de la vitesse d'altération en fonction de l'activité en solution de l'espèce H_4SiO_4, de repérer le point d'inflexion et de fixer le début du régime résiduel à l'instant associé à ce point d'inflexion (Figure 4).

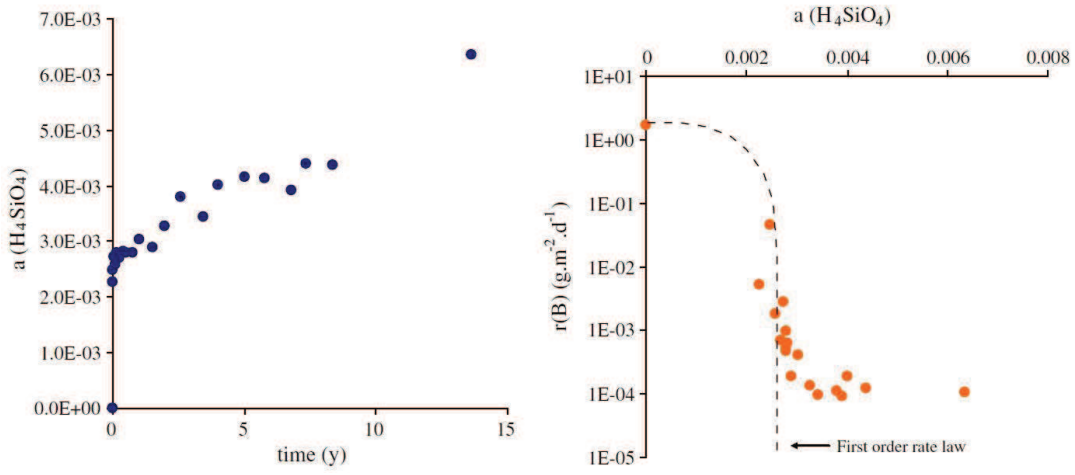


Figure 4 : Exemples d'évolution de l'activité de H_4SiO_4 en fonction du temps (à gauche) et d'évolution de la vitesse d'altération en fonction de l'activité de H_4SiO_4 (à droite) [19]

Le régime résiduel est atteint lorsque la solution est saturée (notamment en silicium), la réaction d'hydrolyse est limitée et le transport à travers la pellicule d'altération est ralenti. Les mécanismes qui influencent le plus le régime résiduel sont la diffusion des éléments du verre vers la solution (dans le

cas d'une interdiffusion rapide par rapport à l'hydrolyse) [20], la diffusion de l'eau dans le gel et la formation de phases secondaires à la surface qui entretient une consommation d'éléments (Si, Al, Na, Ca…) provenant de la pellicule d'altération ou de la solution (cf I.2). En particulier, la précipitation de phases secondaires modifie les équilibres en solution et la stabilité du gel. Ainsi, lors de l'altération en régime résiduel, le verre et le gel se trouvent dans un état métastable et le système évolue lentement en tendant vers un état plus stable via la formation de phases secondaires.

Plusieurs paramètres ont un effet sur les mécanismes précédents et influencent donc la vitesse résiduelle. C'est le cas du pH [6], de la température, de la composition du verre et des concentrations d'éléments dans la solution altérante (par conséquent le débit de renouvellement de la solution a également un impact). Concernant le pH, le coefficient de diffusion à travers la pellicule d'altération diminue lorsque le pH augmente. De plus, la formation de phases secondaires est favorisée pour les pH plus élevés et leur précipitation diminue le pH de la solution.

Le régime résiduel caractérisé par une vitesse résiduelle d'altération (V_r) fait suite au régime de chute de vitesse. Les deux mécanismes prépondérants sont la précipitation de phases secondaires avec des éléments provenant de la solution (issus de l'altération du verre ou du gel, ou bien du milieu environnant) ainsi que la diffusion de l'eau et des éléments provenant du verre à travers le gel d'altération. La vitesse résiduelle évolue peu dans le temps et elle dépend du pH, de la température ainsi que des compositions de la solution et du verre.

I.1.4 Reprise d'altération

Une reprise d'altération peut éventuellement avoir lieu et interrompre le régime résiduel. Elle correspond à une accélération de la vitesse d'altération qui se produit si la couche protectrice formée par le gel est déstabilisée [21]. En particulier, cette déstabilisation du gel peut avoir lieu à cause de la consommation d'éléments qui le composent (Si, Al…), par précipitation de phases secondaires de type zéolithe [22],[23]. Ainsi, les équilibres en solution sont modifiés augmentant la réaction d'hydrolyse du verre et le caractère protecteur du gel est affaibli par le départ d'éléments formateurs. Les conditions d'altération qui provoquent la reprise d'altération sont favorisées à pH basique [24] (pH mesuré à 90°C supérieur à 10,5 pour une expérience d'altération réalisée à 90°C) et à température élevée. Il faut noter que la vitesse de reprise d'altération n'est jamais supérieure à la vitesse initiale d'altération. La formulation des verres et les conditions de stockage sont orientées pour éviter ce régime d'altération.

Une reprise d'altération peut se produire dans certaines conditions de pH (basique > 10.5 pH mesuré à 90°C et expérience d'altération effectuée à 90°C), de température et de compositions de solution altérante. Dans ce cas, le régime résiduel est interrompu et la vitesse d'altération accélère. Ce phénomène est dû à la précipitation de phase de type zéolithe qui affaiblit la protection du gel en consommant des éléments comme Si ou Al et qui modifie les équilibres en solution augmentant la réaction d'hydrolyse (notamment à cause du Si).

I.1.5 Bilan sur les régimes d'altération des verres en milieu aqueux

L'altération du verre par l'eau est due à la mise en place de mécanismes tels que l'interdiffusion, l'hydrolyse et la formation de produits d'altération (gel, phases secondaires…). L'enchainement de ces mécanismes entraîne des évolutions de la vitesse d'altération qui correspondent à un régime initial (vitesse initiale V_0), un régime de chute de vitesse, un régime résiduel (vitesse résiduelle V_r) et une reprise éventuelle d'altération. Cette phénoménologie d'altération s'applique à tous les verres silicatés (nucléaire, naturelle, archéologique…) quelle que soit leurs compositions car la composition du verre ne joue que sur l'importance relative des différents régimes d'altération. Ainsi, la quantité de verre altéré à long terme dépend de la composition du verre et des conditions d'altération (température, pH, compositions de la solution altérante, renouvellement de la solution altérante…) qui vont influencer les différents mécanismes, leur durée et leur importance. Les durées des différents régimes dépendent des conditions d'altération et de la composition du verre, mais globalement, dans un milieu où l'eau est peu présente et ne circule pas et pour des températures inférieures à 50°C, le régime initial dure de quelques minutes à quelques heures voir quelques jours, le régime de chute de vitesse peut durer quelques jours à quelques mois. Le régime de vitesse résiduel s'installe alors pour toute la durée de vie du colis qui peut atteindre plusieurs centaines de milliers d'années. Dans le cadre du stockage des colis de déchets vitrifiés, c'est donc le régime résiduel qui est largement prépondérant au cours de l'altération aqueuse du verre. Ainsi, les études des mécanismes influençant la vitesse résiduelle sont capitales dans le cadre des recherches sur l'altération des verres nucléaires en conditions de stockage géologique. C'est notamment le cas de la précipitation de phases secondaires qui est un mécanisme clé de l'altération car il joue sur la vitesse résiduelle et peut même occasionner une reprise d'altération en cas de formation de zéolithes.

I.2 Précipitation des phases secondaires et altération des verres

Au cours de l'altération d'un verre en milieu aqueux, le mécanisme de précipitation de phases secondaires a un impact clé sur le régime résiduel et sur une reprise éventuelle de l'altération. L'étude des phases secondaires est donc nécessaire pour mieux comprendre l'altération d'un verre. Les phases secondaires cristallisées au cours de l'altération d'un verre sont principalement de la famille des phyllosilicates, des zéolithes et des silicates de calcium hydratés [1],[2]. D'autres phases de type phosphates de terres rares, oxydes métalliques ou hydroxydes métalliques peuvent également être formées mais elles ont moins d'influence sur l'altération du verre.

Cette partie du manuscrit présente les phases de type phyllosilicate qui est la principale famille de phases identifiées comme ayant un impact dans les conditions d'altération utilisées au cours de la thèse. En effet, pour les verres du domaine de composition étudié (domaine R7T7) et compte tenu des conditions de stockage envisagées (température inférieure à 50°C et pH vers la neutralité), la formation des zéolithes (et donc le régime de reprise d'altération) ne devrait pas se produire.

I.2.1 La structure et la classification des phyllosilicates

Les phyllosilicates sont une famille de minéraux qui ont une structure en feuillets constituée de tétraèdres reliés entre eux par leurs sommets et d'octaèdres liés par leurs arêtes [25],[26]. Les tétraèdres sont formés par 4 atomes d'oxygène distants d'environ 2,55 angströms et les octaèdres sont constitués de 6 atomes d'oxygènes distants de 2,6 angströms (pour les proches voisins) et qui peuvent être liés individuellement à un atome d'hydrogène. La structure consiste ainsi en un empilement de couches tétraédriques et octaédriques dont les sites sont occupés par des cations. De manière générale, le cation majoritaire des tétraèdres est un silicium mais il peut être substitué par l'aluminium voir par le fer en entraînant un déficit de charge (Figure 5).

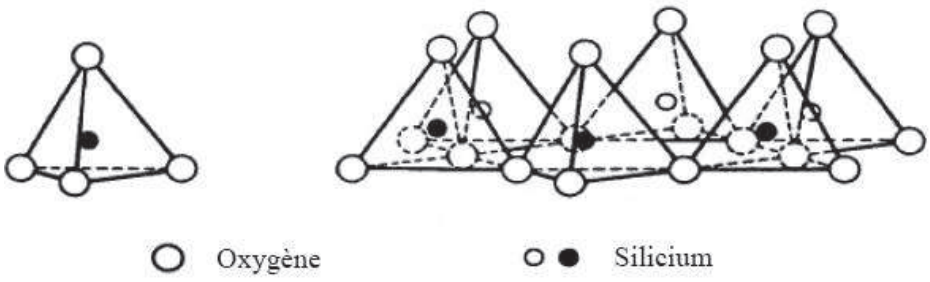


Figure 5 : Unités tétraédriques de la structure d'un phyllosilicate [25]

Pour ce qui est des octaèdres, le cation principal est souvent l'aluminium mais cela peut aussi être Fe, Mg, Li, Zn, Ni, Co ou Mn par exemple (avec un déficit de charges lors d'un remplacement par un cation divalent) (Figure 6).

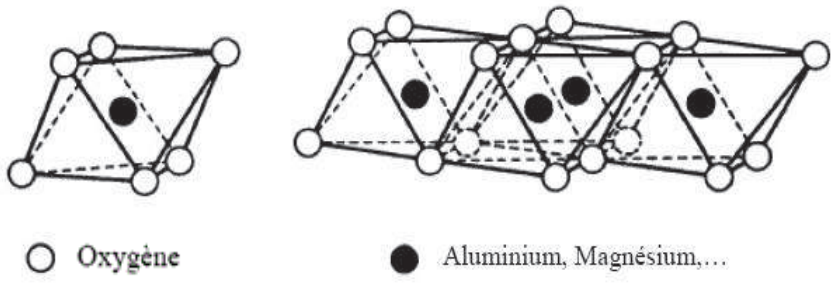


Figure 6 : Unités octaédriques de la structure d'un phyllosilicate [25]

En outre, les déficits de charges sont compensés par la présence d'un cation échangeable (tel Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}…) en position interfoliaire.

Lorsqu'un feuillet tétraédrique alterne avec un feuillet octaédrique, la structure du phyllosilicate est dite 1:1. Les minéraux les plus connus ayant cette structure sont la kaolinite de formule type $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ et la serpentine de formule type $Mg_2Si_2O_5(OH)_4$. L'autre type d'empilement existant est constitué de deux couches tétraédriques entourant une couche octaédrique et présente des sites interfoliaires. Dans ce cas, la structure du phyllosilicate est dite 2:1. C'est le cas des smectites et des micas. De plus, si le site octaédrique est occupé par un cation divalent (tous les sites sont occupés), la structure est dite trioctaédrique alors qu'elle est dite dioctaédrique si le site octaédrique est occupé par un cation trivalent (deux sites sur trois sont alors occupés). Enfin, il existe la structure 2:2 ou 2:1:1 pour laquelle un feuillet supplémentaire octaédrique est présent par rapport à la structure 2:1 (c'est le cas des chlorites par exemple) (Figure 7).

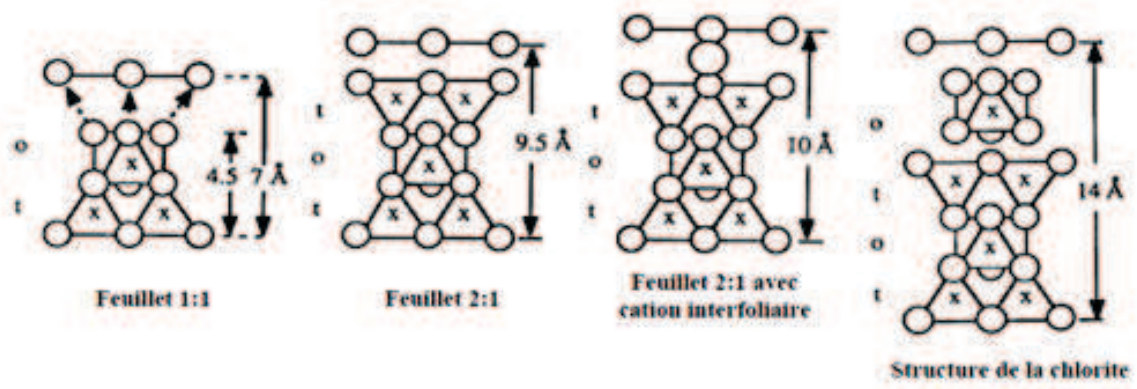


Figure 7 : Schémas des différentes structures des phyllosilicates [25]

Les phyllosilicates peuvent être classés en fonction de l'empilement des feuillets, de la nature du cation présent dans les sites octaédriques, de la charge de la structure (charge associée aux feuillets) et de la nature de l'élément présent en position interfoliaire. Ainsi, l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles) a établi une classification des phyllosilicates et donne des exemples de phases pour chaque type de structure (Tableau 1).

Tableau 1 : Tableau classifiant les phyllosilicates selon l'AIPEA (Association internationale Pour l'Etude des Argiles)[27]

Type de feuillet	Elément interfoliaire	Charge du feuillet pour $O_{10}(OH)_2$	Groupe	Sous-groupe	Exemples
1:1	Aucun ou H2O	x ~ 0	serpentine - kaolinite	serpentine (triocta)	Chrysolite, lizardite, berthierine
				kaolinite (diocta)	Kaolinite, dickite, nacrite, halloysite
2:1	Aucun	x ~ 0	talc - pyrophyllite	talc (triocta)	Talc, willemseite
				pyrophyllite (diocta)	Pyrophyllite
	Cations hydraté échangeable	x ~ 0,2-0,6 téta ou octa	Smectite	Saponite (triocta)	Saponite, hectorite, sauconite...
				Montmorillonite (diocta)	Montmorillonite, beidellite, nontronite
		x ~ 0,6-0,9 téta ou octa	Vermiculite	Trioctaédrique	Vermiculite trioctaédrique
			x ~ 0,6-0,9	Dioctaédrique	Vermiculite dioctaédrique
	Cations non hydraté	x ~ 0,5-1 téta	Micas	Trioctaédrique	Phlogopite, biotite, lepidolite
				Dioctaédrique	Muscovite, illite, glauconite
		x ~ 2 téta	Micas durs	Trioctaédrique	Clintonite
				Dioctaédrique	Margarite
2:1:1	Hydroxyde	x variable téta + excès dans le feuillet hydroxyde	Chlorite	Trioctaédrique	Clinochlore, chamosite, nimite
				Dioctaédrique	Donbassite
2:1 interstratifiés (régulier)	Variable	-	-	-	Corrensite, hydrobiotite, rectorite
Mélangé 1:1	Aucun	x ~ 0	Aucun	-	Antigorite, greenalite
Mélangé 2:1	Cations hydraté échangeable	x variable	Sepiolite - Palygorskite	Sepiolite	Sepiolite, loughlinite
				Palygorskite	Palygorskyte
	Variable	x ~ variable	Aucun -	-	Minnesotaite, zussmaite

La structure des phyllosilicates est donc constituée d'un empilement de feuillets tétraédriques et octaédriques avec des sites interstitiels et interfoliaires qui peuvent être occupés par des cations. En fonction de leur agencement, la structure est dite 1:1, 2:1 ou 2:2 (écrite aussi 2:1:1) et elle peut être trioctaédrique ou dioctaédrique selon la nature du cation du site octaédrique. Les phyllosilicates peuvent être classés selon leurs structures d'empilement, la nature des cations dans les sites et la charge de la structure.

I.2.2 La formation des phyllosilicates au cours de l'altération

Les phyllosilicates se forment régulièrement dans la nature en tant que produit d'altération d'une roche par l'eau car ils peuvent précipiter dans des conditions de températures et de pressions relativement faibles [25] qui sont généralement celles de la surface du globe. Dans le cas d'un verre, les éléments issus de l'altération ainsi que les composants de la solution d'altération peuvent former des phases phyllosilicates à l'interface entre le gel d'altération et la solution. Ces phases précipitent à l'équilibre avec la solution d'altération [14],[28] par nucléation et croissance [29]. Elles constituent parfois un produit de l'évolution du gel dans le temps. Leur précipitation entraîne une diminution du pH [26] et consomment des éléments présents initialement en solution ou issus de l'altération du verre ou de la pellicule d'altération.

Au cours d'études précédentes, plusieurs phyllosilicates ont été observés suite à des analyses MEB (Microscopie Electronique à Balayage), MET (Microscopie Electronique à Transmission) ou DRX (Diffraction des Rayons X) réalisées sur des expériences d'altération du verre par l'eau (Figure 8).

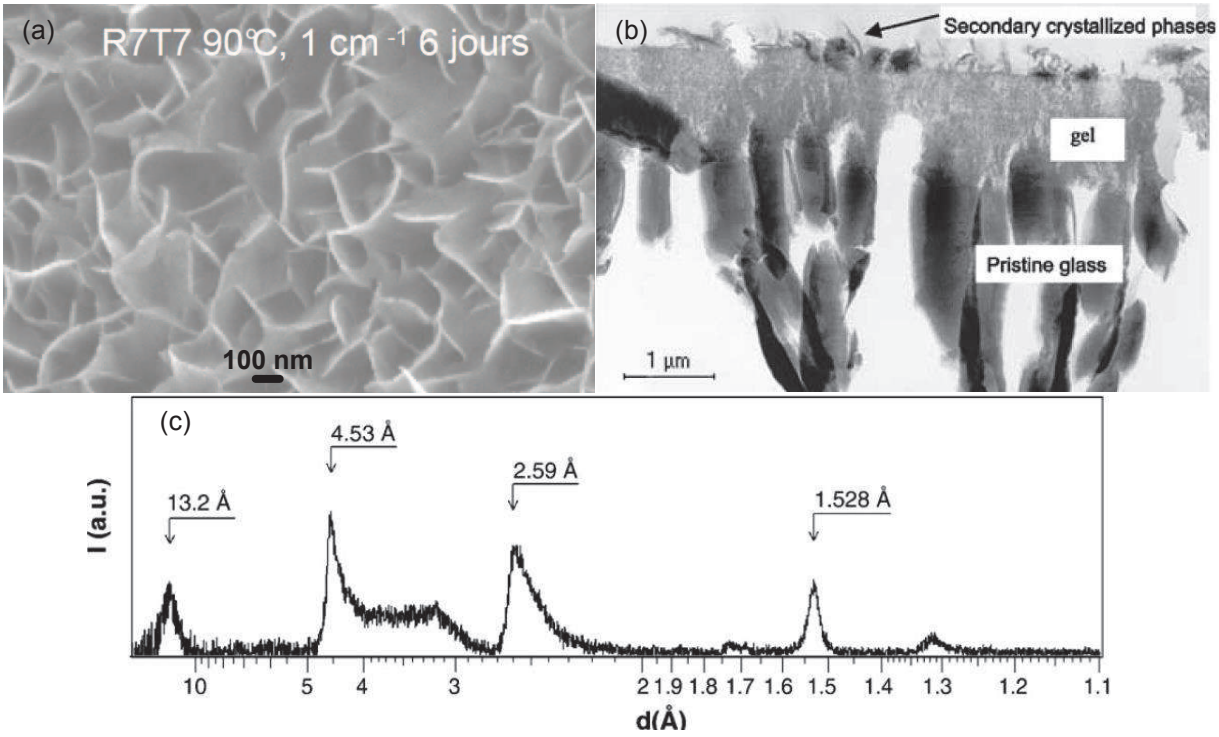


Figure 8 : Image MEB (a) [30] et MET (b) [13] de phyllosilicates et diffractogramme DRX d'une smectite (c) [31].

Quelques exemples de phyllosilicates sont présentés sur le Tableau 2.

Tableau 2 : Quelques phyllosilicates observés lors de l'altération d'un verre et des exemples de formules chimiques associées

Nature de la phase	Exemple de formule chimique
Phyllosilicate [32],[33]	
Berthiérine zincifère [34]	$(Mg, Zn)_3Si_2O_5(OH)_4$
Beidellite [35]	$Na_{0.5}Al_{2.5}Si_{3.5}O_{10}(OH)_2$
Smectite [36],[37],[38]	$Si_8Al_4O_{20}(OH)_4$
Sauconite [30]	$Na_{0.3}Zn_3Si_3AlO_{10}(OH)_2$
Nontronite [30],[39]	$Na_{0.3}Fe^{3+}{}_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$
Pimelite [30]	$Ni_3Si_4O_{10}(OH)_2$
Serpentine [40]	$(Mg,Fe,Ni)_3Si_2O_5(OH)_4$
Hectorite [31],[41],[42]	$Na_x(Mg_{3-x},Li_x)Si_4O_{10}(OH)_2$
Saponite [31],[43]	$Si_{4-x}\,Al_x\,Mg_{3-y}\,O_{10}\,(OH)_2\,Na_{x+2y}$
Stevensite [44]	$Ca_{0.15}Na_{0.33}Mg_{2.8}Fe^{2+}{}_{0.2}Si_4O_{10}(OH)_2$

Les rapports molaires élémentaires de ces phases diffèrent et par conséquent au cours de l'altération du verre, les éléments ne sont pas consommés dans les mêmes proportions en fonction de la nature de la phase secondaire formée. En prenant l'exemple de phases magnésiennes comme la sépiolite, l'hectorite ou la saponite, les rapports molaires Mg/Si sont respectivement de 0,67, 0,75 et 0,82. Ainsi, si du magnésium est apporté dans le système et entraîne une consommation du silicium de la pellicule d'altération, la formation de sépiolite déstabilisera plus la pellicule d'altération que la formation de saponite pour une même quantité de magnésium consommé.

De par leur capacité à se former dans des conditions de température et de pression faibles, différents types de phyllosilicates avec des rapports molaires élémentaires différents peuvent se former au cours de l'altération du verre par l'eau en consommant des éléments issus de la solution et de l'altération des matériaux présents. Ainsi, en fonction des conditions en solution (pH, composition, concentrations…) et des éléments issus de l'altération du verre, de nombreux phyllosilicates (saponite, smectite, hectorite…) peuvent être observés par MEB, DRX ou SIMS à la surface d'un verre altéré.

I.2.3 Bilan sur la précipitation des phases secondaires et l'altération des verres

Les phases secondaires qui se forment au cours de l'altération des verres proviennent de la précipitation d'éléments présents en solution (issus de la composition initiale de la solution, de l'altération du verre ou de la pellicule d'altération, ou d'autres matériaux en présence). Elles sont principalement de la famille des phyllosilicates, des zéolithes ou des carbonates de calcium hydratés. Les phyllosilicates sont les seuls à se former dans les conditions expérimentales de notre étude. Leur structure est un agencement de feuillets tétraédriques et octaédriques avec des sites interstitiels et interfoliaires qui peuvent être occupés par des cations compensateurs de charges. De plus, les phyllosilicates peuvent être classés selon l'empilement des feuillets, la nature du cation en position octaédrique et la charge des feuillets de la structure. Enfin, les phyllosilicates qui se forment lors de l'altération d'un verre possèdent des caractéristiques structurales et des rapports molaires élémentaires qui dépendent des conditions d'altération, de la solution et de la composition du verre.

I-3 Les effets de la composition du verre sur la vitesse résiduelle d'altération en milieu aqueux

Comme expliqué précédemment, l'altération d'un verre en milieu aqueux peut se diviser en différents régimes. La phénoménologie de l'altération et les mécanismes associés s'appliquent à tous les types de verre mais selon la composition du verre, ils vont avoir un rôle plus ou moins important. En ce qui concerne les verres nucléaires, le régime résiduel est l'étape prépondérante de l'altération des colis de déchets vitrifiés dans les conditions de stockage géologique étant donné les durées de stockage. Ainsi, une attention particulière doit être portée à l'étude du régime résiduel et l'effet de la composition du verre sur la vitesse résiduelle V_r en fait partie. Ce chapitre présente les différents types de verres nucléaires et fait un bilan des effets de composition sur la vitesse résiduelle qui sont connus. Pour cela, les effets de composition sur les facteurs pH, gel et phases secondaires sont abordés car ces facteurs ont un rôle central dans le régime résiduel.

I.3.1 Les différents types de verres nucléaires

Selon la nature du combustible, le type de réacteur nucléaire, le temps que le combustible a passé dans le réacteur ou encore la procédure d'extraction des éléments valorisables comme l'uranium ou le plutonium, les flux de déchets nucléaires à vitrifier ont une composition qui peut varier. Ainsi, les compositions finales des verres nucléaires possèdent plus ou moins d'éléments chimiques dans des proportions différentes et donc plusieurs domaines de composition sont définis.

I.3.1.1 Le domaine des verres R7T7 et le verre SON68

Dans le cadre de cette thèse, le domaine de composition d'intérêt est le domaine R7T7. Son nom vient des deux ateliers R7 et T7 de l'usine de vitrification de La Hague dans lesquels sont élaborés les verres en question. Le domaine R7T7 est décrit par des variations d'éléments qui sont bornées comme le montre le Tableau 3. Il n'existe pas une seule composition de verre R7T7 mais plusieurs car le domaine offre de nombreuses combinaisons possibles.

Tableau 3 : Domaine de composition en pourcentage massique d'oxyde des verres R7T7 (à gauche) et composition du verre SON68 (à droite)

	INTERVALLE (% massique)	
	min	max
SiO_2	42,4	51,7
B_2O_3	12,4	16,5
Al_2O_3	3,6	6,6
Na_2O	8,1	11,0
CaO	3,5	4,8
Fe_2O_3		<4,5
NiO		<0,5
Cr_2O_3		<0,6
P_2O_5		<1,0
Li_2O	1,6	2,4
ZnO	2,2	2,8
Ox(PF + Zr + actinides) + Suspension de fines Oxydes d'actinides	4,2	18,5
$SiO_2+B_2O_3+Al_2O_3$	>60	

Composition verre SON68 (en %massique d'oxyde)			
Oxyde	**Teneur**	**Oxyde**	**Teneur**
SiO_2	45,85	MnO_2	0,39
B_2O_3	14,14	SrO	0,35
Al_2O_3	5,00	Y_2O_3	0,20
Na_2O	10,22	AgO	0,03
CaO	4,07	CdO	0,03
Fe_2O_3	3,03	SnO_2	0,02
NiO	0,43	TeO_2	0,23
Cr_2O_3	0,53	Cs_2O	1,12
P_2O_5	0,29	BaO	0,62
Li_2O	1,99	Ce_2O_3	0,97
ZnO	2,53	Pr_2O_3	0,46
MoO_3	1,78	La_2O_3	0,94
ZrO_2	2,75	Nd_2O_3	2,03

Le terme Ox(PF + Zr + actinides) + Suspension de fines désigne la somme des oxydes de produits de fission (exemples : Zr, Mo, Tc, Sr, Y, Ag, Cd, Sn, Te, Cs, Ba, Ce, Pr, La, Nd, Ru, Rh et Pd), actinides (U, Np, Pu, Am, Cm) et des fines (exemples : Zr, Mo, Tc, U, Ru, Rh et Pd) provenant du cisaillement des gaines de combustible (le Zr peut provenir de la solution de déchets à vitrifier, des fines de cisaillement et de la fritte de verre utilisée dans le procédé de vitrification). Le nombre d'éléments chimiques est élevé compte tenu de la chaine de désintégration qui se produit dans le réacteur nucléaire. Ainsi, les éléments des produits de fission, actinides et fines sont présents en plus ou moins grande quantité dans un verre R7T7 mais leur somme est bornée. De plus, la somme SiO_2 + B_2O_3 + Al_2O_3 doit être supérieure à 60 car il faut un minimum de formateur de réseau pour obtenir un verre (il faut noter que bien que Al_2O_3 soit un oxyde intermédiaire, cette relation de contrainte du domaine R7T7 prend en compte l'intégralité de Al_2O_3 et non uniquement la proportion d'Al_2O_3 formant le réseau vitreux).

Les verres R7T7 sont une famille de verres radioactifs et ils sont donc difficiles à étudier tels quel étant donné les contraintes engendrées par la radioactivité. Ainsi, des verres équivalents inactifs sont utilisés pour réaliser la plupart des expériences qui concernent les verres R7T7. Pour cela, les éléments radioactifs sont remplacés dans la composition du verre par des simulants inactifs aux propriétés proches (exemples : Tc est remplacé par Mn ; U, Np, Am et Cm sont remplacés par Nd et Pu est remplacé par Ce). Dans le but de comparer les résultats expérimentaux, un verre de référence inactif a été choisi dont la composition est relativement centrée dans le domaine de composition R7T7. Il s'agit du verre SON68 et sa composition en pourcentage massique d'oxyde est donnée dans le Tableau 3.

I.3.1.2 Le domaine des verres AVM

Les verres AVM sont les verres de l'Atelier de Vitrification de Marcoule et correspondent à la vitrification des déchets nucléaires produits à l'usine de traitement UP1 entre 1978 et 2010 sur le site de Marcoule. La composition des verres AVM appartient à un domaine dont les variations sont présentées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Domaine de composition en pourcentage massique d'oxyde des verres AVM

	INTERVALLE (% massique de déchet vitrifié)	
	min	max
SiO_2	38.5	46.0
B_2O_3	16.0	19.5
Al_2O_3	9.0	12.5
Na_2O	15.4	18.8
MgO	0	7.5
F	0	1.8
Fe_2O_3	0	1.9
NiO	0	0.3
Cr_2O_3	0	0.6
P_2O_5	0	1
CaO	0	5
Li_2O	0	4
MoO_3	0	1.5
Gd_2O_3	0	1.2
Ag_2O	0	0.2
Cl	0	0.1
SO_4	0	0.1
CdO	0	1.0
RuO_2 + Rh + Pd	0	1.3
Ag_2O	0	0.2
Autres PF + actinides	0	5.3

Les verres AVM sont donc des borosilicates qui sont plus riches en Al et Na et plus pauvres en Ca et en produits de fission que les verres R7T7. De plus, ils contiennent du Mg jusqu'à 7,5% contrairement aux verres R7T7 pour lesquels les teneurs en Mg sont très faibles (quelques dixièmes de pourcent au maximum).

I.3.1.3 Les autres verres nucléaires

En France, il y a les verres issus du procédé GULLIVER qui a fonctionné de 1964 à 1967, les verres PIVER qui ont été élaborés entre 1968 et 1980 ou encore les verres M7 qui se rapprochent des verres R7T7 (un peu plus de Na, B et Li). D'autres familles de composition de verre nucléaire existent et correspondent aux différents procédés de vitrification développés par différents pays. Il existe les verres MW (Magnox Waste) en Grande-Bretagne, PAMELA en Belgique ou encore les verres de West Valley, Hanford et Savannah River aux États-Unis d'Amérique par exemple.

Plusieurs domaines de composition de verre nucléaire existent comme les verres R7T7 ou AVM par exemple. Il s'agit généralement de borosilicates contenant un grand nombre d'éléments chimiques compte tenu des compositions des flux de déchets issus des combustibles nucléaires qui ont subi des chaînes de désintégration. Ainsi, la composition peut varier d'un verre nucléaire à l'autre même si la nature de leurs composants reste globalement identique. Ce sont ces variations de composition qui doivent être étudiées pour connaître leurs effets sur la vitesse résiduelle d'altération.

I.3.2 L'influence des éléments sur le pH, le gel et les phases secondaires

Pour connaître les effets de la composition sur la vitesse résiduelle d'altération, il faut d'abord étudier les effets de la composition sur ce qui joue au cours du régime résiduel. Les influences des éléments présents dans le verre sur le pH, la formation du gel et des phases secondaires doivent être approfondies pour comprendre leur incidence sur la vitesse résiduelle. Le Tableau 5 résume les principales influences des éléments présents dans un verre nucléaire.

Tableau 5 : Tableau représentant les influences sur le pH, le gel et les phases secondaires des principaux éléments d'un verre nucléaire

Principaux éléments chimiques d'un verre nucléaire	Influence sur le pH, le gel et/ou les phases secondaires
Si	- augmente la polymérisation du verre et rend l'hydrolyse du réseau plus difficile. - contribue à la formation du gel et de phases secondaires [25],[26]. - renforce le caractère protecteur du gel. - [Si] en solution augmente avec le pH.
B	- favorise la dépolymérisation du réseau. - induit un effet tampon sur le pH [45] favorable au comportement à long terme. - est traceur de l'altération sauf au pH très basique où il peut éventuellement former des phases borates [46].
Na (ou autres alcalins)	- favorise la dépolymérisation du réseau. - est présent éventuellement dans le gel et les phases secondaires [25],[26],[31]. - augmente le pH ce qui favorise la solubilité d'éléments comme Si ou Al.
Al	- est présent dans la composition du gel et de phases secondaires [25],[26],[31],[47]. - renforce le caractère protecteur du gel. - [Al] en solution augmente avec le pH.
Ca	- est présent dans la composition du gel et de certaines phases secondaires [25]. - renforce le caractère protecteur du gel [48],[49],[50].
Zn	- est présent dans des phases secondaires silicatées [26].
Ni	- est présent dans des phases secondaires silicatées [26],[38].
Co	- est présent dans des phases secondaires silicatées [26].
Fe	- est potentiellement présent dans le gel et des phases secondaires [26],[31].
Mo	- est présent dans des phases secondaires avec Ca et/ou des terres rares [2],[47].
Zr	- est présent dans le gel [50].
P	- peut former des phases secondaires comme des phosphates de terres rares.
Mg	- est présent dans des phases secondaires silicatées [25],[26],[31],[33],[52]. - renforce le caractère protecteur du gel dans certain cas (exemple : en l'absence de Ca) [41],[51].
produits de fission + actinides	- peuvent être présents dans le gel et les phases secondaires [2], [47], [53], [54],[55].
platinoïdes	- ne font pas partie du réseau vitreux - n'ont pas d'influence sur l'altération du verre [56]

Les influences des éléments chimiques du verre sur le pH, le gel et/ou les phases secondaires sont nombreuses et l'ensemble a un effet sur la vitesse résiduelle d'altération. En outre, les synergies entre les éléments ne sont pas toujours facilement mises en évidence d'autant plus que les variations de pH, la formation du gel et celle des phases secondaires sont souvent liées et qu'un élément peut intervenir dans des mécanismes antagonistes (Mg par exemple) vis-à-vis du ralentissement de l'altération. Néanmoins, les éléments qui contribuent à la précipitation de phases secondaires (Na, Zn, Ni, Fe, Mg…) consommant des éléments du gel protecteur (Si, Al, Ca principalement) vont avoir tendances à augmenter l'altération. Mais la situation est plus complexe car la précipitation de ces phases diminuent le pH de la solution ce qui est plutôt favorable à une baisse de l'altération. Contrairement aux alcalins, les éléments comme le bore qui stabilisent le pH en l'empêchant de devenir trop basique sont favorables à une diminution de l'altération.

I.3.3 Bilan sur les effets de la composition du verre sur la vitesse résiduelle d'altération en milieu aqueux

Le régime résiduel d'altération ayant un rôle central dans le cadre des futurs stockages en profondeur des colis de déchets vitrifiés, il est nécessaire de connaître les effets de composition sur la vitesse résiduelle. Il existe plusieurs domaines de composition de verres nucléaires comme les verres R7T7 et AVM et de nombreux éléments chimiques interviennent dans leurs compositions. Chacun de ces éléments peut avoir une influence plus ou moins grande sur le pH, le gel et les phases secondaires qui sont les principaux facteurs jouant sur la vitesse résiduelle d'altération. Les potentielles synergies entre éléments complexifient la compréhension du phénomène général. Globalement, les éléments qui participent à la précipitation de phases secondaires (Na, Zn, Ni, Fe, Mg…) en consommant des éléments du gel protecteur (Si, Al, Ca principalement) augmentent l'altération du verre. Cependant, la précipitation des phases secondaires diminue le pH de la solution et cela est plutôt favorable à un ralentissement de l'altération. D'ailleurs, les éléments comme le bore permettent de ne pas atteindre des pH trop basiques, contribuent à une diminution de l'altération. Les effets de composition sont donc complexes et couplés puisque les variations d'un élément modifient les teneurs d'autres éléments dans le verre et que les contributions à l'altération peuvent être antagonistes. Dans cette situation, pour aller plus loin dans la mesure de l'effet de composition sur l'altération des verres, l'utilisation des plans d'expérience est pertinente.

I-4 Utilisation des plans d'expérience dans la compréhension de l'altération des verres

Les plans d'expériences sont des méthodes optimisées pour comprendre des phénomènes et apporter des réponses aux questionnements lorsque le nombre des paramètres à étudier est important. Après un bref historique sur les plans d'expérience, le principe général d'un plan d'expérience va être présenté puis les différents plans utilisés par le passé pour étudier les effets de composition des verres sur leur altération seront détaillés.

I.4.1 Historique du développement des plans d'expérience

L'Homme réalise depuis longtemps des expériences pour l'étude et la compréhension de phénomènes qu'il souhaite maîtriser ou simplement comprendre. En effet, les connaissances à acquérir passent le plus souvent par l'expérimentation et il convient de choisir ou de développer une méthodologie adaptée à la problématique.

Voici un bref historique sur l'évolution des plans [57], [58] et [59] :

- XVI-XVIIème siècle : Francis Bacon est un pionnier du développement de méthodes expérimentales dans le domaine de l'agriculture. Par exemple, il étudie l'influence de plusieurs mixtures sur la vitesse de germination de grains de blé.
- XVIII-XIXème siècle : Arthur Young systématise la méthode expérimentale dans le domaine de l'agriculture et il aborde la notion de répétabilité des expériences afin d'étudier leur variabilité. James Lind cherche lui à comprendre l'influence de la consommation d'agrumes sur le scorbut dont souffrent certains marins. Quant à François Cretté de Palluel, il étudie les effets de l'alimentation des moutons.
- XIXème siècle : Les méthodes expérimentales se développent et s'étendent à un plus grand nombre de chercheurs : Claude Bernard en médecine et Johann Gregor Mendel en génétique par exemple.
- Années 1920-1930 : Sir Ronald Fisher lance le réel début des plans d'expérience en utilisant des méthodes rigoureuses d'expérimentations combinées avec des modèles statistiques. Ses travaux portent sur l'amélioration des rendements agricoles via les types d'engrais, les variétés végétales, les méthodes de culture… Fisher développe la notion de répétition qui permet l'estimation de la variabilité résiduelle et l'augmentation de la précision des expériences. Il étudie la répartition au hasard pour avoir une estimation non biaisée de la variabilité résiduelle et de l'influence des traitements expérimentaux. Enfin, il introduit les notions de contrôle local ou de constitution de blocs (pour augmenter la précision de l'expérience), d'expérience factorielle qui fait intervenir des facteurs dont les modalités sont liées et la notion de confusion d'interactions pour l'analyse des covariances.

- Années 1940-1950 : De nouveaux concepts de plans d'expérience apparaissent comme les plans de Plackett et Burman. La notion de surface de réponse est développée par Box et Scheffé adapte cette notion aux mélanges en 1958. De plus, Kiefer invente les plans optimaux en 1959.
- Années 1960-1970 : Taguchi est à l'origine des applications industrielles des plans d'expérience et de la propagation de cette méthode en industrie. Il crée une démarche de qualité totale où la conception de produits fiables et de bonnes qualités est mise en place.

Depuis, les plans d'expérience continuent de s'enrichir et leurs applications à des problématiques de recherches ou de productions sont nombreuses. Des algorithmes et des logiciels adaptés à la méthodologie des plans d'expérience sont développés pour leurs utilisations par le plus grand nombre.

La méthodologie plan d'expérience pour étudier les phénomènes n'est pas nouvelle puisqu'elle apparaît dès le XVI^{ème} siècle mais elle se développe de plus en plus pour permettre au plus grand nombre d'optimiser les études dans des domaines divers.

I.4.2 Principes de base des plans d'expérience

Selon les normes ISO 3534-3 de 1985 et 1999 [60], un plan d'expérience est un ensemble de modalités selon lesquelles un programme expérimental doit être réalisé. Il constitue un choix de variations d'un ou de plusieurs facteurs, ou des combinaisons de facteurs, à introduire dans l'expérience. La norme de 1999 complète en précisant qu'il s'agit d'une affectation de traitements à chaque unité expérimentale ainsi que de l'ordre temporel selon lequel les traitements doivent être appliqués.

Les plans d'expérience correspondent à une stratégie de planification d'expériences structurées afin d'obtenir des conclusions rigoureuses et adéquates de manière efficace et optimisée. Ils offrent les avantages d'obtenir des résultats avec un nombre optimisé d'expériences, de pouvoir étudier un grand nombre de variables simultanément en révélant leurs interactions potentielles et de modéliser les réponses du système étudié avec une précision optimisée.

Les plans d'expérience modélisent les phénomènes étudiés sous une forme mathématique générale de type [61]:

$$y = f(x_1, x_2, ..., x_n)$$

avec :

- y : grandeur étudiée qui est appelée la réponse.
- x_i : variables qui correspondent aux facteurs du plan d'expérience dont les effets sur la réponse veulent être connus. Ces variables peuvent être continues ou discontinues.

- f : fonction mathématique qui explique le mieux les variations de la réponse selon les différentes valeurs des facteurs.

Il existe plusieurs types de plans d'expérience dont les :

- plans factoriels complets : plans pour lesquels toutes les combinaisons possibles sont réalisées : 2^k essais s'il y a k facteurs à 2 niveaux.
- plans factoriels fractionnaires : plans qui permettent de réduire le nombre d'expériences d'un plan complet en se basant sur la matrice des effets d'un plan complet d'ordre inférieur (2^{k-p} essais avec p un nombre entier inférieur à k).
- plans en blocs : plans qui constituent des groupes d'unités expérimentales homogènes appelés blocs (exemple : des patients du même âge).
- plans de mélange : plans qui portent sur l'étude des effets des différentes proportions des composants d'un mélange.

Dans le cas d'un plan de mélange et d'un modèle du second degré par exemple, l'équation générale précédente devient :

$$y = \Sigma a_i x_i + \Sigma a_{ik} x_i x_k$$

avec:

- a_i : coefficient du modèle associé à la variable x_i.
- a_{ik} : coefficient du modèle associé au terme croisé entre les variables x_i et x_k.
- $\Sigma x_i = 1$ car la somme des variables est égale à 1 pour un mélange.

En ce qui concerne la démarche de plan d'expérience, les différentes étapes qui peuvent être associées à la construction d'un plan d'expérience sont indiquées Figure 9 [62],[63],[64],[65].

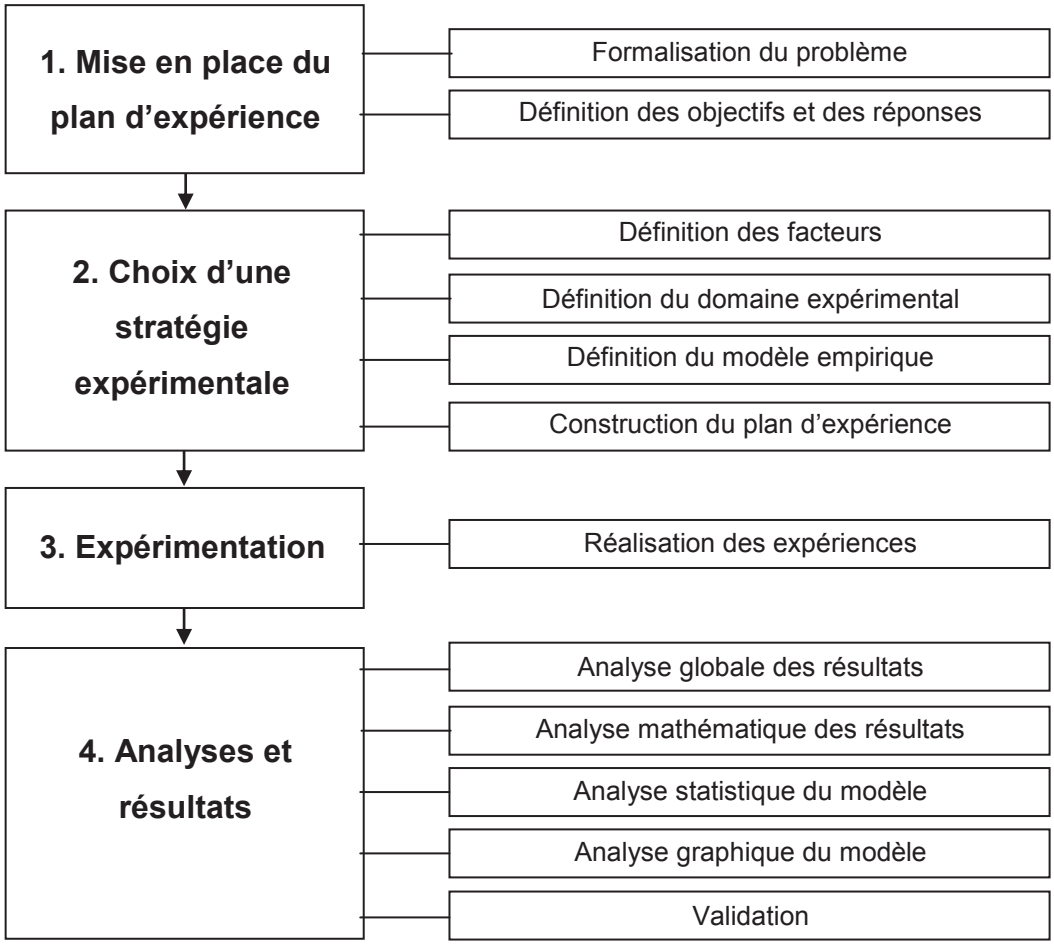


Figure 9 : Schéma représentant les étapes de constructions d'un plan d'expérience

Cette stratégie de plan d'expérience permet donc une optimisation du temps et des moyens utilisés pour étudier un phénomène. Elle est applicable à tous les domaines de la recherche en adaptant au cas par cas le type de plan d'expérience à la problématique étudiée.

A l'aide d'une démarche rigoureuse, la stratégie de plan d'expérience s'adapte au cas par cas pour optimiser le temps et les moyens mis en jeu pour des études dans de nombreux domaines. Dans un premier temps, une analyse et une définition du problème dans son ensemble doivent être effectuées. A partir de là, les expériences permettant de résoudre ce problème sont réfléchies et réalisées. Par la suite, les résultats sont exploités à l'aide d'outils mathématiques, statistiques, graphiques… Enfin, une validation des résultats est réalisée.

I.4.3 Les précédents plans d'expérience sur les effets de compositions des verres nucléaires

La démarche de plan d'expérience qui vient d'être présentée est judicieuse pour étudier les effets de compositions des verres nucléaires étant donné les nombreuses combinaisons possibles de compositions dans un domaine de verre. Ainsi par le passé, des plans d'expériences ont déjà été mis en place pour étudier les effets de compositions des verres nucléaires [66].

I.4.3.1 Présentation du plan d'expérience R7T7 de 1999

Un premier plan d'expérience sur les verres R7T7 [67] a été lancé en 1999 dans le but d'établir la faisabilité d'un verre homogène dans le domaine étudié (certaines compositions peuvent s'avérer ne pas être élaborables) ainsi que les équations statistiques décrivant la vitesse initiale d'altération à 50°C et à 100°C et la vitesse résiduelle d'altération à 50°C [1] des verres en eau pure. Ce plan a été élaboré à l'aide du logiciel NEMROD [68],[69] qui permet de gérer le plan d'expérience de sa conception à l'exploitation des résultats expérimentaux. Les variables et les gammes de variations choisies avec les connaissances scientifiques de l'époque sont présentées sur la Figure 10.

Variables (Σ=90,5% du verre)
42.40 < SiO_2 < 51.68
12.40 < B_2O_3 < 16.50
8.10 < Na_2O < 11.00
3.60 < Al_2O_3 < 6.60
0.40 < Fe_2O_3 + NiO + Cr_2O_3 < 5.60
0.01 < Fines < 6.85
3.53 < PF+Act <17.95
Constantes
CaO = 4.0
P_2O_5 = 0.5
ZnO = 2.5
Li_2O = 2.0
ZrO_2 (fritte) = 0.5
Contraintes relationnelles
3.01 < SiO_2/B_2O_3 < 3.47
7.0 < PF+Act+Fines < 18.0
PF+Act > Fines
SiO_2+B_2O_3+Al_2O_3 > 60.0

Figure 10 : Variables et leurs domaines de variation, constantes et contraintes relationnelles du plan d'expérience R7T7 de 1999

Comme l'indique la Figure 10, les taux de calcium, phosphore, zinc et lithium sont maintenus constants dans le domaine du plan d'expérience de 1999 contrairement au domaine de composition R7T7 (Tableau 3). De plus, des contraintes supplémentaires liant les composants sont présentes pour le domaine étudié par ce plan d'expérience R7T7 et une partie du taux de zirconium est fixée. Une comparaison des deux domaines de compositions (Figure 10 et Tableau 3) permet d'observer que le domaine étudié dans le plan d'expérience R7T7 de 1999 est inclus dans le domaine de composition R7T7 qui est légèrement plus vaste.

En ce qui concerne le plan d'expérience R7T7 de 1999, la variable « fines » contient les éléments Zr, Mo, Mn, U, Th, Ru, Rh et Pd. Quant à la variable « produits de fission + actinides » (PF + act), elle contient les éléments Te, Sr, Zr, Mo, Mn, Cs, Ba, Y, La, Ce, Nd, Pr, U, Th, Ag, Cd, Sn, Ru, Rh et Pd. Les spectres de composition de ces deux variables correspondent à ceux d'une solution issue d'un combustible « UOx1 » (eau légère).

La présence de ces deux variables et leurs compositions sont dues au procédé industriel de vitrification. En effet, le flux de produits de fission à vitrifier est issu de la réaction de combustible nucléaire dans le réacteur. Sa composition dépend principalement de la nature du combustible et de son temps de séjour dans le réacteur nucléaire. De plus, le flux de fines à vitrifier provient du cisaillement des gaines de combustible lors du procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by Extraction) et il contient également des insolubles de dissolution. L'ensemble de ces flux mélangés à des flux d'ajustement en sodium et aluminium sont mis en présence d'une fritte de verre de composition fixe lors du procédé de vitrification. La fritte de verre apporte une base d'éléments pour la formation du verre (Si, B, Li, Al, Na, Ca, Zr, Zn…).

En utilisant le logiciel NEMROD, la formulation des compositions des verres est réalisée avec un modèle statistique fixé par le concepteur du plan d'expérience. Par conséquent, un modèle statistique a priori a dû être postulé en fonction des interactions et rôles probables des variables. La forme de cette équation postulée pour optimiser le nombre d'essais est la suivante (les concentrations sont en pourcentage massique d'oxyde) :

Grandeur modélisée (ex : vitesse résiduelle d'altération) = b_1Si + b_2B + b_3Na + b_4Al + b_5Fe + b_6Fines + b_7Produits de Fission + b_{12}(SiB) + b_{13}(SiNa) + b_{14}(SiAl) + b_{15}(SiFe) + b_{16}(SiFines) + b_{17}(SiProduits de Fission) + b_{23}(BNa) + b_{34}(NaAl)

Cette équation comprend les termes correspondants aux 7 variables plus les termes croisés associés au silicium ainsi que les termes croisés (BNa) et (NaAl). Elle entraîne une construction du plan qui est fondée sur des a priori sur l'influence de la composition du verre sur sa vitesse d'altération. Le choix qui a été fait dans les années 1990 était donc de privilégier les interactions entre les variables et le silicium, la relation bore-sodium ainsi que celle entre sodium et aluminium.

Le logiciel a proposé à partir des conditions entrées l'élaboration de 25 verres dont 22 pour fonder le modèle et 3 pour le valider (Annexe 1).

En ce qui concerne les expériences de mesure de vitesse résiduelle d'altération en eau pure lancées en mars 1999, les conditions expérimentales étaient les suivantes (Tableau 6) :

Tableau 6 : Tableau présentant les informations relatives aux expériences d'altération en régime résiduel des verres du plan R7T7 de 1999.

Forme du verre	Poudre
Granulométrie	Plage : 60-100 µm de diamètre équivalent
Masse de poudre engagée	30 g
Nature de la solution altérante	Eau pure
Volume de solution	300 mL
Rapport Surface de verre/Volume de solution	Environ 60 cm^{-1} (à partir des mesures BET)
Prélèvement	Annuel
Eléments de la solution dosés par ICP-AES	Si B Na Li

Les valeurs de vitesse résiduelle d'altération calculées par régression linéaire sur les 5 mesures de concentrations de bore (cf II.3.3.1) passées en solution effectuées entre 1 et 5 ans d'altération sont comprises entre 0,1 10^{-4} et 1,6 10^{-4} $g.m^{-2}.j^{-1}$. L'incertitude est estimée à 0,1 10^{-4} $g.m^{-2}.j^{-1}$. Le modèle statistique établi avec le logiciel NEMROD permet de décrire les variations de vitesse résiduelle pour les verres appartenant au domaine de composition R7T7 étudié [1] :

$Vr_{1\ à\ 5ans}$ (à 50°C en 10^{-5} $g.m^{-2}.j^{-1}$)= -261,75 Si -1677,12 B -431,55 Na -359,84 Al +61,72 Fe +48,13 Fines + 210,82 Produits de Fission + 3207,92 (SiB) + 147,52 (SiNa) + 1513,98 (SiAl) + 602,74 (SiFe) + 768,17 (SiFines) + 397,82 (SiProduits de Fission) + 5389,13 (BNa) + 53,30 (NaAl)

Les effets de composition peuvent être visualisés sur la Figure 11 (F = fines et PF = produits de fission). En 2004 [1], les conclusions sont que les vitesses résiduelles d'altération les plus faibles du domaine de composition étudié sont observées pour les compositions ayant un taux de silice et de produits de fission élevés et de faibles teneurs en sodium et bore. De plus, il semble que la présence d'aluminium diminue la valeur de la vitesse résiduelle.

Cependant, les connaissances sur l'altération ont évolué depuis 1999 et il s'avère que certains éléments jouant un rôle significatif sur la vitesse résiduelle n'ont pas été pris en compte dans le plan d'expérience. Par exemple, le cas du calcium ou du zirconium qui jouent sur le développement du gel [1],[50] ou du zinc qui influe sur les phases secondaires [1],[30].

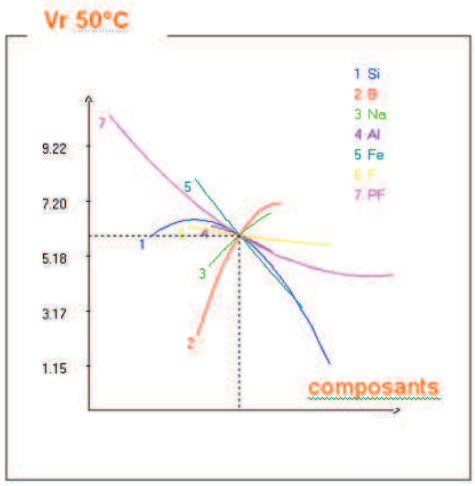


Figure 11 : Effet des composants sur la vitesse résiduelle d'altération à 50°C issus du plan R7T7 de 1999. En abscisse, la teneur du composant varie entre sa borne basse et sa borne haute autour de son centre de gravité (les teneurs des autres constituants étant égales à celles de leur centre de gravité)[1]

Le plan d'expérience R7T7 de 1999 a permis d'étudier les effets de composition du verre sur l'altération dans le domaine R7T7. Ses principales faiblesses sont la présence des éléments Ca, Zr et Zn en constantes du plan et la présence d'interactions postulées initialement dans l'équation statistique. Les expériences d'altération des 25 verres du plan (22 pour le construire et 3 pour le valider) indiquent des vitesses résiduelles entre 1 et 5 ans comprises entre 0,1 10^{-4} et 1,6 10^{-4} $g.m^{-2}.j^{-1}$. De plus, les effets de composition statistiques observés sont une diminution de la vitesse résiduelle pour une augmentation des taux de Si, de Al ou des produits de fission et pour une diminution des teneurs en Na et B.

I.4.3.2 Le plan d'expérience sur les verres AVM

Les verres AVM [66],[70] correspondent à l'ensemble des verres provenant de l'Atelier de Vitrification de Marcoule qui a vitrifié des déchets issus de différents combustibles (principalement de type graphite/gaz) entre 1978 et 2010. Il s'agit de verre borosilicatés qui se distinguent des verres R7T7 principalement par leur plus grande teneur en aluminium et en sodium, par la présence de magnésium et par la plus faible teneur en produit de fission (Tableau 7). Les effets de composition des verres AVM sur leur altération (en régimes initial et résiduel) sont étudiés par un plan d'expérience dont les conditions sont présentées dans le Tableau 7 (le domaine AVM étant présenté dans le Tableau 4).

Tableau 7 : Variables et leurs domaines de variation, constantes et contraintes relationnelles du plan d'expérience AVM

Variables	$38,5 < SiO_2 < 46$ $16 < B_2O_3 < 19,5$ $15 < Na_2O < 18,8$ $9 < Al_2O_3 < 12,5$ $2,5 < MgO < 7,5$ $0 < F < 1,8$ $0 < P_2O_5 < 1,7$ $0 < PF+Act+MoO_3+Gd_2O_3+Ag_2O+plat. < 10,2$
Constantes	$SO_3 = 0,1$ $Cl = 0,1$ $CaO = 0,2$ $CdO = 0,5$ $Fe_2O_3+Cr_2O_3+NiO = 2,8$ $Li_2O = 0,4$
Contraintes relationnelles	Fritte constante $MgO+Al_2O_3 < 18,5$ $Al_2O_3 \leq 3*[(Na_2O+Li_2O)verre - 0,278SiO_2]$ $PF+Act+MoO_3+Gd_2O_3+Ag_2O+plat. > 0,5*MgO$

Ce plan d'expérience est composé de 22 compositions pour construire le plan et de 3 compositions pour le valider. Les compositions des verres du plan ont été obtenues à l'aide du logiciel NEMROD de manière similaire au plan d'expérience R7T7 de 1999. La forme de l'équation postulée pour optimiser le nombre d'essais est (les concentrations devant être exprimées dans l'équation en pourcentage massique d'oxyde) :

Grandeur modélisée (ex : vitesse résiduelle d'altération) = $b_1Si + b_2B + b_3Na + b_4Al + b_5Mg + b_6F + b_7P + b_8PF + b_{12}(SiB) + b_{13}(SiNa) + b_{14}(SiAl) + b_{15}(SiMg) + b_{16}(SiF) + b_{17}(SiP) + b_{18}(SiPF) + b_{23}(BNa) + b_{34}(NaAl) + b_{78}(PPF)$

Les termes croisés ont été choisis à la construction en se basant sur un effet prédominant du silicium, le fait que le sodium compense les charges du bore et de l'aluminium et l'observation de la cristallisation d'une phase silico-phosphate de terres rares pour des verres contenant plus de 2 %massique de P_2O_5.

Les conditions d'altération des expériences de lixiviation à 50°C en régime résiduel pour les verres du plan AVM sont présentées Tableau 8.

Tableau 8 : Informations relatives aux expériences d'altération en régime résiduel des verres du plan AVM

Forme du verre	Poudre
Granulométrie	Plage : 60-125 µm de diamètre équivalent
Masse de poudre engagée	30 g
Nature de la solution altérante	Eau pure
Volume de solution	300 mL
Rapport S/V	Environ 57 cm^{-1} (mesures BET)
Prélèvement	Toutes les quelques semaines puis annuel
Eléments de la solution dosés par ICP-AES	Si B Na Li Al

Les valeurs de vitesse résiduelle d'altération à 1 an sont comprises entre 1,4 10^{-4} et 7,2 10^{-3} $g.m^{-2}.j^{-1}$. Les tendances d'effets de composition sur cette vitesse d'altération à 1 an sont une diminution lorsque Si, Al et P augmentent et une augmentation lorsque Na, B, F et Mg augmentent.

De plus, Thien [70] a réalisé un travail statistique sur les données de vitesses résiduelles et les quantités de verre altéré du plan AVM entre 1820 et 3289 jours. Ce travail statistique consiste à réaliser une régression linéaire pour déterminer les effets des variables du plan AVM (cf II.4.2). Il est à noter que les vitesses résiduelles à cet avancement de l'altération sont comprises entre 5,0 10^{-6} et 9,6 10^{-4} $g.m^{-2}.j^{-1}$. Thien constate que Si et Al favorisent la durabilité du verre au contraire de B et Na. En ce qui concerne Mg, ce traitement statistique indique qu'il a tendance à faire diminuer la vitesse résiduelle d'une part et à augmenter la quantité de verre altéré d'autre part.

Ce plan d'expérience sur les verres AVM permet d'obtenir des informations sur les effets de composition sur l'altération des verres dans le domaine AVM. Les vitesses résiduelles sont mesurées à 1 an entre 1,4 10^{-4} et 7,2 10^{-3} $g.m^{-2}.j^{-1}$ tandis qu'elles sont comprises entre 5,0 10^{-6} et 9,6 10^{-4} $g.m^{-2}.j^{-1}$ lorsque l'altération atteint entre 1820 et 3289 jours. Les effets de composition statistiques qui se dégagent sont une diminution de la vitesse résiduelle lorsque Si, Al et P augmentent et une augmentation lorsque Na, B et F augmentent. Enfin, les verres AVM qui contiennent plus de Mg sont plus altérés.

I.4.3.3 Le traitement statistique des résultats d'altération des verres de West-Valley

Dans le cadre des études sur la vitrification des déchets de haute activité de West-Valley, des expériences d'altération ont été réalisées à l'Université Catholique d'Amérique au « Vitreous State Laboratory » [24]. De nombreuses compositions de verre ont été testées avant de trouver la composition finale des colis de déchets vitrifiés et son domaine de composition associé. Ainsi, des tendances sur les effets de composition ont été établies à partir de 98 expériences de lixiviation réalisées entre 1989 et 1994 dans les mêmes conditions d'altération (eau pure, 90°C, rapport S/V = 2000 m^{-1}, prélèvements de 4 mL toutes les quelques semaines puis annuels, renouvellement par ajustement du volume prélevé par de l'eau pure avec un débit d'environ 5 10^{-8} m/jour). L'altération des verres a été suivie par les concentrations de bore en solution.

Dans le cadre de l'étude publiée par Ribet S. et al [24], les verres altérés peuvent être classés en différentes catégories de comportement. La première regroupe les verres dont la vitesse chute rapidement et pour lesquels le milieu est rapidement saturé. La seconde rassemble les verres dont la vitesse chute lentement avec une subdivision selon la valeur de la perte de masse normalisée (notée NL) en bore atteinte à 100 jours ($NL<1,25$ $g.m^{-2}$; $1,25$ $g.m^{-2}$ $<NL<3$ $g.m^{-2}$ et $NL>3$ $g.m^{-2}$). En outre, l'ensemble de ces catégories peuvent être subdivisées en verre qui ont ou qui n'ont pas de reprise d'altération (parmi les 98 verres, aucune reprise d'altération n'a été observée pour les expériences où le pH (mesuré à 20°C) est inférieur à 10,7).

Un traitement statistique des résultats par régression linéaire a donc été effectué pour étudier les effets de composition [24]. En ce qui concerne les données sur les compositions utilisées, elles ont été simplifiées à 7 éléments représentant 90% de la composition totale (Si, B, Al, Li, Na, K et Fe), exprimées en %molaire et renormées à 1. De plus, les réponses étudiées ont été les vitesses à 7 jours, les vitesses à 1000 jours, les vitesses résiduelles entre 1000 et 3000 jours, les reprises d'altération et les pH à 20°C entre 300 et 1000 jours. Les réponses concernant les vitesses ont été travaillées sous forme logarithmique pour mieux répartir la distribution des vitesses.

Les tendances d'effets de composition sur la vitesse résiduelle issues du traitement statistique (sur 74 verres puisque les verres avec reprise d'altération et les verres dont la vitesse chute rapidement ont été enlevés pour ce calcul) sont que les éléments Si, Fe et Al fortement retenus dans la couche d'altération diminuent la vitesse résiduelle alors que les alcalins et le bore l'augmentent.

Les expériences d'altération sur les verres correspondant aux déchets de haute activité de West-Valley mettent en évidence des différences de comportement à l'altération dues à des effets de composition. Un traitement statistique donne la tendance d'une augmentation de la vitesse résiduelle entre 1000 et 3000 jours lorsque les teneurs en alcalins et en B augmentent et une diminution lorsque Si, Fe et Al sont présents en plus grande quantité dans la composition.

I.4.4 Bilan sur l'utilisation des plans d'expérience dans la compréhension de l'altération des verres

Les plans d'expérience constituent un outil judicieux pour l'étude des effets de composition des verres sur leur altération étant donné le nombre élevé de composants. Les travaux sur le plan d'expérience R7T7 de 1999, le plan AVM et l'étude statistique sur les verres de West-Valley mettent en évidence des effets de compositions et des valeurs de vitesses d'altération associés à leurs domaines de compositions respectifs. Les tendances statistiques de ces études indiquent une diminution de la vitesse résiduelle pour les verres R7T7 lorsque les taux de Si et de produits de fission augmentent ou que les teneurs en Na et B diminuent. Concernant les verres AVM, le traitement statistique révèle une diminution de la vitesse résiduelle lorsque Si, Al et P augmentent ou lorsque Na, B, F et Mg diminuent. Quant aux tendances statistiques tirées des expériences sur les verres de West-Valley, elles montrent une augmentation de la vitesse résiduelle pour des teneurs plus élevées en alcalins et B ou pour des valeurs plus faibles de Si, Fe et Al.

Le plan d'expérience de 1999 concerne les verres R7T7 étudiés dans notre étude. Sa limite principale est de ne pas faire varier des éléments comme Ca, Zr ou Zn qui ont une influence sur le gel d'altération et la précipitation de phases secondaires. Par conséquent, il est possible que certains verres R7T7 possèdent une vitesse d'altération supérieure à la valeur maximale atteinte avec ce plan R7T7.

I.5 Lois cinétiques et modélisation de l'altération des verres

Différents modèles ont été mis en place depuis les années 1980 pour décrire la phénoménologie de l'altération aqueuse des verres [1].

I.5.1 Les premiers modèles de l'altération des verres

Dans un premier temps, les modèles ont été développé avec une approche thermodynamique à partir de données allant jusqu'à plusieurs millions d'années sur les verres basaltiques qui peuvent être considérés comme des analogues des verres nucléaires [71]. Cette analogie a permis de construire une base de données géochimique qui peut être appliquée aux verres nucléaires pour prédire les phases qui précipitent et les épaisseurs de la pellicule d'altération entre 3 et 90°C. Ces prédictions ont été comparées aux observations d'épaisseurs de gel sur des durées entre 70 et 600 jours d'altération et les résultats sont similaires [72].

Ensuite, Grambow a proposé une loi générale de l'altération d'un verre nucléaire borosilicaté [73],[74] à partir de la forme donnée par Aagaard et Helgeson [75] à l'équation de dissolution des minéraux et de l'observation que la cinétique d'altération du verre est liée à l'évolution de la concentration de silicium en solution [74]. Grambow associe un complexe de surface basé uniquement sur le silicium à l'équilibre à l'interface réactionnelle verre/gel et postule que l'étape limitante est la rupture de la dernière liaison Si-O-Si entraînant la libération de l'espèce H_4SiO_4. Ainsi, il établit une loi cinétique d'altération sous la forme d'une loi du premier ordre ne dépendant que de l'activité de H_4SiO_4 et du pH et dont les paramètres sont déterminées expérimentalement :

$$V = k^{+} a_{H+}^{n} \left(1 - \frac{a_{H4SiO4}}{a^{*}_{H4SiO4}} \right)$$

avec k^+ la constante de vitesse,

a_{H+} l'activité en proton de la solution,

n une constante associée au pH,

a_{H4SiO4} l'activité de l'acide orthosilicique,

a^*_{H4SiO4} l'activité de l'acide orthosilicique à saturation.

Il est nécessaire de disposer d'une base de données expérimentales conséquente pour pouvoir ajuster les paramètres de la loi cinétique et les données géochimiques des phases secondaires qui précipitent. Un autre aspect critiquable du modèle [76] est la réaction limitante associée à l'hydrolyse de la dernière liaison Si-O-Si entraînant la libération de l'espèce H_4SiO_4 car l'hydrolyse de la silice est elle-même la succession de plusieurs étapes élémentaires [77].

Un autre modèle est proposé par Berger [78] et suppose que l'hydrolyse du verre est contrôlée par l'hydrolyse des oxydes formateurs en définissant une fonction d'affinité pour chaque réaction d'hydrolyse d'un oxyde simple sans tenir compte de la solubilité globale du verre. Il est fait l'hypothèse que ≡ Si-OH est l'espèce la plus réactive à pH neutre [79], que la silice amorphe est équivalent à la silice contenue dans le verre et que la formation d'un gel consomme 2/3 de la silice disponible. La loi cinétique est donc :

$$V = k^{+} C^{*}_{(i)} \left(1 - \left[\frac{a_{H4SiO4}}{K_{SiO_2(am)}} \right]^{0,33} \right)$$

Avec : k^+ la constante de vitesse,

$C^*_{(i)}$ la concentration de l'espèce précurseur i (≡ Si-OH) qui dépend du pH,

$K_{SiO2(am)}$ la constante de solubilité de la silice amorphe.

Etant donné que le taux de rétention du silicium dans le gel dépend des conditions d'altération [80], cette loi n'est pas pratique.

L'approche de Bourcier [81] consiste en un modèle où l'altération du verre est associée à une fonction d'affinité de dissolution du gel qui est considéré comme une solution solide idéale :

$$V = \frac{S}{V} \nu k \left(1 - \frac{Q}{K_{gel}} \right)$$

Avec : S/V rapport surface de verre sur volume de solution,

ν coefficient stœchiométrique associé à l'élément i dans le gel,

Q produit d'activité ionique du gel,

K_{gel} constante de solubilité du gel.

Par la suite, Daux [82] considère la dissolution du verre basaltique en 3 étapes qui sont la formation d'un verre hydraté, l'absorption d'hydroxyles sur le verre hydraté qui conduit à la formation du complexe activé et la dissociation du complexe activé entraînant la dissolution du verre. Il définit la loi de vitesse de dissolution du verre hydraté ainsi :

$$V = V_0 \left[OH^- \right]^{0,39} \left(1 - \frac{Q}{K_{VH}} \right)$$

Avec : V_0 la constante de vitesse,

Q le produit ionique des éléments du verre hydraté,

K_{VH} le produit de solubilité du verre hydraté.

Ce modèle traduit de manière acceptable la vitesse d'altération du verre basaltique en conditions dynamiques, en eau pure et en solution enrichie en silicium, à 90°C et sur une gamme de pH allant de 7,8 à 8,3 (mesurés à 25°C).

I.5.2 Les modèles plus récents avec une barrière diffusive

En appliquant la loi de Grambow indiquée précédemment sur les verres de type R7T7, Advocat a relevé le rôle central de la pellicule d'altération dans le terme d'affinité de la réaction d'hydrolyse [6]. De plus, il est nécessaire d'ajuster la solubilité de la silice même si cela ne suffit pas pour que la chute de vitesse expérimentale soit compatible avec celle prédite à partir de la loi du premier ordre appliquée à la concentration en silicium en solution. Cela s'explique par la pellicule d'altération qui constitue une barrière de diffusion. Le code LIXIVER [83] développé à partir de 1993 a permis d'estimer les coefficients de diffusion du silicium à travers la pellicule d'altération qui est associée à un solide poreux. Ces coefficients dépendent du degré de confinement de la solution et les expériences indiquent qu'ils sont compris entre 10^{-20} et 10^{-13} m².s^{-1}. Les équations associées à LIXIVER sont :

$$V = V_0 \frac{1 - \frac{C_{Si}}{C^*_{Si}}}{1 + \frac{V_0 e(t) C_v (1 - f_{Si})}{D_g C^*_{Si}}}$$

Avec : e(t) épaisseur de verre altéré,

$V_0 = k^+ e^{-\frac{Ea}{RT}} 10^{n(T).\max(pH-7;0)}$ vitesse d'altération initiale,

C^*_{Si} représente la concentration en Si total, avec spéciation en H_4SiO_4, $H_3SiO_4^-$ et $H_2SiO_4^{2-}$,

C_v est la concentration en Si du verre,

f_{Si} est le facteur de rétention du Si dans le gel,

D_g est le coefficient de diffusion du Si dans le gel.

A partir de 2001, un modèle nommé V(t) [84] est construit en se basant sur les équations du code LIXIVER. Ce modèle introduit un paramétrage du terme de partage du silicium entre la solution et le gel ($F_{Si} = 1 - e^{-\alpha C_{Si}}$), du coefficient de diffusion du silicium à travers le gel ($D_g = f(T ; S/V)$) et de la concentration en silicium à saturation ($C_{Si}^* = g(T ; S/V)$). Ces paramétrages sont mis en place à partir des expériences d'altération du verre SON68 disponibles à 50 et 90°C et ils dépendent principalement de la température et du rapport surface de verre sur volume de solution.

Un autre modèle est développé par Grambow et Müller en 2001 (nommé GM2001) et 2003 [85] en se basant sur les précédents travaux de Grambow [73]. Etant donné que l'altération ne s'arrête pas lorsque l'état de saturation en solution est atteint contrairement à ce qu'une loi du premier ordre traduit, ce nouveau modèle de Grambow et Müller inclut différemment la rétention de la silice dans la pellicule altérée. Plutôt qu'une dissolution de surface, le mécanisme sélectionné est la formation d'un gel poreux par hydrolyse du réseau vitreux et rétention de la silice. L'idée est qu'une fois que la vitesse d'interdiffusion ralentie et devient égale à la vitesse d'hydrolyse du réseau vitreux, la vitesse devient constante et un profil stationnaire de diffusion de l'eau se met en place. Le gel se développe alors tant que la saturation en silicium en solution n'est pas atteinte et il constitue une barrière diffusionnelle pour le silicium (le gel n'est pas une barrière de diffusion pour l'eau selon Grambow). Une fois la saturation atteinte, Grambow considère que la diffusion de l'eau devient l'étape limitante de l'altération et qu'elle est principalement localisée dans la couche de verre hydraté entre le verre sain et le gel (Figure 12).

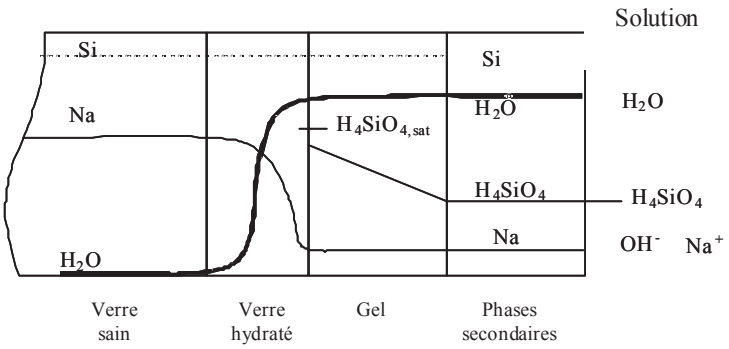


Figure 12 : Représentation graphique du modèle GM2001 établi par Grambow et Müller [85]

En ce qui concerne les équations associées au modèle de Grambow et Müller, la vitesse d'hydrolyse du verre à l'interface gel/verre hydraté est décrite par :

$$U(t) = \frac{\partial L}{\partial t} = \frac{k^+}{\rho_{glass}}\left(1 - \frac{a_{Si}}{K_{SiO_2}}\right)$$

avec : ρ_{glass} la densité du verre (kg.m^{-3}),

k^+ la vitesse de dissolution initiale (en kg.m^{-2}.s^{-1}),

a_{Si} l'activité de l'acide silicique,

K_{SiO2} la constante de saturation à la surface du verre.

De plus, la diffusion à travers le gel du silicium issu de l'hydrolyse du réseau est prise en compte par l'équation :

$$\frac{\partial m_{Si}}{\partial t} = D_{Si} \frac{\partial^2 m_{Si}}{\partial x^2}$$

avec : m_{Si} la molarité du silicium dissous (mole par litre de solution),

D_{Si} le coefficient de diffusion du silicium dans le gel ($m^2.s^{-1}$).

Le gradient de silicium dans le gel est supposé constant dans le modèle de Grambow et Müller 2001 alors qu'il a une forme exponentielle dans la dernière version.

En ce qui concerne la diffusion de l'eau à travers le verre hydraté, elle est modélisée par une relation d'advection/dispersion qui est adapté pour les calculs de transport d'espèces dans les milieux poreux.

La principale faiblesse du modèle de Grambow et Müller est la difficulté d'obtenir et d'ajuster les paramètres (coefficient de diffusion de l'eau dans le verre hydraté, coefficient de diffusion du silicium dans le gel, constante de saturation de la silice à l'interface gel/verre hydraté…) selon les conditions expérimentales.

I.5.3 Bilan sur les lois cinétiques et la modélisation de l'altération des verres

Les modèles et les lois cinétiques associées à l'altération des verres nucléaires ont été construits à partir de données expérimentales sur des verres basaltiques et synthétiques. Les expériences concernent en grande partie le régime de chute de vitesse et la compréhension de la formation de la pellicule d'altération et de l'affinité de la réaction d'hydrolyse. Les modèles d'altération indiqués partent d'une loi d'affinité de la réaction d'hydrolyse et s'affinent en tenant compte pas à pas de la pellicule d'altération. Le rôle de la couche de verre hydraté (entre le verre sain et le gel) devient de plus en plus prépondérant avec l'hypothèse qu'elle joue le rôle de barrière de diffusion pour l'eau. Il en est de même pour le gel qui est associé à une barrière de diffusion du silicium par Grambow et Müller.

A partir de ces modèles, le modèle GRAAL décrit dans la partie II.5 est développé pour l'étude du régime résiduel d'altération. Il repose sur l'hypothèse que la vitesse résiduelle est associée à la formation d'une interface réactive passivante en interaction avec la solution par une loi d'affinité de la réaction d'hydrolyse sur les principaux éléments Si, Al, Fe, Zr et Ca et prend en compte la précipitation de phases secondaires.

I.6 Bilan du chapitre Etat de l'art

Ce chapitre état de l'art présente la phénoménologie de l'altération d'un verre, les phases secondaires qui précipitent au cours de l'altération, les effets de composition du verre sur le régime résiduel et les plans d'expérience déjà utilisés pour étudier les effets de composition sur l'altération des verres nucléaires.

L'altération d'un verre peut se répartir en différents régimes de vitesse (initial, chute de vitesse, résiduel et éventuelle reprise d'altération) pour lesquels les mécanismes mis en jeu sont l'interdiffusion, l'hydrolyse et la formation de produits d'altération comme le gel et les phases secondaires. En fonction de la composition du verre et des conditions d'altération, ces mécanismes vont être plus ou moins prépondérants. En ce qui concerne le stockage en profondeur des colis de déchets vitrifiés, le régime résiduel est le plus important. Ainsi, les facteurs influençant la vitesse résiduelle comme le pH, le gel et les phases secondaires sont à étudier pour maîtriser le comportement à long terme des verres. En particulier, les effets de la composition du verre sur ces paramètres et donc sur la vitesse résiduelle sont à comprendre. Pour ce qui est des phases secondaires qui précipitent au cours de l'altération, elles sont principalement de nature phyllosilicate avec des rapports molaires élémentaires qui varient en fonction des conditions d'altération et de la composition du verre.

Les domaines de composition des verres nucléaires étant vastes compte tenu du nombre élevé d'éléments chimiques en jeu, l'utilisation de plans d'expérience pour étudier les effets de composition des verres est optimale. Ainsi des plans d'expériences ont été mis en place (plan R7T7 en 1999, plan AVM et exploitation statistique sur des verres de West Valley) et des tendances statistiques ont été obtenues. Une diminution de la vitesse résiduelle est observée pour les verres R7T7 lorsque les taux de Si, Al et de produits de fission augmentent ou que les teneurs en Na et B diminuent. A propos des verres AVM, le traitement statistique révèle une diminution de la vitesse résiduelle lorsque Si, Al et P augmentent ou lorsque Na, B, F et Mg diminuent. Enfin, une augmentation de la vitesse résiduelle pour les verres de West-Valley est observée pour des teneurs plus élevées en alcalins et B ou pour des valeurs plus faibles de Si, Fe et Al.

Des modèles cinétiques d'altération ont été développés depuis les années 1980 en se basant tout d'abord sur des lois d'affinité de la réaction d'hydrolyse et en intégrant au fur et à mesure le rôle de barrière diffusive du verre hydraté vis-à-vis de l'eau et du gel vis-à-vis du silicium. Ces modèles sont plutôt bien en accord avec les données sur le régime de chute de vitesse mais doivent encore être améliorés pour représenter correctement le régime de vitesse résiduelle.

Cet état de l'art montre l'importance de la précipitation des phases secondaires sur l'altération du verre et en particulier la nécessité de comprendre les phénomènes limitants associés. De plus, la composition du verre influence grandement la vitesse d'altération du verre et pour connaître la gamme de variation des vitesses résiduelles dans le domaine R7T7, il est nécessaire de tenir compte dans un plan d'expérience de l'ensemble des oxydes pouvant influencer la vitesse d'altération.

Chapitre II : Matériels et méthodes

Ce chapitre présente l'ensemble des matériels et des méthodes utilisés dans le cadre des travaux de thèse. Dans un premier temps, les outils et la méthodologie qui ont servi aux élaborations des verres et à la préparation des échantillons pour les expériences d'altération sont détaillés. Ce qui a permis de réaliser les expériences d'altération et de les interpréter est explicité ensuite. Cela concerne le principe des expériences d'altération, les techniques d'analyses de solution et de caractérisations du solide ainsi que les outils de formulation, de traitement statistique et de modélisation.

II.1 Elaboration des verres et préparation des échantillons

II.1.1 Elaboration des verres

L'élaboration des verres se déroule en deux étapes une fois que les compositions des verres sont déterminées. La première étape est la pesée des composants qui se présentent sous forme d'oxydes, de nitrures ou de carbonates et la deuxième étape est le traitement thermique (Figure 13).

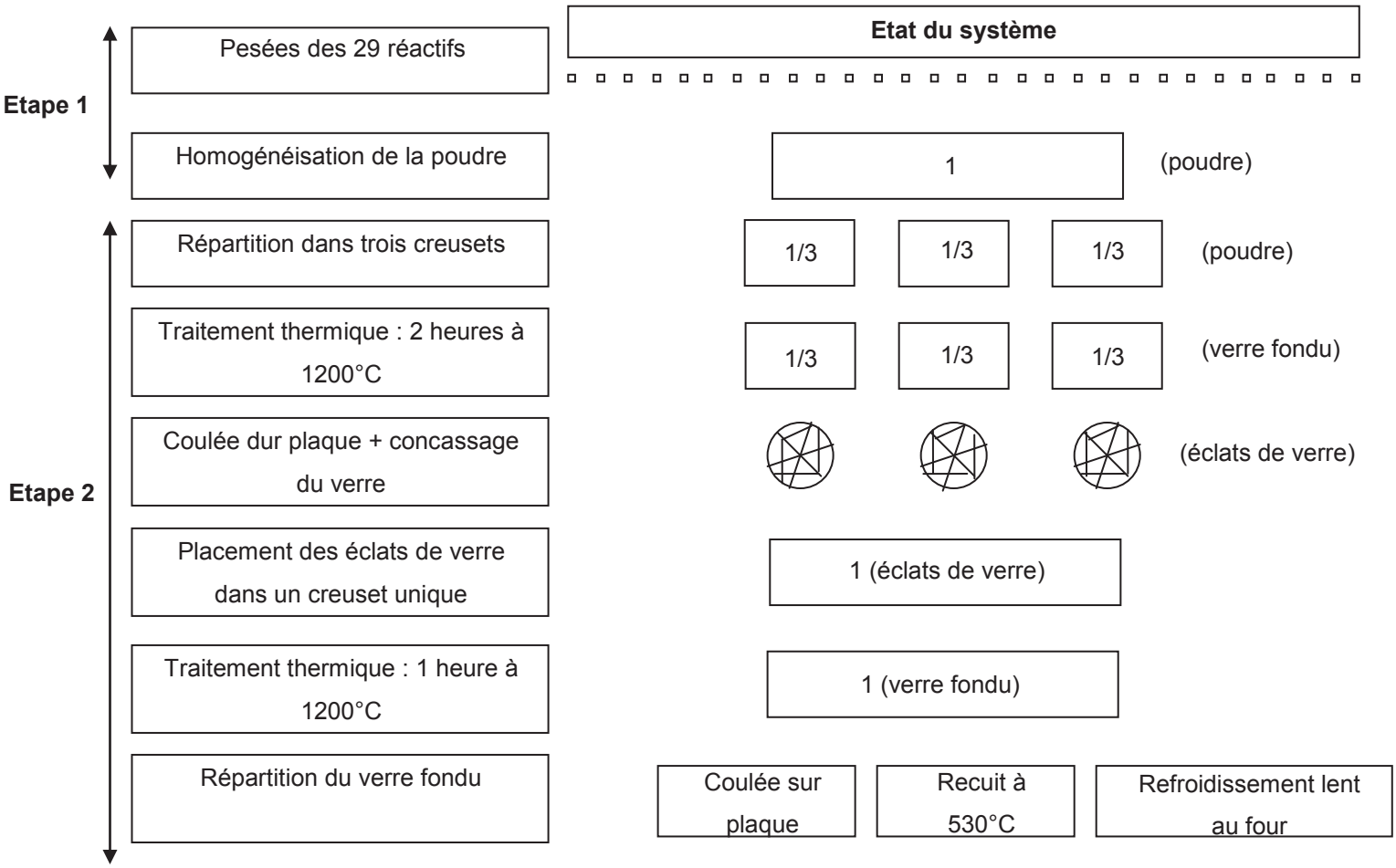


Figure 13 : Schéma représentant l'élaboration des verres : pesées (étape1) et traitement thermique (étape 2)

Le matériel utilisé pour peser les 29 réactifs (cf Annexe 2) de chaque verre est une balance au dixième de milligramme Sartorius ME254S, une balance au milligramme Sartorius LA620S pour les composants en grande quantité et une balance au dixième de milligramme METTLER AT400 sous sorbonne pour les réactifs CMR (cancérigène, mutagène et nuisible pour la reproduction). Des fiches de pesée sont créées pour connaître les masses et la nature des composants à introduire. Les poudres pesées sont placées dans un bocal qui est agité plusieurs minutes à l'aide d'un mélangeur TURBULA. Une fois le mélange effectué, la préparation est homogène et le traitement thermique peut être réalisé.

Le four utilisé pour l'étape de traitement thermique est un four à moufle Nabertherm LT 9/12/5W 2007 (3kW) placé sous aération. Un deuxième four à moufle Nabertherm LT 24/12/P320 2007 (4.5kW) permet d'effectuer les recuits dans des creusets en graphite dans le but d'obtenir des pastilles parallélépipédiques. Des creusets platine/or sont utilisés lors de l'élaboration afin de servir de contenants aux verres qui se démoulent relativement facilement et qui résistent à des températures de 1200°C. En effet, la température d'élaboration sélectionnée est de 1200°C. Ce choix est de l'ordre de grandeur des températures d'élaboration appliquées en industrie et devrait permettre d'avoir un verre homogène en empêchant la formation de certaines phases (molybdates de sodium, molybdates de calcium, chromites…) dont le liquidus est inférieur à 1200°C.

Etant donné la quantité de verre à élaborer (entre 500 et 600 g de verre) et la capacité maximale des creusets platine/or disponibles (avoisinant les 200 g de verre pour une chauffe à base de poudre de verre), 3 creusets sont utilisés à chaque élaboration. La poudre homogène est disposée dans des proportions similaires dans les 3 creusets qui sont placés dans le four à moufle. Le traitement thermique programmé dans le four est présenté sur la Figure 14. La première phase est la montée du four en température jusqu'à 1200°C avec une rampe de 400 °C/heure. Un palier à 1200°C est ensuite effectué afin d'affiner le verre pendant 3 heures. Cet affinage est coupé par une coulée du verre sur plaque au bout de 2 heures de palier afin de pouvoir homogénéiser le verre. Le verre, une fois refroidi, est concassé et replacé dans un unique creuset platine/or qui est remis au four à 1200°C pendant une heure. Cette étape est possible car le réactif a un volume plus faible qu'initialement étant donné qu'il n'est plus sous forme de poudre et que le creuset peut contenir 600 g de verre fondu (il faut « recharger » le creuset au bout de quelques minutes avec le reste du verre grossièrement concassé).

Une fois l'affinage terminé, le verre fondu est réparti en 2 traitements thermiques :

- environ 100 g sont coulés dans un creuset en graphite et placés dans le four de recuit à 530 °C (une heure à 530 °C puis refroidissement à 1 °C par minute jusqu'à 400 °C avant retour à température ambiante).
- la majeure partie du verre est coulée sur une plaque Inox et sert à obtenir de la poudre de verre.

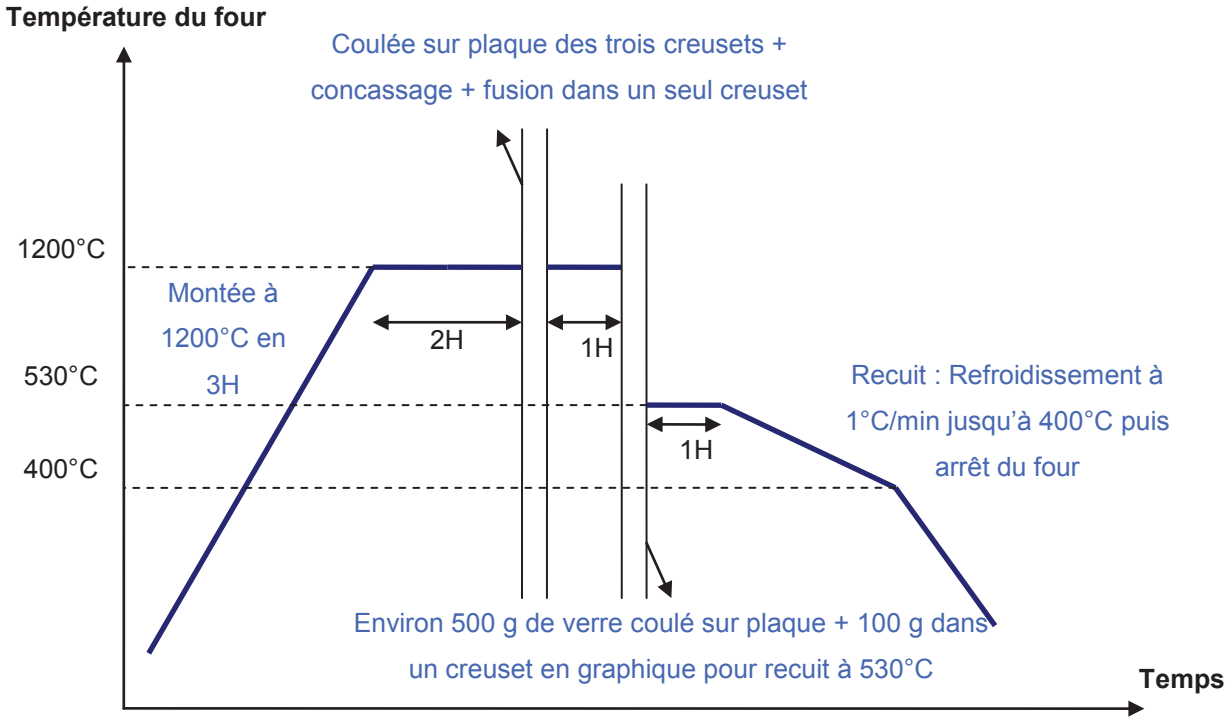


Figure 14 : Traitement thermique utilisé pour élaborer les verres en four à moufle

Les élaborations des verres du plan d'expérience sont réalisées en four à moufle à 1200°C avec un affinage de 3 heures et ce sont entre 500 et 600 g de verre qui sont obtenus pour chaque composition. La partie du verre coulé sur plaque Inox va permettre d'avoir de la poudre de verre alors que la partie recuit à 530°C pendant 1 heure va pouvoir être transformée en monolithes de verre.

II.1.2 Préparation des échantillons de verre pour l'altération

L'échantillonnage des verres a été confié à l'entreprise PRIMEVERRE basée à Montpellier (car la quantité de travail d'échantillonnage n'était pas réalisable dans le temps imparti). Il leur a été demandé de préparer 5 pastilles polies par verre ainsi que 150 g de poudre lavée de granulométrie 40-63 micromètres selon les protocoles rassemblés dans le Tableau 9 :

Tableau 9 : Protocoles de préparation des échantillons de verre

Action	Appareillage	Protocole
Préparation des pastilles polies	- scie diamantée ISOMET 5000 - Polisseuse ABRAMIN en automatique sous eau.	- étêtage du barreau et découpe de 6 pastilles d'environ 3 mm - polissage des 5 pastilles présentant le moins de défauts suivant la séquence de papier SiC (usage unique) sous eau : du grain 220, 500, 800, 1200, 2400 au grain 4000. Cette étape est suivie d'un polissage au grain diamanté sous alcool 6 µm, 3 µm et 1 µm.
Broyage, tamisage et lavage des poudres	- broyeur équipé d'un bol de 250 mL et de billes de 2 cm de diamètre en carbure de tungstène - tamis inox 0,125; 0,063 et 0,04 mm	- concassage manuel du verre coulé sur plaque - broyage en automatique (50 g de matière avec 5 billes à 40-50 tr/min pendant 3 minutes) - tamisage sur colonne de tamis : ouvertures 125 µm, 63 µm et 40 µm - récupération de la fraction 40-63 µm et lavage selon la norme ISO 719 - mesure de surface spécifique par méthode BET krypton (cf Annexe 3)

Pour chaque composition du plan, la préparation des échantillons de verre est composée de l'obtention d'environ 150 g de poudre de verre lavée à la granulométrie 40-63 µm dont la surface spécifique est mesurée par méthode BET krypton et de 5 monolithes parallélépipédiques polis (environ 25*25*3 mm^3).

II.2 Expériences d'altération des verres

II.2.1 Principe des expériences de lixiviation

Le but est de réaliser des expériences de lixiviation de verre par une solution altérante dans différentes conditions expérimentales (température, atmosphère inerte, rapport surface de verre sur volume de solution, nature de la solution, renouvellement de la solution, perturbation de la solution…) afin d'obtenir des informations sur la pellicule d'altération, les équilibres réactionnels ou bien sur les cinétiques d'altération du verre ou de précipitation des phases secondaires. En fonction du régime de vitesse étudié, il faut utiliser un rapport S/V (surface de verre sur volume de solution) plus ou moins élevé car ce paramètre est associé à l' « avancement » de l'altération du verre et son choix optimisé permet donc d'atteindre plus ou moins rapidement le régime souhaité. En outre, des prélèvements de solide et de liquide sont faits à différentes échéances en vue de les analyser. Des caractérisations du solide sont réalisées pour analyser la pellicule d'altération et des analyses de solution sont effectuées pour avoir des informations sur les cinétiques et les équilibres réactionnels. En effet, l'altération du verre est suivie par l'analyse des éléments mobiles du verre (le plus souvent : B, Na, Li et Mo) présents dans les prélèvements de solution. De la même manière, la cinétique de précipitation des phases secondaires peut être étudiée à travers les analyses en solution des éléments constituants ces phases.

II.2.2 Dispositifs expérimentaux

Les expériences de lixiviation sont réalisées en plaçant de la poudre de verre en présence de la solution altérante dans des réacteurs en polytétrafluoroéthylène de type Savillex® qui sont inertes vis-à-vis du système étudié (Figure 15). La poudre de verre doit être de la granulométrie désirée et la masse de poudre ainsi que le volume de la solution doivent être introduits dans les proportions qui permettent d'avoir le rapport S/V souhaité. Pour cela, il faut connaître la surface spécifique de la poudre de verre utilisée et l'intégralité des masses (réacteur vide, poudre de verre, solution…) sont pesées par une balance Sartorius 2200g précise au centième de gramme ou bien par une balance Mettler AE200 précise au dixième de milligramme. Dans notre étude qui concerne le régime résiduel d'altération, le rapport S/V utilisé est de 200 cm^{-1} car il permet progressivement d'atteindre le régime résiduel dans un délai de quelques mois compatible avec la durée d'une thèse. De plus, des monolithes de verre parallélépipédiques de surface négligeable devant celle de la poudre (environ 25x25x3 mm^3 ou 12,5x12,5x3 mm^3) peuvent être enfouis dans la poudre de verre en vue des futures caractérisations du solide. Afin de garantir l'étanchéité des réacteurs, du téflon est ajouté au niveau du pas de vis du couvercle du réacteur.

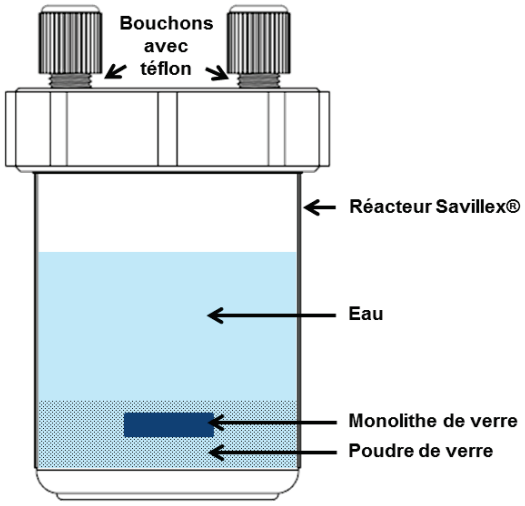


Figure 15 : Schéma d'un réacteur correspondant à l'expérience d'altération

Le réacteur est ensuite placé dans une étuve (Memmert D06062 Modell 600) à 50°C pour maintenir les expériences à une température constante qui correspond à la température maximale estimée du colis de verre en stockage profond lorsque l'eau entrera en contact avec le colis [86].

Les expériences de lixiviation consistent à placer de la poudre de verre en présence d'eau dans des réacteurs polytétrafluoroéthylène inertes avec un rapport surface de verre sur volume de solution adapté au régime d'altération souhaité. Des monolithes de verre peuvent être enfouis dans la poudre pour pouvoir effectuer des caractérisations du solide en cours d'expérience. Les expériences sont positionnées dans une étuve afin de maintenir la température constante.

II.2.3 Nature des solutions d'altération

Les solutions d'altération utilisées dans les expériences de cette étude sont de l'eau pure (résistivité de 18,2 MΩ.cm), de l'eau avec un ajout de $MgCl_2$ ou de l'eau appelée eau du COx (pour Callovo-Oxfordien) qui est une eau souterraine synthétique. Il s'agit d'une eau synthétisée en laboratoire en respectant les concentrations analysées pour l'eau souterraine en équilibre avec les minéraux présents dans la couche géologique du Callovo-Oxfordien, formation géologique susceptible d'accueillir le site de stockage des déchets de haute activité à vie longue. Cette solution d'altération permet donc d'étudier le comportement du verre vis-à-vis de l'altération dans une eau proche de celle présente dans le futur site de stockage en profondeur. Le protocole de synthèse de l'eau du COx pour des expériences à 50°C est présenté en Annexe 4. En outre, une analyse ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy) a été réalisée et elle confirme que les ordres de grandeurs des concentrations des principaux éléments sont bien ceux attendus (Tableau 10).

Tableau 10 : Concentration massique en mg/L et pH de l'eau du COx synthétique utilisée à 50°C

Eléments	Na	K	Mg	Ca	Sr	Si	Cl	SO_4	HCO_3	pH 25°C
Concentrations théoriques en ppm	966	39.1	99.6	397	17.5	9.83	1453	1345	232	6.65
Concentrations analysées en ICP-AES pour certains éléments en ppm	955	47	97	387		12				6.64

La solution d'altération du verre peut être de nature différente selon l'étude. Il peut s'agir d'eau pure (résistivité de 18,2 MΩ.cm) pour simplifier le système, d'eau chargée en un ou plusieurs élément(s) (comme le magnésium) pour étudier son(ses) effet(s) sur l'altération du verre ou bien d'eau du COx pour être représentatif de l'eau du futur site de stockage envisagé pour les colis de verre.

II.2.4 Conditions de renouvellement de la solution

Les conditions hydrodynamiques associées à la solution altérante peuvent grandement influencer l'altération du verre. En effet, en condition statique, les mécanismes liés à la lixiviation du verre vont imposer les conditions du milieu en termes de pH, de concentrations des éléments en solution ou bien des phases précipitées par exemple. Cependant, en condition dynamique, le débit permet un renouvellement de la solution altérante qui est susceptible de modifier les conditions d'équilibre obtenues en mode statique. Par exemple, le renouvellement peut apporter régulièrement des éléments en solution susceptibles de précipiter dans une phase secondaire en consommant par la même occasion des éléments de la pellicule d'altération passivante alors qu'en mode statique, ces éléments ne sont plus disponibles pour précipiter une fois que les quantités initiales sont consommées.

Dans le cas d'expériences d'altération, il faut également choisir de quelle manière les volumes prélevés en vue des analyses de solution et les pertes de volume par évaporation doivent être gérés. En effet, pour étudier l'altération avec un volume de solution constant afin de rester au même rapport S/V, il est nécessaire de compenser les pertes de volume ponctuellement et cela entraine un pseudo-renouvellement. Cependant, pour ne pas diluer la solution altérante, le choix de ne pas renouveler les pertes de volume peut être fait. Dans ce cas, il faut avoir optimisé le volume de solution initial en fonction du nombre de prélèvements pour qu'il y ait toujours de la solution dans l'expérience.

Pour les altérations des verres du plan d'expérience de notre étude, un pseudo-renouvellement avec un ajustement du volume de solution est réalisé. Il correspond à un débit Q/S d'environ 1,5 10^{-8} m/jour (environ 2 mL de solution par mois) et il a été choisi pour permettre le prélèvement minimal de solution suffisant pour analyser les éléments en solution. A titre de comparaison, le débit estimé en condition de stockage en profondeur est de l'ordre de 3 10^{-9} m/jour et à ces ordres de grandeur de débit, le

régime résiduel reste atteignable [24]. Afin de vérifier l'impact du pseudo-renouvellement sur l'altération des verres, 5 expériences en mode statique ont été réalisées (5 verres du plan d'expérience) en gardant les mêmes conditions expérimentales par ailleurs (Annexe 5). Ces expériences en statique montrent que le pseudo-renouvellement utilisé n'a pas d'influence sur l'altération du verre.

Les conditions hydrodynamiques d'altération peuvent influencer les expériences de lixiviation si le renouvellement de la solution est suffisant pour modifier les équilibres en solution ou bien alimenter l'apport d'un élément qui réagit avec le système. Dans les conditions de pseudo-renouvellement à un débit Q/S d'environ $1.5*10^{-8}$ m/jour (2 mL/mois), l'effet est négligeable et les expériences d'altération sont équivalentes à celles réalisées en mode statique.

II.2.5 Perturbations en cours d'expérience

Au cours des expériences d'altération, il est possible de perturber le système afin d'étudier la réaction de ce dernier ou bien d'ajuster la concentration d'un élément à une valeur de consigne.

Dans le cadre des expériences pour étudier l'impact de la précipitation de phases magnésiennes sur l'altération du verre, différentes solutions ont été ajoutées en cours d'expérience :

- Ajustement du pH par des ajouts de NaOH ou HNO_3 (0,5N) ;
- Ajout de magnésium dans la solution grâce à une solution de $MgCl_2$ (environ 40 $g.L^{-1}$) ;
- Ajout de silicium dans la solution grâce à une solution de SiO_2 amorphe (environ 2 $g.L^{-1}$) dissous dans NaOH (pH proche de 11).

Il est à noter qu'il aurait été plus cohérent d'ajuster le pH avec HCl pour ne pas introduire une nouvelle variété d'anion (NO_3^-) mais cela n'a pas été le cas puisque par habitude, l'ajustement de pH se fait au laboratoire avec la solution d'HNO_3 qui sert à la dilution des échantillons pour l'ICP-AES. En ce qui concerne les expériences en eau du COx synthétique, les taux de magnésium et de calcium ont été ajustés mensuellement à leurs valeurs initiales par des ajouts de $MgCl_2$ et $CaCl_2$. L'intérêt de ces opérations est de conserver les propriétés de l'eau du COx dont le magnésium et le calcium précipitent en cours d'expérience pour former des phases secondaires. En absence de ces ajustements, la solution altérante ne correspondrait plus à de l'eau du COx puisqu'elle ne permettrait plus la précipitation des phases contenant Mg et/ou Ca. Il est ainsi visé un rééquilibrage des concentrations de l'eau du COx avec les minéraux d'environnement de la couche du Callovo-Oxfordien (en conditions de stockage, le rééquilibrage de l'eau souterraine se fait en fonction de la solubilité des minéraux et compte tenu des capacités de transport du milieu, alors que dans ces expériences, il est fait mensuellement).

La perturbation en cours d'expérience permet d'étudier l'impact de l'ajout sur le système ou bien d'ajuster un paramètre à une valeur de consigne.

II.2.6 Prélèvements et analyses

Les prélèvements des expériences sont nécessaires pour étudier l'altération à travers l'analyse de la solution et la caractérisation du solide. Des prélèvements sont réalisés à différentes échéances plus ou moins rapprochées en fonction des cinétiques avec lesquelles évoluent les grandeurs à suivre.

Les prélèvements de solution se déroulent systématiquement de la manière suivante :

Avant chaque prélèvement, le réacteur est pesé par une balance Sartorius 2200 g précise au centième de gramme afin de contrôler la quantité de solution perdue par évaporation. Puis, une mesure de pH à 50°C de la solution altérante est effectuée à l'aide d'un pHmètre Metrohm 827 pH lab et d'une électrode au calomel saturé en KCl étalonnée à 50°C avec des solutions tampons de 6,87 et 9,18. Par la suite, le volume de solution souhaité est prélevé à l'aide d'une seringue et un ajustement du volume de la solution est réalisé si nécessaire avec une solution adaptée (eau pure, eau chargée en magnésium et calcium ou autres…). A chaque étape, la masse du réacteur est pesée à l'aide d'une balance Sartorius 2200 g précise au centième de gramme et l'expérience est replacée dans l'étuve à 50°C à la fin du prélèvement. Le contenu prélevé est alors filtré par un filtre 0,45 µm placé en bout de seringue ou bien par une cellule d'ultrafiltration centrifugée (15 minutes à 4500 tour/min) avant d'être placé dans une bouillotte. Ensuite, le volume prélevé est dilué par de l'eau (pour les analyses chromatographie ionique ou spectrophotométrie ultraviolet visible) ou par HNO_3 0,5N (pour les analyses ICP-AES) afin d'être dans les conditions d'analyses (volume suffisant, matrice d'analyse et être dans la gamme d'étalonnage de l'analyse). Toutes les masses nécessaires à la connaissance du coefficient de dilution sont pesées avec une balance Mettler AE200 au dixième de milligramme.

En plus des prélèvements de solution, des prélèvements de quelques grains de poudre peuvent être effectués pour des analyses MEB ou MET et des monolithes de verres peuvent être extraits pour des analyses MEB, MET ou TOF-SIMS (Time Of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry).

Les prélèvements sont nécessaires pour suivre les expériences en cours. Il peut s'agir de prélèvements de solution (analysés par ICP-AES ou chromatographie ionique par exemple) ou bien de prélèvements du solide (analysés par des techniques de microscopie électronique ou par TOF-SIMS par exemple).

II.3 Techniques de caractérisations

II.3.1 Technique de caractérisation du solide

L'ensemble des techniques de caractérisations du solide utilisées durant la thèse vont maintenant être détaillées. Elles sont destinées à analyser la composition du verre étudié, à observer et qualifier les produits néoformés (gel, phases secondaires), et ainsi à quantifier l'altération du verre (épaisseur de la pellicule d'altération).

II.3.1.1 Spectrométrie fluorescence X

La spectrométrie par fluorescence X est une méthode d'analyse chimique qui permet la quantification des éléments présents dans un échantillon. Elle est utilisée ici pour comparer la composition analysée du verre étudié avec sa composition théorique. Le principe consiste à exciter l'échantillon avec un rayonnement (rayon X) et à analyser le rayonnement réémis par l'échantillon par fluorescence X qui est caractéristique de la composition de l'échantillon. Les seuls éléments qui ne peuvent pas être analysés par fluorescence X sont les éléments légers comme B ou Li. Ils sont donc le plus souvent analysés respectivement par ICP-AES et absorption atomique. En plus d'être trop léger, ils interviennent dans la matrice utilisée pour préparer l'échantillon de verre à analyser via la technique de la perle fondue. Par ailleurs, un étalonnage est nécessaire pour obtenir les compositions des verres échantillons. Ainsi, dans le cas d'une analyse quantitative, des étalons adaptés à chaque élément avec une matrice de composition proche de l'échantillon sont réalisés avec la même technique de la perle fondue. En revanche, dans le cas d'une analyse semi-quantitative, des étalons standards de verre qui n'ont pas tous forcément une composition proche du verre échantillon sont analysés pour calibrer l'analyse fluorescence X. L'appareil utilisé est un Bruker Pionner S4 4kW.

La technique d'analyse par fluorescence X permet de déterminer la composition d'un échantillon de verre à partir du rayonnement émis par l'échantillon excité par des rayons X.

II.3.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage permet d'observer des échantillons à l'échelle du micron (voire de quelques dizaines de nanomètres) afin d'étudier la morphologie de l'échantillon au cours de l'altération. Le principe consiste à envoyer un faisceau d'électrons incident sur l'échantillon et de recueillir les électrons réémis par l'échantillon (cf Figure 16).

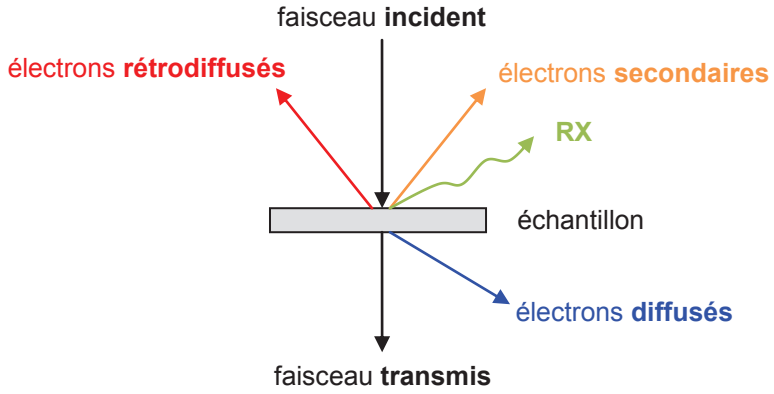


Figure 16 : Schéma montrant les interactions entre un faisceau d'électrons incident et l'échantillon analysé

En microscopie électronique à balayage, ce sont les électrons secondaires et rétrodiffusés qui sont principalement exploités. Le faisceau d'électrons incident crée une poire d'excitation d'environ 1µm^3. Il est possible de coupler le MEB avec une sonde EDS (Electron Dispersive Spectrometry) afin d'obtenir des informations semi-quantitatives sur la composition de la zone analysée. Dans le cas de verre, les échantillons se présentent souvent sous la forme de poudre de verre ou de monolithes bruts ou bien sous la forme de sections polies. La préparation d'une section polie consiste à enrober l'échantillon à observer avec une résine (4 g BUEHLER EpoThin® Epoxy Hardener + 10 g BUEHLER EpoThin® Epoxy Resin) et à abraser le coté à analyser à l'aide d'une succession d'abrasifs adaptés. Dans tous les cas, l'échantillon observé doit être conducteur pour pouvoir évacuer les charges dues à la quantité élevée d'électrons bombardant l'échantillon. Ainsi, l'échantillon est métallisé par un dépôt préalable de platine ou encore de carbone par exemple.

Les analyses de l'étude ont été effectuées avec un microscope JEOL JSM-6330F ou bien avec un Zeiss supra 55.

La microscopie électronique à balayage consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau d'électrons et à analyser une partie du faisceau d'électrons renvoyé (électrons retrodiffusés et secondaires). Le MEB est utilisé pour étudier la morphologie d'un échantillon à l'échelle micrométrique et analyser la composition locale (de l'ordre de quelques µm²) en couplage avec une sonde EDS.

II.3.1.3 Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission permet d'imager des échantillons pour étudier la morphologie et d'obtenir des analyses quantitatives élémentaires locales grâce à une sonde EDS. Le principe de la microscopie électronique en transmission consiste à focaliser un faisceau d'électrons sur l'échantillon et à détecter les électrons l'ayant traversé. Seuls les électrons traversant la préparation sont analysés (Figure 16). Ils sont de trois types :

- les électrons transmis n'ayant pas interagi avec l'échantillon,

- les électrons diffusés élastiquement (sans perte d'énergie) ou diffractés résultant de l'interaction des électrons incidents avec les atomes de l'échantillon. Dans le cas où ce dernier est cristallin, les électrons sont diffractés par le réseau.

- les électrons diffusés inélastiquement provenant de l'interaction des électrons incidents avec les cortèges électroniques des atomes de l'échantillon.

La préparation utilisée pour les monolithes de verre consiste à fixer l'échantillon avec de la laque d'argent puis à le métalliser (Au/Pd, Cr, ou les 2) afin qu'il soit conducteur. Ensuite, après dépôt d'une couche de platine de protection, une lame mince d'une centaine de nanomètres d'épaisseur est réalisée perpendiculairement au verre par FIB (Focused Ion Beam) avec un faisceau d'ions gallium (conditions finales de nettoyage : 5kV, 8pA). En effet, pour que les électrons puissent être transmis à travers l'échantillon, il est nécessaire que la préparation observée soit ultramince (épaisseur de l'ordre de 50nm à 300nm).

Les analyses MET sur les monolithes ont été effectuées chez Biophy Research à Fuveau (13710). Le microscope utilisé est un TEM Titan FEI où les électrons sont produits par une source FEG Schottky puis sont accélérés par une tension moyenne de 300 kV avant d'être focalisés sur l'échantillon par l'intermédiaire d'un ensemble de lentilles électromagnétiques et de diaphragmes. Des images TEM-BF (Bright Field – champ clair) ont été effectuées avec diaphragme objectif de 50 µm ou moins et les mesures d'épaisseurs ont été réalisées sur les images TEM sous le logiciel Digital Micrograph. Des images STEM (Scanning TEM) avec détecteur HAADF (High Angle Annular Dark Field Dectector – fond noir annulaire à grand angle) ont également été réalisées. En STEM, le faisceau électronique est réduit à une sonde très fine (diamètre de sonde subnanométrique) balayant l'échantillon. Avec un détecteur HAADF, seuls les électrons diffusés aux grands angles participent à la formation de l'image. Dans ce mode, le contraste est fonction du numéro atomique (plus un élément est lourd, plus il apparaît en clair sur l'image, et inversement) contrairement au mode TEM-BF.

En ce qui concerne les analyses MET effectuées sur les grains de verre altérés, les échantillons ont été confiés à Hélène Arena qui les a enrobés par de la résine hydrophile LR White (la résine vient remplacer la solution d'altération et l'échantillon conserve le même état que durant l'altération) et des lames minces ont été réalisées. Les images MET ont été acquises à l'ICSM par Henri-Pierre Brau grâce à un microscope Jeol 200CX avec des électrons accélérés à une tension moyenne de 200 kV.

La microscopie électronique à transmission exploite les électrons transmis à travers l'échantillon. Elle est utilisée pour étudier la morphologie d'un échantillon à l'échelle micrométrique et analyser la composition locale en couplage avec une sonde EDS.

II.3.1.4 TOF-SIMS

La technique d'analyse physico-chimique TOF-SIMS (Time Of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry) est utilisée pour caractériser l'extrême surface (du nm à quelque µm pour un profil) d'un

matériau. Le principe (Figure 17) consiste à envoyer sur la surface des ions incidents ayant une énergie de plusieurs keV et de détecter les ions secondaires émis suite à l'impact. En effet, le faisceau primaire d'ions incidents produit une cascade de collisions à la surface du solide et cela entraîne l'émission de divers rayonnements et particules depuis la surface (photons, électrons secondaires, particules neutres tels des atomes et molécules, cations et anions). En outre, les ions secondaires ne représentent qu'environ 10 à 30% des particules émises.

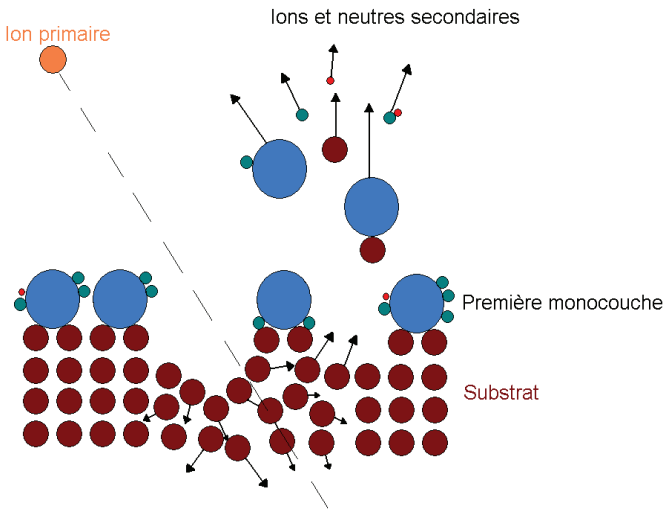


Figure 17 : Schéma présentant le principe du SIMS avec l'impact d'un ion primaire, la cascade de collision et les ions secondaires émis

L'intensité des ions secondaires émis pour une espèce A contenue dans une matrice M dépend de paramètres sous la forme :

$$I(A) = F_A D_A C_A I_p S_{A(M)} \Gamma_{A(M)} P_A$$

Avec :

- I(A) = intensité du courant ionique secondaire mesuré,
- F_A = abondance isotopique de l'espèce A (facteur uniquement lié à l'élément),
- D_A = efficacité de détection (facteur instrumental),
- C_A = concentration de l'espèce A dans la matrice M (facteur uniquement lié à l'élément),
- I_p = intensité du courant d'ions primaires (facteur instrumental),
- $S_{A(M)}$ = taux de pulvérisation spécifique à l'espèce A par unité de concentration (facteur lié à l'élément et à la matrice),
- $\Gamma_{A(M)}$ = rendement d'ionisation de l'espèce A dans la matrice M (facteur lié à l'élément et à la matrice),

- P_A = probabilité de formation du fragment A (facteur uniquement lié à l'élément).

Dans le cadre de l'étude, les profils sont faits avec un SIMS statique ce qui correspond au fait qu'il y ait un faisceau incident (ions O_2^+ de 1 keV et 265 nA sur une zone 300x300 µm²) qui permet l'abrasion de l'échantillon (pour faire un profil) et un deuxième faisceau primaire (ions Bi^+ de 25 keV et 1 pA sur une zone 80x80 µm²) qui permet l'analyse. Ces deux faisceaux sont émis alternativement pour abraser puis réaliser l'analyse à un niveau donné, puis abraser et analyser l'échantillon un niveau plus en profondeur et ainsi de suite. Pour la technique TOF-SIMS, les ions secondaires sont focalisés et envoyés avec la même énergie cinétique pour être détectés par un analyseur à temps de vol (d'où le préfixe TOF). Le paramètre clé est le rapport masse sur charge de l'ion secondaire car ces valeurs vont être distinguées dans le détecteur en fonction de leur « temps d'arrivée » qui est proportionnel à la racine carré du rapport masse sur charge. Le TOF-SIMS possède une très bonne résolution en masse et il permet donc de distinguer les différents isotopes d'un élément et d'obtenir des informations sur l'ensemble des éléments de l'échantillon.

Il est à noter que les profils sont tracés avec l'hypothèse d'une abrasion constante à travers les différentes couches de l'échantillon ce qui n'est pas forcément la réalité. En effet, la vitesse d'abrasion est calculée en divisant la profondeur du cratère finale (mesurée par un profilomètre) par le temps d'analyse ce qui donne une vitesse d'abrasion constante durant l'analyse. Or, selon la nature de la couche traversée par le faisceau (gel d'altération plus sensible au faisceau que le verre sain par exemple), la vitesse d'abrasion peut être plus ou moins rapide. Ainsi, les épaisseurs de couche calculées à partir des profils peuvent être plus ou moins erronées en fonction des écarts de vitesse d'abrasion. De plus, l'intensité du faisceau peut être amenée à dériver au cours de l'analyse. Pour limiter ce phénomène, les profils peuvent être renormés par rapport à un élément chimique présent dans l'échantillon dont la concentration reste constante sur l'intégralité de l'échantillon.

Les analyses ont été réalisées chez Biophy research à Fuveau (13710) sur un appareil TOF5 de la marque IONTOF. Elles ont pour but d'obtenir les profils de composition à la surface des échantillons (monolithes de verre), vérifier les ordres de grandeur des épaisseurs de verres altérés et détecter la présence d'une phase particulière à la surface.

La technique d'analyse TOF-SIMS caractérise la surface d'un matériau en abrasant l'échantillon et en analysant les ions éjectés en fonction de leurs charges et de leurs masses. Elle permet d'obtenir un profil en profondeur à partir de la surface pour chaque élément.

II.3.1.5 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier les phases minérales cristallisées et d'estimer leur degré de cristallinité. Le principe de l'analyse est d'envoyer un faisceau de rayon X sur l'échantillon avec un angle connu et de détecter le faisceau diffracté par l'échantillon. En effet, un cristal est constitué de plans atomiques séparés par une distance interréticulaire d_{hkl} (en angström) où les

indices h, k et l forment un triplé caractéristique d'un plan du cristal. Lorsqu'un faisceau de rayon X de longueur d'onde λ (en angström) interagit avec le cristal avec un angle θ (en degré), et que la distance caractéristique est un multiple de la longueur d'onde λ, le rayon incident est diffracté avec un angle égal à l'angle incident. La loi de Bragg donne la condition nécessaire à la diffraction (avec n un nombre entier) :

$$n\,\lambda = 2\,d_{hkl}\sin\theta$$

Par conséquent, en faisant varier l'angle d'incidence (θ) du faisceau de rayons X initial et en mesurant l'intensité du faisceau diffracté avec ce même angle θ, les distances interréticulaires et donc la structure de l'échantillon peuvent être obtenues.

L'analyse DRX est effectuée sur un diffractomètre Philips X'pert équipé d'un tube en cuivre ($\lambda_{Cu\ K\alpha}$ = 1,54 angströms) utilisé à 40kV et 40mA et d'un goniomètre avec un pas de 0,017° à la vitesse de 7 s/pas. Des fentes ¼° et ½° anti diffusion et divergence sont également utilisées et la gamme d'angle balayée va de 3 à 70°. Les diffractogrammes sont exploités à l'aide du logiciel EVA (Bruker) et les données sont comparées avec les fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

La diffraction des rayons X est utilisée pour identifier la structure cristalline d'un matériau et permet de connaître son pourcentage de cristallinité. Pour cela, un faisceau de rayons X est envoyé sur l'échantillon avec un angle qui varie et il est diffracté par les plans réticulaires du réseau cristallin pour certaines valeurs d'angle caractéristique du réseau.

II.3.2 Technique d'analyses des solutions d'altération

Les différentes techniques d'analyses de solution utilisées au cours de la thèse sont maintenant présentées. Elles permettent de mesurer le degré d'altération du verre (dosage des éléments mobiles), d'étudier le comportement différentiel des éléments et de mesurer la consommation des éléments apportés par la solution au cours de l'altération.

II.3.2.1 ICP-AES

La technique d'analyse ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy) permet d'analyser plusieurs éléments d'une solution à la fois. Le principe de l'analyse est d'ioniser l'échantillon dans un plasma d'argon (ICP) et de mesurer les intensités de chaque longueur d'onde grâce à des photomultiplicateurs qui détectent la lumière émise par le plasma. Les longueurs d'onde émises par un élément étant caractéristiques de cet élément, il est possible de quantifier chaque élément présent dans l'échantillon dans la mesure où il est présent en quantité supérieure à la limite de détection (plusieurs µg/L en général) et où l'appareil est étalonné.

Pour notre étude, les analyses ICP-AES sont réalisées au CEA/LCLT par un spectromètre Thermo Fisher iCAP6300. Une pré-analyse avec une dilution par 10 est effectuée sur l'échantillon afin de connaître les ordres de grandeur des concentrations à analyser et de sélectionner au cas par cas la longueur d'onde optimale pour chaque élément. Puis, des étalons adaptés à chaque échantillon sont analysés afin d'obtenir la mesure la plus précise pour chaque échantillon. Ces étalons sont analysés en début et en fin d'analyse de l'échantillon pour vérifier que la dérive de l'appareil est négligeable. Par la suite, les résultats des analyses ICP-AES sont multipliés par les coefficients de dilution associés lors du prélèvement pour obtenir les concentrations en solution altérante.

L'incertitude associée à l'analyse dépend de la sensibilité de la longueur d'onde choisie et de la quantité de l'élément à analyser. Globalement, l'incertitude sur les éléments majeurs est de l'ordre de 3-5% et elle augmente jusqu'à environ 20% pour les éléments mineurs.

L'ICP-AES est une technique multi-élémentaire qui permet de mesurer les concentrations des éléments en solution par ionisation de l'échantillon dans un plasma et détecter des intensités émises par le plasma aux longueurs d'onde d'intérêt selon l'élément recherché.

II.3.2.2 Chromatographie ionique

La chromatographie ionique est une technique d'analyse qui permet de doser des espèces ioniques d'une solution (par exemple : anions comme Cl^-, NO_3^- ou SO_4^{2-} et cations tels les alcalins ou alcalino-terreux). Le principe de l'analyse consiste à séparer les ions de l'échantillon en faisant circuler un éluant entrainant l'échantillon à analyser à travers une colonne dont les parois sont constituées de groupes fonctionnels chargés. La surface de la colonne entraine une rétention différente dont la durée est caractéristique de la nature des ions (pour un même type de colonne, une même nature de l'éluant et un même débit de l'éluant). Ainsi, en mesurant la conductivité électrique de la solution en sortie de colonne, en connaissant le temps de rétention caractéristique de l'ion à analyser et en réalisant un étalonnage, il est possible de doser les ions de la solution échantillon.

Le chromatographe utilisé est un Metrohm 850 Professional IC dont l'éluant HNO_3 circule avec un débit de 1 mL/min avec une concentration de 4 mmol/L dans une colonne METROSEP C 3 250 (alcool polyvinylique avec groupes carboxyliques) et les résultats sont exploités par le logiciel MagIC Net 1.0. Les éléments dosés dans le cadre de notre étude sont les alcalins et les alcalino-terreux.

La technique d'analyse chromatographie ionique permet de doser les ions présents en solution grâce à leur rétention lors du passage d'un éluant à travers une colonne.

II.3.2.3 Spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique de dosage basée sur la détection d'une longueur d'onde (associée à un complexe coloré) dont l'intensité augmente lorsque l'élément à analyser est

présent en quantité plus élevée. Ainsi, un réactif spécifique à l'élément à doser est ajouté à l'échantillon afin de créer un complexe coloré. Une fois le complexe créé, la solution est placée dans une cuve incolore et mise dans la chambre noire du spectrophotomètre. Par la suite, en réglant le spectrophotomètre à la longueur d'onde d'absorbance adaptée et en étalonnant le système, il est possible d'accéder à la concentration de l'élément dans l'échantillon grâce à la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon * l * C$$

Avec A l'absorbance, ε le coefficient d'extinction molaire (en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$), l l'épaisseur de la cuve (en cm) et C la concentration de l'élément à doser (en $mol.L^{-1}$).

Les analyses UV-visible sont faites par un spectrophotomètre Varian Cary 50 scan avec une cuve à section carrée de 10 mm de côté et des kits de dosages Si et B de la marque Spectroquant Merck. Les longueurs d'onde utilisées sont de 405 nm pour le bore et de 820 nm pour le silicium.

La spectrophotométrie UV-visible est utilisée pour déterminer la concentration d'un élément en solution grâce à la formation d'un complexe avec un réactif et à la mesure d'une absorbance à une longueur d'onde spécifique.

II.3.3 Traitement des résultats d'analyses de solution

Le traitement des résultats d'analyses est une étape importante. Il faut donc bien choisir la manière dont les résultats sont formulés/exprimés et les incertitudes associées doivent être connues.

II.3.3.1 Formules et expressions des résultats

A partir des concentrations en solution et des compositions des verres, les pertes de masse normalisées du verre sont calculées pour chaque élément [87]. Elles permettent de remonter à une masse de verre altéré qui est d'autant plus représentative de la masse de verre réellement altéré que l'élément choisi pour son calcul est mobile (qu'il passe facilement en solution et ne participe pas à la formation de la pellicule d'altération).

$$NL(i) = \frac{C(i)}{\frac{S}{V} * x(i)}$$

Avec :

- NL(i) perte de masse normalisée pour l'élément i (g/m^2),
- C(i) concentration massique en solution de l'élément i (g/m^3),

- S/V rapport surface de verre sur volume de solution en (m^{-1}),
- x(i) fraction massique de l'élément i dans le verre.

A noter que pour l'étude, les pertes de masse normalisées sont corrigées en ajoutant un terme associé à la masse d'élément soustrait à la solution lors de l'ensemble des prélèvements précédents. Ainsi quelle que soit l'échéance t du prélèvement (PE) :

$$NL_t(i) = NL_{t-1}(i) + \frac{C_t(i) * V_t(avantPE) - C_{t-1}(i) * V_{t-1}(aprèsPE)}{S * x(i)}$$

Avec les données t-1 qui correspondent aux données du prélèvement à l'échéance qui précède l'échéance t.

Les vitesses résiduelles d'altération (Vr) sont calculées en prenant la dérivée par rapport au temps de la perte de masse normalisée :

$$Vr(i) = \frac{d(NL(i))}{dt}$$

Il est possible d'obtenir une vitesse résiduelle pour chaque élément i mais dans cette étude, les vitesses sont calculées par rapport au bore qui est reconnu comme étant l'élément traceur de l'altération la plupart du temps. En effet, à des pH basiques au-delà de 11, il est possible de former des borates [46] qui ne permettent plus au bore d'être un bon traceur de l'altération. Globalement, les éléments qui sont susceptibles d'être traceurs sont les alcalins, le bore et le molybdène. En fonction des situations d'altération et des rétentions de chacun de ces éléments dans la pellicule d'altération, le traceur optimal de l'altération est choisi.

Enfin, les épaisseurs équivalentes pour l'élément i (Ee(i)) s'expriment par le quotient de la perte de masse (NL(i)) par la masse volumique du verre (ρ). Avec l'hypothèse que les grains de verre sont sphériques, elles se calculent par la formule :

$$Ee(i) = (1 - (1 - VA\%)^{(1/3)}) * R_0$$

En sachant que : $R_0 = \frac{3}{\rho * Ss}$ et $VA\% = \frac{C_t(i) * V_t + \sum_{j=1}^{t-1} C_j(i) * Vp_j}{m_0 * x(i)}$

Avec :

- VA% le pourcentage de verre altéré à l'instant t ;

- m_0 la masse de verre initiale (g) ;
- R_0 le rayon initial (m) ;
- ρ masse volumique du verre en (g/m^3) ;
- Ss surface spécifique du verre en (m^2/g) ;
- V_i le volume de la solution à l'instant i ;
- Vp_i le volume du prélèvement réalisé à l'instant i.

Le traitement des concentrations analysées est nécessaire pour exploiter et comparer les résultats. Dans le cadre des expériences de lixiviation, les résultats s'expriment le plus souvent en termes de perte de masse normalisée (NL) et de vitesse d'altération.

II.3.3.2 Incertitudes

Il est nécessaire d'estimer les incertitudes associées aux grandeurs mesurées afin de pouvoir les comparer et les utiliser correctement. Pour cela, il faut identifier les différentes sources d'incertitudes, les quantifier et savoir les propager dans les cas où elles entrainent des incertitudes sur d'autres grandeurs. Soit y la grandeur dont l'incertitude est cherchée et x_i les paramètres indépendants affectant la grandeur y avec $u(x_i)$ l'incertitude (écart type) du paramètre x_i, l'incertitude type composée $u_c(y(x_1,x_2,\ldots,x_n))$ associée à y s'exprime par [88] :

$$u_c(y(x_1,x_2,...,x_n)) = \sqrt{\sum_{i=1}^{n}((\frac{\partial y}{\partial x_i})^2 * u(x_i)^2)}$$

Avec la simplification possible de la différentielle partielle : $\frac{\partial y}{\partial x_i} \approx \frac{y(x_i + u(x_i)) - y(x_i)}{u(x_i)}$

Les incertitudes sur les NL(B) peuvent donc être estimées par la méthode du tableur décrite dans le guide EURACHEM/CITAC [88] traitant de la quantification des incertitudes. Ainsi, l'écart type sur les NL(B) est d'environ 7% soit un intervalle de confiance à 95% de plus ou moins 14% environ (il faut multiplier l'écart type par 1,96 pour obtenir l'intervalle de confiance de 95% dans le cadre d'une loi normale). Ces chiffres sont obtenus en considérant les incertitudes principales suivantes :

- 10% sur la surface spécifique mesurée par BET ;
- 10% sur la composition massique d'oxyde du verre sur l'élément Bore ;
- 3% sur les analyses ICP-AES des concentrations de Bore en solution ;
- 2% sur le volume de solution d'altération.

Il faut noter que dans les cas plus complexes, Kragten [89] a développé une méthode numérique pour calculer les incertitudes.

Pour évaluer les incertitudes sur les vitesses résiduelles, il faut pouvoir estimer l'incertitude associée à la mesure d'une pente à partir d'une courbe de points.

Soit (x_i, y_i) les coordonnées des n points sur lesquels la régression linéaire est effectuée. L'idée est de trouver les coefficients a et b de la droite y = ax + b tels que la somme des résidus e_i (avec $e_i = y_i - ax_i - b$) au carré soit minimale. Pour minimiser cette somme, la solution est [90] :

- $a = \frac{Cov(x,y)}{Var(x)}$ avec $Cov(x,y) = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x}) * (y_i - \bar{y})}{n}$, $Var(x) = \sum_{i=1}^{n}\frac{(x_i - \bar{x})^2}{n}$, $\bar{x}$ *et* $\bar{y}$ respectivement la moyennes des x_i et des y_i.
- $b = \bar{y} - a\bar{x}$

De plus les incertitudes (écart type) u(a) et u(b) associées aux coefficients a et b sont :

- $u(a) = \frac{u_e}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}}$ avec $u_e = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} e_i^{\,2}}{n-2}}$
- $u(b) = u(a) * \sqrt{\sum_{i=1}^{n}\frac{x_i^{\,2}}{n}}$

Pour réaliser ces calculs, le logiciel Lumière (SIER soft-16) est utilisé. Il s'avère que l'incertitude sur la pente (vitesse résiduelle) ne dépend pas de l'incertitude sur les points (NL(B)) si l'incertitude sur chaque point est identique (s'il n'y a pas de pondération de l'incertitude). Autrement dit, que les NL(B) aient 10, 20 ou 50% d'incertitudes, la vitesse aura la même incertitude associée indépendamment des 10, 20 ou 50%. En fait, c'est la disposition (ou alignement) des valeurs de chaque point qui va influencer l'incertitude de la pente.

Il est essentiel d'estimer les incertitudes des résultats pour pouvoir les comparer et évaluer la significativité des effets observés. Les incertitudes sur les NL peuvent être calculées via l'incertitude type composée en tenant compte des écarts types des grandeurs intervenant dans le calcul des NL. Concernant les vitesses, les incertitudes sont celles associées à la pente d'une régression linéaire réalisée sur des points expérimentaux.

II.4 Plan d'expérience : formulation des verres et traitement statistique

L'utilisation d'un plan d'expériences étant le plus adapté pour étudier les effets de compositions des verres, cette méthodologie a été mise en place pour répondre aux objectifs de la thèse. Ainsi, la manière dont les verres ont été formulés puis la méthodologie du traitement statistique utilisé sont décrits.

II.4.1 Formulation des compositions des verres

Pour notre étude, le type de plan d'expérience le plus pertinent est un plan de mélange car les compositions des verres sont exprimées en pourcentage et elles bouclent donc à 100%. Cela implique que le changement d'une teneur d'un élément entraîne donc une modification des concentrations des autres éléments. Les plans de mélange sont justement faits pour pouvoir gérer de tels systèmes où la somme des variables est fixée.

Il faut noter que les compositions de verre peuvent s'exprimer en pourcentage massique ou molaire par rapport aux oxydes ou bien aux éléments. Habituellement, les verriers expriment les compositions en pourcentage massique d'oxydes. Cependant au cours des mécanismes d'altération, ce n'est pas la masse d'oxyde mais bien les quantités relatives de chaque élément chimique qui entrent en jeu. Il faut donc choisir de quelle manière exprimer les données du plan de mélange en fonction de la situation de l'étude.

Pour construire le plan de mélange, il existe plusieurs logiciels ; la version 7 du logiciel « Design Expert » (Stat-Ease,Inc) est utilisée pour notre étude. En effet, elle possède un algorithme nommé « Distance Based Design » qui permet l'obtention des compositions du plan d'expérience en utilisant une stratégie de maximisation des distances et qui présente l'avantage d'écarter une composition, initialement retenue sans remettre en cause l'ensemble du plan d'expérience (ainsi, si les données expérimentales concernant un verre s'avéraient être non utilisables, ce verre pourrait être écarté sans dommage pour le reste de l'étude).

La construction s'appuie sur un simplexe (ensemble de points formant un réseau) dont les sommets sont associés aux variables du plan. Des types de points candidats sont sélectionnés afin de créer une liste de points parmi lesquels les compositions finales seront choisies. Pour un modèle quadratique (avec des termes du premier et du second ordre), les sites sont sélectionnés parmi :

- Les sommets du simplexe (« vertices ») ;
- Le barycentre du simplexe (« overall centroid ») ;
- Les milieux d'arête (« centers of edges ») ;
- Les centres de face (« constraint plane centroids ») ;

- Les milieux entre les sommets et les centres de face (« axial check blends ») ;
- Les milieux entre les centres de face et le barycentre du domaine + les milieux entre les milieux d'arête et le barycentre du domaine (« interior check blends »).

Si l'on prend l'exemple d'un système à 3 oxydes, le simplexe correspond à un triangle (Figure 18).

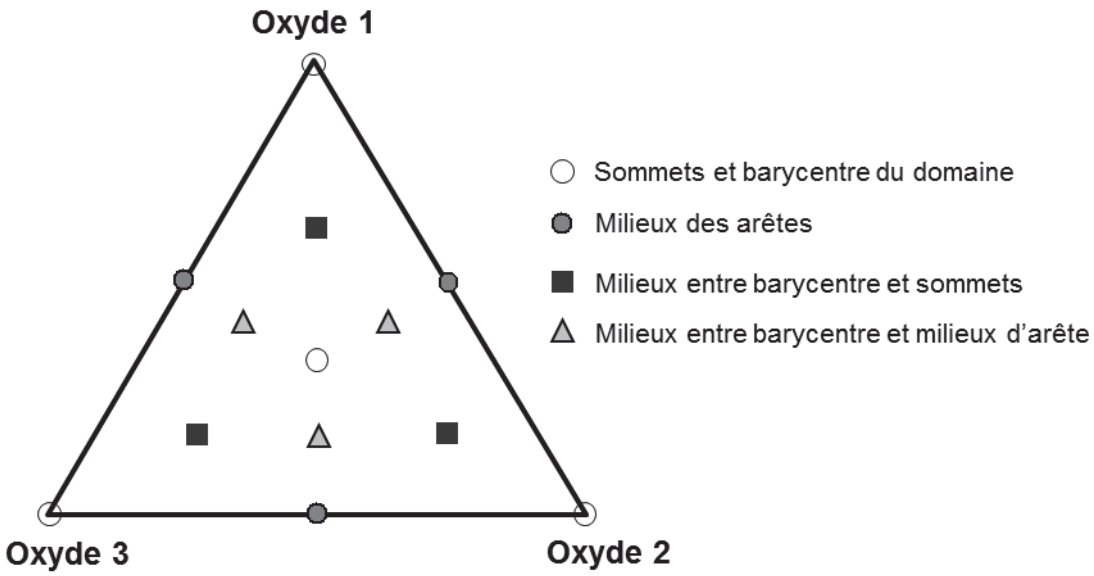


Figure 18 : Exemple de points candidats pour un système à 3 composants

Dans le cas où il y a des contraintes relationnelles qui s'appliquent sur le système, le simplexe voit sa géométrie modifiée (Figure 19). Le domaine de composition est donc changé mais le système de sélection des points candidats reste identique.

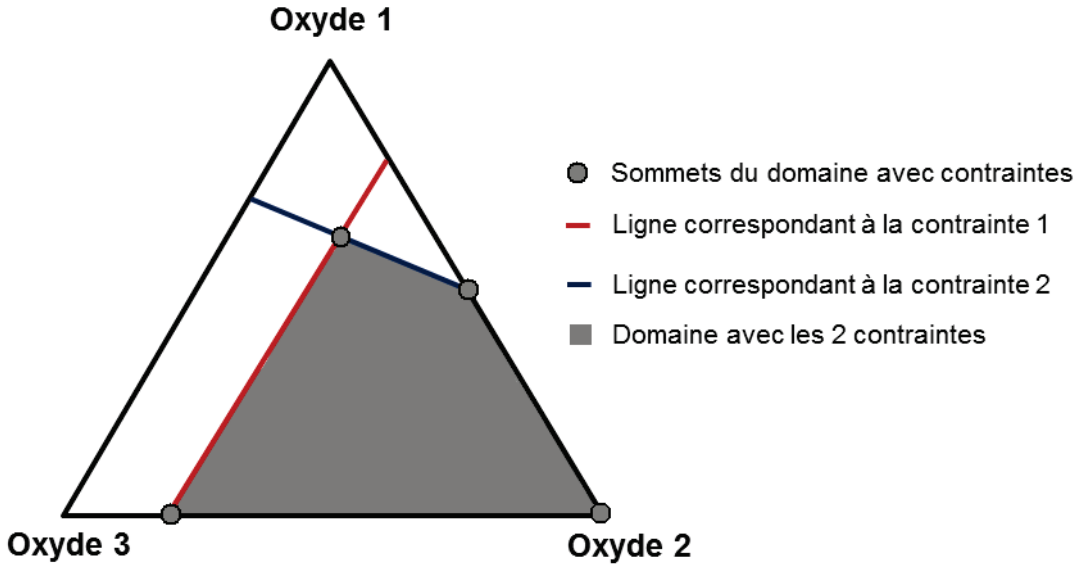


Figure 19 : Exemple de modification du domaine par des relations de contrainte pour un système à 3 composants

Une fois la liste des candidats obtenue, le logiciel Design Expert utilise l'algorithme « Distance Based Design » pour trier les candidats et afficher le nombre de compositions que l'on désire. Pour ce faire, il faut dans un premier temps choisir les conditions du plan d'expérience :

- choisir les variables ;
- indiquer les gammes de variation des variables ;
- entrer les contraintes du domaine ;
- sélectionner les types de points candidats retenus ;
- préciser le nombre de compositions que l'on souhaite obtenir.

L'algorithme choisit au hasard un point parmi les candidats (plusieurs tirages peuvent être demandés) et poursuit la sélection en prenant le point le plus éloigné en termes de distance euclidienne (norme vectorielle). Les points suivants sont ceux qui sont les plus éloignés de l'ensemble des points déjà sélectionnés (le troisième point est celui qui est le plus loin des deux premiers ; le quatrième correspond au candidat le plus éloigné des trois premiers etc). Une fois la liste des compositions obtenues, il suffit de prendre le nombre de points souhaités dans l'ordre de la liste pour avoir les compositions optimales du plan d'expérience.

L'un des avantages de cet algorithme est que si l'une des compositions de la liste doit être supprimée pour des problèmes d'élaboration du verre, il suffit de prendre la composition suivante dans la liste. En effet, l'optimisation de la liste des compositions par la maximalisation des distances n'est pas beaucoup diminuée par ce type de remplacement dans la mesure où ils ne sont pas nombreux. Par exemple, si l'on souhaite élaborer les 30 premières compositions de la liste et que le numéro 9 ne donne pas un verre homogène, il suffit d'élaborer la composition apparaissant en position 31 pour conserver l'optimisation du plan d'expérience.

Pour sélectionner la liste qui sera utilisée pour les compositions des verres (plusieurs listes peuvent être obtenues si plusieurs tirages sont utilisés par exemple), des calculs de déterminants de matrice ainsi que d'indicateurs liant les variables peuvent être réalisés :

Soit X la matrice de N lignes (N étant le nombre de compositions) et P colonnes (P étant le nombre de variables du plan) représentant l'ensemble des compositions de verre du plan d'expérience. Deux données sont calculées à partir de la matrice X :

- Matrice information= $({}^{t}X)*(X)$

La matrice d'information est définie comme étant le produit matriciel entre la transposée de la matrice X et la matrice X. Le déterminant de la matrice d'information donne une information sur la qualité du

plan d'expérience : plus il est grand, plus l'estimation des coefficients du modèle est bonne. Le calcul de $\log_{10}[\det({}^tX)*(X))]$ permet donc de comparer les différentes compositions de verres du plan d'expérience.

- Matrice des moments= $(1/N)*({}^tX)*(X)$

La matrice des moments est égale à la matrice d'information divisée par le nombre de compositions. En calculant le logarithme décimal du déterminant de la matrice des moments élevé à la puissance (1/P) soit $\log_{10}[\det((1/N)({}^tX)*(X))^{(1/P)}]$ avec N le nombre de compositions et P le nombre de variables, on obtient une indication sur le nombre pertinent de compositions à élaborer. En effet, le fait d'ajouter une composition au plan d'expérience n'est pas forcément profitable car cela peut déséquilibrer la distribution des traitements dans le domaine étudié. Ainsi le déterminant de la matrice des moments permet de comparer des stratégies expérimentales de tailles différentes. Si l'ajout d'une composition fait croître le déterminant de la matrice des moments alors cela améliore le rapport qualité-taille du plan d'expérience.

La méthode de plan de mélange est la plus adaptée à l'étude des effets de composition du verre. De plus, l'algorithme « Distance Based Design » permet de sélectionner les compositions du plan à partir des points candidats autorisés et présente l'avantage de pouvoir remplacer une composition de la liste sélectionnée (qui présenterait un problème à l'élaboration par exemple) par la composition à la suite de cette liste sans perdre l'optimalité du plan.

II.4.2 Traitement statistique des données expérimentales

Le traitement statistique des données expérimentales est un moyen d'obtenir des informations sur ces dernières dans la mesure où elles sont représentatives du phénomène à comprendre. Cette partie présente le principe de la régression linéaire multivariée qui est utilisée dans le cadre de la thèse ainsi que le logiciel JMP qui a permis de réaliser les traitements statistiques.

II.4.2.1 Principe de la régression linéaire multivariée

Le principe de la régression linéaire multivariée est explicité ici en commençant par l'obtention des coefficients du modèle prédictif, puis en précisant la manière dont les termes spécifiques au modèle sont calculés, en présentant les leviers et la fonction de variance et enfin en abordant la méthodologie pour obtenir des informations sur les effets des variables.

II.4.2.1.1 Obtention des coefficients du modèle prédictif

Dans le but de traiter les données du plan d'expérience (vitesses par exemple) et d'identifier les effets de composition, il est possible de créer des modèles par régression linéaire. Le principe de la méthode est décrit sur la Figure 20.

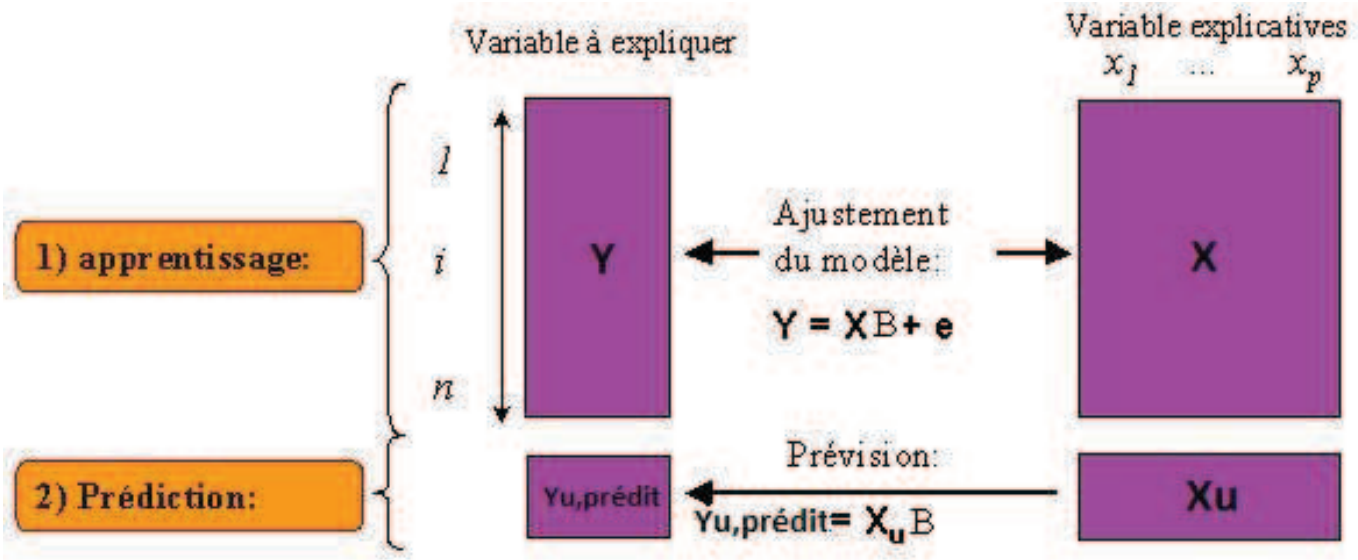


Figure 20 : Schéma présentant le principe de la méthode d'analyse par régression linéaire

Les variables à expliquer (vitesses par exemple) ainsi que les variables explicatives (les compositions des verres du plan pour cette étude) sont utilisées comme données d'apprentissage du modèle. Elles peuvent être respectivement représentées par la matrice **Y** (une colonne et n lignes) des y_i et la matrice **X** (p colonnes et n lignes) des $x_{i,p}$.

La régression linéaire consiste alors à trouver la matrice **B** des coefficients b_i telle que le produit **XB** représentant les prédictions du modèle $\mathbf{Y_{prédit}}$ soit le plus proche de **Y** (minimalisation des résidus **e**). Quelle que soit la ligne i parmi les n lignes, cela revient pour un modèle du premier ordre à trouver les p termes b_i et les n termes e_i tels que :

$y_{i,prédit} = b_1 * x_{i,1} + b_2 * x_{i,2} + \ldots + b_p * x_{i,p}$ et que les résidus ($y_i - y_{i,prédit} = e_i$) soient minimum.

L'ensemble forme donc un système de n équations linéaires à *n+p* inconnues (b et e) et admet donc une infinité de solutions. La solution sélectionnée est celle qui minimise globalement l'ensemble des écarts à la linéarité (coefficients e minimum).

Une fois les coefficients b_i optimisés, le modèle permet de prédire des variables à expliquer (vitesses par exemple) $\mathbf{Y_{u,prédit}}$ à partir des variables explicatives (compositions par exemple) $\mathbf{X_u}$ en utilisant la formule :

$$Y_{u,prédit} = X_u * B$$

Dans notre étude, n est le nombre de compositions de verre du plan d'expérience et p est le nombre de variables du plan. La matrice $\mathbf{X_u}$ peut par exemple être associée à la matrice de composition des verres élaborés pour la validation externe du modèle. Pour valider le modèle de manière externe, une solution consiste à fixer une incertitude qui soit satisfaisante par rapport au contexte d'application du modèle, appliquer le modèle sur des données externes qui respectent toutes les conditions du plan d'expérience et calculer l'écart type entre les prédictions et les valeurs expérimentales. En faisant l'hypothèse que la distribution des réponses suit une loi normale, l'incertitude associée au test de validation externe va être égale au produit de l'écart type par le coefficient de Student correspondant au degré de liberté (nombre de verre testé -1). Il faut alors comparer cette valeur avec l'incertitude qui est fixée pour être satisfait et avec l'incertitude de prédiction des données de construction du modèle.

A propos des p coefficients b_i, ils peuvent être associés à des termes du premier ordre donnant une équation prédictive du premier ordre. Mais il est aussi possible de passer à une équation d'ordre 2 en ajoutant des termes croisées $x_{i,p} * x_{i,q}$ auxquels sont associés des coefficients b_{pq} et à des équations d'ordre supérieur en ajoutant des produits au nombre de termes en conséquence de l'ordre souhaité. L'ajout d'un terme croisé revient à ajouter une colonne à la matrice **X** qui lui est associée.

II.4.2.1.2 Calculs de termes spécifiques au modèle

Dans le but de vérifier la validité et la robustesse du modèle, des termes spécifiques peuvent être calculés et le modèle peut être testé sur des données externes en comparant les prédictions avec les résultats empiriques.

Concernant les termes spécifiques, il s'agit du :

- R^2 qui renseigne sur la qualité descriptive du modèle (R^2 <1 et doit être proche de 1)

$$R^2 = \frac{SCM}{SCT} = 1 - \frac{SCE}{SCT}$$

- Q^2 qui donne une indication de la qualité prédictive ($Q^2 < R^2 < 1$ et doit être proche de 1)

$$Q^2 = 1 - \frac{PRESS}{SCT}$$

Avec :

$$SCM = \sum_{i=1}^{n} (Y_{i,prédit} - Y_{i,moyen})^2 \qquad SCT = SCE + SCM$$

$$SCE = \sum_{i=1}^{n} (Y_i - Y_{i,prédit})^2 \qquad PRESS = \sum_{i=1}^{n} (Y_i - Y_{i,prédit(-i)})^2$$

$Y_{i,moyen}$ = la moyenne des Y_i

SCM = somme des carrés des écarts du modèle

SCE = somme des carrés des écarts des erreurs

SCT = somme des carrés des écarts totaux

PRESS = somme des résidus prédits au carré (Predicted REsiduals Sum of Squares)

Le terme $Y_{i,prédit}(-i)$ correspond à la prédiction pour la ligne i du modèle de même format mais uniquement obtenu à partir des (n-1) autres lignes. Cela revient en fait à une « validation interne » puisque les résidus pour chaque ligne sont calculés pour un modèle réalisé à partir des (n-1) autres lignes.

II.4.2.1.3 Les leviers, la fonction de variance et les incertitudes de prédictions

A partir de la matrice **X**, il est également possible d'obtenir des informations sur les n lignes (associées aux n compositions par exemple) en calculant les leviers qui indiquent les « poids » attribués à chaque ligne. Pour cela, il faut calculer la matrice **H** et ses termes diagonaux sont alors les leviers associés respectivement à chaque ligne.

Expression de la matrice **H** : $\mathbf{H} = (\mathbf{X})({}^t\mathbf{X}\mathbf{X})^{-1}({}^t\mathbf{X})$

Les leviers sont toujours inférieurs à 1. Plus un levier est élevé, plus l'observation associée peut être considérée comme influente sur le modèle. En outre, il faut noter que les leviers ne dépendent pas des réponses à expliquer **Y**, mais uniquement de la matrice **X** (dépendance des leviers en fonction des compositions et de la nature des termes croisés choisis).

Afin de connaître la zone du domaine étudié pour lequel le modèle prédira le moins bien en tenant uniquement compte de la répartition des données d'apprentissage dans le domaine, il faut calculer la fonction de variance. En effet, plus cette fonction va être élevée pour une observation, plus la prédiction pour cette observation aura une grande incertitude compte tenu de son emplacement parmi la répartition des observations qui construisent le modèle. La fonction de variance (f_v) associée à l'observation $\mathbf{X_o}$ s'exprime de la manière suivante : $f_v(\mathbf{X_o}) = (\mathbf{X_o})({}^t\mathbf{X}\mathbf{X})^{-1}({}^t\mathbf{X_o})$. Dans le cas où l'observation $\mathbf{X_o}$ est une observation utilisée pour construire le domaine, la valeur de $f_v(\mathbf{X_o})$ est égale au levier associé à cette observation d'apprentissage.

Les incertitudes de prédictions sont associées à la fonction de variance de la manière suivante :

- L'intervalle de confiance à 95% de la moyenne (I_m95%) = $t_\alpha * \sqrt{\frac{SCE}{d}} * \sqrt{f_v(X_0)}$
- L'intervalle de confiance à 95% de la variable individuelle (I_{vi}95%)= $t_\alpha * \sqrt{\frac{SCE}{d}} * \sqrt{1 + f_v(X_0)}$

Avec d le degré de liberté et t_α le coefficient de Student associé au degré de liberté et à un intervalle de 95%.

De manière générale, l'intervalle de confiance à 95% de la moyenne est utilisé pour les incertitudes de prédiction des données d'apprentissage et l'intervalle de confiance à 95% de la variable individuelle est appliqué aux incertitudes de prédiction des données externes à celles de construction.

II.4.2.1.4 Les effets des variables

Il est également possible d'obtenir des informations sur les effets des variables explicatives associées aux colonnes de la matrice **X** en étudiant les traces des variables à expliquer **Y**. En effet, à partir des coefficients b_i estimés et d'une observation de référence (une composition de verre par exemple), les écarts de $Y_{i,prédit}$ autour de la prédiction pour l'observation de référence peuvent être calculés. Ainsi, en faisant varier par exemple la variable x_i relativement à sa valeur pour l'observation de référence choisie, l'effet de x_i sur Y aux alentours de l'observation de référence peut être connu.

Pour calculer la trace associée à l'effet de la variable x_i sur Y, il est possible de procéder comme ceci :

- Soit $(z_1,\ldots,z_p)$ l'observation de référence (composition par exemple) ;
- Soient $(T_{1,i},\ldots, T_{k,i})$ les valeurs prises par la variable x_i dans un intervalle contenant z_i avec un pas q fixé et quelques soit m entre 2 et k : $T_{m,i} = q + T_{(m-1,i)}$;
- Pour tous les m compris entre 1 et k et pour tous les n différents de i compris entre 1 et p :
  - $T_{m,n} = z_n - \frac{z_n * (T_{m,i} - z_i)}{1 - z_i}$,
  - Le Y prédit associé à la variable x_i et à $T_{m,i}$ est $Y_m = \sum_{j=1}^{p} (T_{m,j} * b_j)$,
- Il reste à tracer les Y_m en fonction des $T_{m,i}$ pour observer l'effet de la variable x_i dans un domaine autour de l'observation de référence.

Ainsi, les effets de chaque variable sur Y peuvent être visualisés et ces observations peuvent être faites autour de chaque observation de référence choisie. Cependant, il est important de garder à l'esprit que cette méthode de régression linéaire utilise l'hypothèse que les effets sont linéaires dans la plupart des cas. Par exemple, dans le cas d'une équation sans termes croisés, les effets de chaque variable x_i sont supposés être linéaires vis-à-vis de la réponse y. Si en réalité, la réponse y varie selon x_i sous la forme d'un plateau atteint à partir d'une certaine valeur de x_i ou bien sous la forme $(1/x_i)$, cette méthodologie ne permettra pas de décrire correctement le phénomène. En outre, en ajoutant des termes croisés, cela permet d'intégrer la possibilité d'une description de « type second ordre » (cela permet la mise en évidence d'un phénomène qui serait linéaire vis-à-vis du produit de deux variables x_i et x_j) mais cela ne rend toujours pas possible la prise en compte acceptable d'un phénomène réel qui serait sous forme de plateau par exemple. Cela signifie qu'il faudrait parfaitement connaître les mécanismes et leur forme de dépendance vis-à-vis de la composition pour pouvoir prendre le risque d'attribuer une forme d'équation particulière au modèle. Ainsi, le travail sous le « format linéaire » reste le meilleur compromis pour cette étude.

Cette méthode de traitement de données permet de prédire des réponses et évaluer des effets à partir d'un modèle créé sur des données d'apprentissage. Cependant, certaines limites peuvent apparaître vis-à-vis des objectifs de l'étude. Premièrement, il est important de se baser sur des données d'apprentissage pertinentes, précises et représentatives car la méthode aboutira toujours à un modèle mais il sera à l'image des données d'entrées. Ensuite, le modèle ainsi élaboré ne s'applique en toute rigueur qu'à des données qui respectent les conditions de création du modèle. Enfin, le principe de linéarité peut ne pas convenir à l'étude d'une réponse qui dépendrait d'une variable sous une forme éloignée de la linéarité (dépendance en 1/x par exemple). Ainsi, les tendances observées sur les effets de compositions peuvent être erronées si les phénomènes en jeu sont loin de la linéarité.

II.4.2.2 Utilisation du logiciel JMP

Pour réaliser ces modèles, le logiciel JMP (SAS) est utilisé dans le cadre de cette étude. Il s'agit d'un logiciel de traitement des données qui possède parmi ses fonctions la possibilité de mettre en place des régressions linéaires et de visualiser une grande partie des résultats des modèles.

Dans un premier temps, les données d'apprentissage (compositions des verres et vitesses résiduelles par exemple) sont fournies au logiciel JMP sous forme de tableaux. Ensuite, il y a l'étape de régression linéaire et l'obtention d'une équation prédictive. La première équation obtenue contient uniquement les termes d'ordre 1 (associés aux variables du plan) et au fur et à mesure, il y a la possibilité d'ajouter un terme croisé supplémentaire (associé à des produits de variables) pour affiner le modèle. En utilisant la méthode « stepwise » du logiciel, JMP permet de choisir le terme croisé qui va optimiser le plus le modèle du point de vue descriptif (R^2). Le critère sur lequel est basée cette proposition est que le coefficient de Fisher associé au terme croisé à ajouter est le plus élevé. L'opération peut être reproduite plusieurs fois en fonction du nombre de termes croisés voulus ou acceptés. Cependant, il faut avoir en tête que l'ajout d'un terme du second ordre n'améliore pas systématiquement les prédictions du modèle et que le nombre de ligne n (nombre de compositions par exemple) limite les possibilités. En effet, puisqu'il y a n lignes dans la matrice **X**, il y a n degrés de liberté en tout. Etant donné qu'il y a au minimum déjà p degrés de liberté pris par les termes du premier ordre, il reste (n-p) degrés pour les termes du second ordre et les erreurs du modèle. Par exemple, l'ajout de termes croisés augmentera toujours le R^2 et le fera toujours un peu plus tendre vers 1… Il n'existe pas de règles générales précisant le nombre de termes croisés à choisir à partir du nombre n de lignes (nombre de compositions par exemple) mais il faut être vigilant et se fixer des critères. Typiquement, il semble convenable d'avoir :

- un R^2 (critère descriptif) supérieur à 0,9 ;
- un Q^2 (critère prédictif) supérieur à 0,8 ;
- des incertitudes de prédictions sur les données d'apprentissage supérieures à l'ordre de grandeur des incertitudes expérimentales.

Pour l'étude des effets de compositions via le plan d'expérience, il n'est pas envisageable d'ajouter des termes d'ordre supérieur à 2 et il serait raisonnable de ne pas dépasser la dizaine de termes croisés. A titre d'exemple, l'ancien plan d'expérience R7T7 des années 1990 contenait 22 compositions pour construire le modèle, 7 variables et 8 termes croisés. Cependant, la comparaison n'est pas triviale car sa construction était différente et les compositions avaient justement été choisies en fonction d'une équation contenant 7 variables et 8 termes croisés qui ont été fixés dès le lancement de l'ancien plan.

Une fois l'équation établie, le logiciel JMP permet de visualiser les données comme par exemple :

- les profils de l'influence des variables sur la réponse ;
- les profils d'interactions entre variables ;
- les graphiques des leviers permettant de vérifier que le modèle n'accorde pas une importance trop grande à une partie des données.

Enfin, il est possible d'appliquer le modèle sur des données externes respectant les conditions du plan d'expérience R7T7 étudié (compositions et conditions expérimentales).

Le logiciel JMP est conçu pour réaliser divers traitements de données dont en particulier la technique de régression linéaire multivariée. Il permet d'exploiter les données en donnant accès à des critères associés au modèle prédictif, en offrant des interfaces graphiques pour visualiser les données et en fournissant une équation prédictive.

II.4.2.3 L'unité des compositions utilisée pour le traitement statistique des données

En ce qui concerne les données sur les compositions, il est possible de travailler en quantité de matière ou bien en masse sur des données théoriques d'analyses. Ce choix peut être influencé par l'unité choisie pour réaliser le plan d'expérience, l'unité habituellement utilisées, l'unité désirée pour les prédictions des réponses, l'unité qui a le plus de sens du point de vue mécanistique… Ce choix va avoir une influence sur le modèle prédictif puisque les coefficients du modèle ainsi que les termes croisés ne seront pas identiques.

II.5 Modélisation des expériences

La modélisation des résultats expérimentaux permet de vérifier que le système étudié et les phénomènes en jeu sont bien compris. Il s'agit d'une étape importante puisqu'elle peut mettre en évidence les points à éclaircir et prédire le comportement d'autres expériences si le système est bien modélisé.

II.5.1 Le traitement des données avec JCHESS

Dans le but d'exploiter les résultats d'analyse de solution des expériences, l'approche d'une modélisation thermodynamique via un logiciel de calcul géochimique est utile.

Le logiciel JCHESS est utilisé pour ces traitements de données. Il se base sur le code de spéciation géochimique CHESS [91] (Chemical Equilibrium with Species and Surfaces) développé à l'école nationale supérieure des Mines de Paris. Il permet en particulier d'obtenir des informations sur les spéciations des espèces en solution et les indices de saturation des phases minérales. Par exemple, en entrant les concentrations en solution, le logiciel permet de calculer le pH en réalisant une balance de charges entre les cations et les anions. Cette valeur de pH est à comparer avec la valeur du pH expérimentalement mesurée et peut permettre de mettre en évidence une erreur sur une concentration ou bien l'oubli de la prise en compte d'une espèce comme les carbonates par exemple. En ce qui concerne les indices de saturation des minéraux qui sont les logarithmes du rapport entre le produit des activités ioniques sur la constante de solubilité du minéral associé, JCHESS les calcule et cela permet de mettre en évidence l'impossibilité de la précipitation d'une phase. En effet, si l'indice de saturation est négatif, la solution est sous-saturée et le minéral ne peut thermodynamiquement pas se former alors que s'il est positif, la phase peut se créer à condition que la cinétique le permette.

Il faut noter que la base de données sur les phases minérales associée au code CHESS contient de nombreuses phases avec leurs constantes de solubilité à différentes températures mais l'ensemble des phases existantes n'est pas renseigné dans le code et celles présentes ne sont pas forcément indiquées pour la température de l'étude. Ce manque peut entraîner quelques écarts entre la modélisation et l'expérience mais la richesse de la base de données permet d'obtenir des informations fiables.

Le code de calcul géochimique CHESS et son interface JCHESS permettent d'obtenir des informations sur la spéciation des espèces en solution et les indices de saturation des phases minérales.

II.5.2 Le modèle GRAAL

Le modèle GRAAL (pour Glass Reactivity with Allowance for the Alteration Layer) est développé par le CEA pour étudier le comportement à long terme des verres et obtenir une description de l'altération du verre en fonction du temps et des conditions d'environnement. Le modèle GRAAL fonctionne à l'aide du code HYTEC intégrant un module dédié aux réactions géochimiques nommé CHESS [91] et un module de transport/hydrodynamique nommé R2D2 [92]. Le modèle GRAAL et les équations qui le composent sont basés sur une simplification de la phénoménologie décrite dans le chapitre I.1. Ainsi pour décrire au cours de l'altération la formation d'une pellicule d'altération constituée du gel amorphe et des phases secondaires, le modèle postule les étapes suivantes :

- Dès que l'eau entre en contact avec le verre, ce dernier est transformé en une phase amorphe Si-Al et le reste de ses éléments passent en solution.
- La phase Si-Al va ensuite jouer deux rôles majeurs dans l'altération du verre :
    - Elle va contrôler l'accès de l'eau à l'interface verre/phase Si-Al en freinant le transport via un coefficient de diffusion qui va jouer au travers de l'épaisseur de la phase Si-Al. Compte tenu de ce rôle, la phase Si-Al est aussi appelée IRP (Interface Réactive Passivante). De plus, sa stœchiométrie est $SiAl_{0,0833}O_{2.125}$.
    - Sa solubilité va contrôler l'épaisseur de la zone de diffusion de l'eau et donc la vitesse d'altération du verre. Mais elle va aussi contrôler la libération du silicium dans le milieu et donc influencer la formation de toutes les phases siliceuses susceptibles de se former telles le gel et les phases secondaires. De plus, le gel est décrit par un ensemble de pôles amorphes fictifs, qui sont $Si_2CaO_4(OH)_2$; $SiAl_3Ca_{1,5}O_2(OH)_{12}$; $SiAlNaO_2(OH)_4$; $SiZrCaO_2(OH)_6$ et $SiZrNa_2O_2(OH)_6$. Ces pôles sont construits et définis pour rendre compte au mieux du comportement des éléments qui les constituent au cours de l'altération. L'IRP peut d'ailleurs être considéré comme un des six pôles constituant l'équivalent du gel pour le modèle GRAAL. Enfin, des phases secondaires vont se former à partir des éléments restant disponibles en solution.

Les pôles du gel et les phases secondaires vont se former et/ou se dissoudre pour satisfaire aux équilibres thermodynamiques calculés à chaque instant par le module CHESS compte tenu des concentrations en solution, du pH, de leurs stœchiométries et de leurs paramètres thermodynamiques associés.

En ce qui concerne la diffusion de l'eau à travers la pellicule d'altération, elle est uniquement prise en compte dans le modèle GRAAL à travers un coefficient de diffusion apparent associé à l'IRP.

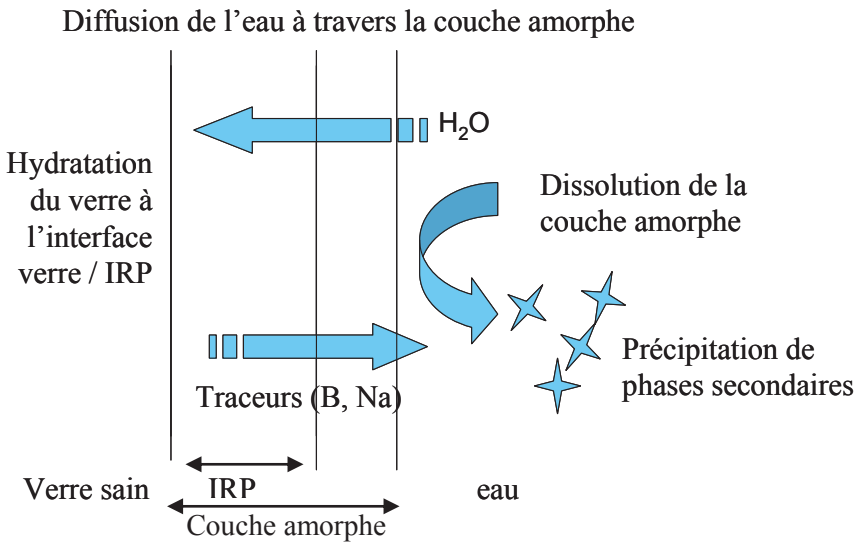


Figure 21 : Schéma représentant les mécanismes d'altération du verre pris en compte dans le modèle GRAAL

Les équations du modèle GRAAL sont alors les suivantes :

- Une équation qui gère l'épaisseur d'IRP [93] :

$$\frac{de(t)}{dt} = \frac{v_{hydr}}{1 + \frac{e(t) * v_{hyfr}}{D_{IRP}}} - \frac{dE(t)}{dt}$$

$e(t)$, m: épaisseur de l'IRP à l'instant t ;

$E(t)$, m: épaisseur totale d'IRP dissoute à l'instant t ;

v_{hydr}, m/s: vitesse d'hydrolyse correspondant à la vitesse initiale d'altération du verre ;

D_{IRP}, $m^2.s^{-1}$: coefficient de diffusion apparent de l'eau à travers l'IRP.

Cette équation traduit les variations d'épaisseur de l'IRP combinant sa cinétique de formation à l'interface avec le verre et sa cinétique de dissolution à l'interface avec la solution.

- Une équation qui gère la dissolution de l'IRP :

$$\frac{dE(t)}{dt} = k_+ [H^+]^n e^{\frac{-E_a}{RT}} (1 - \frac{a_{Si}(t)}{a_{sat}})$$

k_+ = vitesse de dissolution de l'IRP en eau pure ($m \cdot j^{-1}$) ;

n = coefficient de dépendance en pH de la vitesse initiale d'altération ;

Ea = énergie d'activation apparente de la vitesse initiale d'altération ($kJ \cdot mol^{-1}$) ;

$a_{Si}(t)$= activité de Si à l'instant t ;

a_{sat} = activité de Si à saturation ;

R = constante des gaz parfait ($kJ.mol^{-1}.K^{-1}$) ;

T= température (K).

Cette équation [94] exprime la dépendance en température et en pH de la vitesse de dissolution de l'IRP dont la valeur maximale correspond à la vitesse initiale de dissolution du verre.

- Une équation qui définit le coefficient de diffusion apparent de l'eau à travers l'IRP [95] :

$$D_{IRP} = D_0[OH^-]^{n'} e^{\frac{-E_a'}{RT}}$$

n' = coefficient de dépendance en pH du coefficient de diffusion (sans dimension) ;
Ea' = énergie d'activation associée au coefficient de diffusion (kJ·mol^{-1}) ;
D_0 = constante de diffusion (m^2·s^{-1}).

Le coefficient de diffusion à travers l'IRP varie donc avec la température et le pH de la solution.

Actuellement, le modèle GRAAL n'est paramétré que pour le verre de référence SON68 pour lequel une équation de dissolution est établie. En outre, les pôles et leurs constantes de dissolution sont des éléments du modèle GRAAL configurés à une température de 90°C ou 50°C. En ce qui concerne les phases secondaires, l'utilisation du modèle GRAAL demande à sélectionner les phases qui sont autorisées à précipiter. Enfin, les paramètres d'entrées du modèle GRAAL sont :

- Le coefficient de diffusion de l'eau à travers l'IRP (D_{IRP}),
- La vitesse d'hydrolyse de l'IRP en eau pure v_{hydr} qui correspond à la vitesse initiale de dissolution du verre.

Le modèle GRAAL est développé pour étudier le comportement à long terme des verres en décrivant l'évolution de l'altération en fonction du temps et des conditions du milieu environnant. L'interface réactive passivante (IRP) a un rôle central dans le modèle puisque la diffusion de l'eau est uniquement associée à l'IRP. L'IRP est l'un des 6 pôles établis pour tenir compte des mécanismes et des équilibres entre le verre sain, le verre hydraté, le gel, les phases secondaires et la solution d'altération. Le modèle GRAAL fonctionne en utilisant le code de transport réactif HYTEC.

II.6 Bilan du chapitre Matériels et méthodes

L'ensemble des matériels et méthodes utilisés dans le cadre de cette thèse sont présentés dans ce chapitre. Concernant la formulation, le principe d'un plan de mélange est utilisé et l'algorithme « Distance Based Design » a permis la sélection des compositions de verres. Puis, les étapes de pesées, de traitement thermique et de préparation d'échantillons sont effectuées. Ces étapes aboutissent à l'obtention de poudre de verre d'une granulométrie de 40-63 µm et de monolithes parallélépipédiques polis de verre. Les expériences d'altération sont effectuées en plaçant de la poudre de verre en présence d'une solution aqueuse avec un rapport surface de verre sur volume de solution maitrisé. Les conditions d'altération sont contrôlées en termes de température, de composition de la solution, de renouvellement de la solution et de prélèvements en particulier. Le suivi des expériences est réalisé en analysant les solutions prélevées par des techniques d'analyse liquide comme l'ICP-AES ou encore la chromatographie ionique et en caractérisant les solides prélevés par des techniques comme le MEB ou le TOF-SIMS par exemple. Une fois les analyses effectuées, les résultats sont traités pour être comparés et en tirer des conclusions. En ce qui concerne les expériences d'altération, les résultats s'expriment principalement en termes de perte de masse normalisée de verre (NL) et de vitesse d'altération pour lesquels il est important de maîtriser les incertitudes. Ces résultats peuvent être traités par différentes méthodes statistiques comme la régression linéaire multivariée par exemple. Cela permet entre autres d'obtenir des prédictions sur les réponses et d'estimer des effets de composition des verres dans les limites associées à la méthodologie employée (hypothèse de la linéarité des phénomènes ou encore l'impossibilité de travailler sur des données qui ne respectent pas l'ensemble des conditions du plan par exemple). Dans le cadre de la thèse, le logiciel JMP est utilisé pour réaliser les traitements statistiques des données. Concernant les calculs géochimiques, le logiciel JCHESS est utilisé pour connaitre les spéciations des espèces en solution ainsi que les indices de saturation des phases. Enfin, le modèle GRAAL développé au LCLT permet de modéliser les expériences d'altération en prédisant le comportement à long terme des verres en fonction du temps et des conditions du milieu environnant. Pour cela, 6 pôles sont définis pour représenter une pellicule d'altération dont l'IRP qui a un rôle capital à travers son épaisseur et le coefficient de diffusion qui lui est associé.

Chapitre III : Nouveau plan d'expérience sur les verres de type R7T7

Un nouveau plan d'expérience sur les verres de type R7T7 est développé au cours de cette thèse pour étudier les effets de composition sur la vitesse résiduelle d'altération. La stratégie de plan de mélange est utilisée pour optimiser l'étude des variations de composition et pour permettre de boucler les compositions à 100%. Un premier plan mis en place en 1999 a permis de dégager de premières tendances d'effets de composition (cf I.4.3.1) mais les connaissances sur l'altération ont évolué depuis 1999 et les variations de certains éléments pouvant jouer un rôle significatif sur la vitesse résiduelle comme Ca, Zr ou Zn n'avaient pas été prises en compte dans ce plan d'expérience. Ce nouveau plan d'expérience est donc destiné à améliorer la compréhension des effets de composition et par la même occasion à affiner la caractérisation du gel d'altération et des phases secondaires dans le but de mieux paramétrer le modèle d'altération d'un verre R7T7. Il faut noter que les verres du nouveau plan d'expérience sont des verres équivalents inactifs des verres de type R7T7.

Ce chapitre III présente la conception et les conditions de ce nouveau plan d'expérience R7T7, les résultats expérimentaux jusqu'à 553 jours d'altération, leurs traitements statistiques pour tirer des informations sur les effets de composition et les caractérisations du solide.

III.1 Conception du plan d'expérience

Pour mettre en place ce plan d'expérience, il faut déterminer ses conditions en termes de variables, constantes et contraintes relationnelles, élaborer les verres, vérifier que les compositions sont bien celles attendues et lancer les expériences d'altération.

III.1.1 Conditions du plan d'expérience

L'une des premières questions qui se posent pour les conditions du plan d'expérience concerne les unités des compositions. En effet, les compositions des verres peuvent s'exprimer en différents types de pourcentage. Du point de vue des mécanismes d'altération, ce sont les quantités élémentaires qui comptent et non pas la masse de l'élément ou celle de l'oxyde. Néanmoins, le domaine de composition R7T7 est délimité par des bornes exprimées en pourcentage massique d'oxyde et il est impossible de traduire directement ces bornes en pourcentage molaire d'éléments. Par exemple, la traduction en pourcentage molaire élémentaire d'une teneur en SiO_2 comprise entre 42,4 et 51,7% en respectant les autres bornes n'est pas possible sans connaître l'ensemble de la composition. Ainsi, le nouveau plan est construit en pourcentage massique d'oxydes ce qui n'empêchera pas la réflexion sur les mécanismes mis en jeu d'être faite en pourcentages molaires en convertissant chacune des compositions.

III.1.1.1 Choix des variables et constantes du plan d'expérience

Le choix des variables a été effectué à partir des connaissances actuelles de l'effet de la composition sur la vitesse résiduelle d'altération [1] et du domaine de composition des verres R7T7. Les critères utilisés sont les influences des éléments sur le gel, les phases secondaires et le pH (cf I.3.2). Ces trois facteurs sont les principaux paramètres qui ont été pris en compte pour étudier l'effet de la composition sur l'altération en régime résiduel.

En ce qui concerne le nombre de variables, il doit tenir compte du nombre d'éléments de la composition qui sont d'intérêt et du fait qu'il n'est pas envisageable d'élaborer et d'étudier plus d'une trentaine de verres dans le cadre d'une thèse. De plus, il faut que les variations des éléments soient significatives et à peu près du même ordre de grandeur pour ne pas déséquilibrer le plan et accorder trop de poids aux variables qui ont de faibles gammes de variation (les effets des éléments mineurs < 1% ne peuvent pas être étudiés dans le même plan que les majeurs avec le nombre de verres envisagé). Ainsi, un compromis a été fait et 12 variables ont été sélectionnées.

Les 12 variables choisies sont SiO_2, B_2O_3, Na_2O, Al_2O_3, CaO, ZnO, NiO + CoO, Fe_2O_3, MoO_3, ZrO_2, Reste PF (il s'agit des restes de produits de fission + actinides) et platinoïdes. Elles sont présentées dans le Tableau 11. Concernant la variable NiO+CoO, le nickel et le cobalt sont regroupés parce qu'ils ont un rôle similaire dans les phases secondaires (rapport interne CEA) et cela permet de diminuer le nombre de variables. La variable NiO+CoO est choisie dans un rapport massique d'oxydes NiO/CoO de 1. A propos de la variable « restes de produits de fission + actinides (noté parfois reste PFA) », les proportions choisies entre les différents oxydes sont celles d'un spectre se rapprochant de celui d'une solution moyenne issue d'un combustible « UOx2 » (cf Annexe 6). De plus, la prise en compte des platinoïdes dans la définition des conditions du plan d'expérience est essentielle pour couvrir le domaine R7T7. En effet sans les platinoïdes, l'ensemble des gammes de variation des autres éléments dans le domaine R7T7 ne peuvent pas être respectées par les variables du plan car ces gammes sont indiquées pour une composition qui norme à 100% avec les platinoïdes.

En ce qui concerne les constantes du plan d'expérience, cinq composants ont été choisis : Li_2O, K_2O, MgO, P_2O_5 et Cr_2O_3. Ils n'ont pas été sélectionnés comme variables parce que leur influence a été jugée minime et que leur taux dans les verres R7R7 sont très faibles.

Tableau 11 : Tableau représentant la nature et les arguments du choix des 12 variables

Variables	Arguments pour le choix des variables
SiO_2	- oxyde principal dans le domaine R7T7 - présence dans le gel et des phases secondaires
B_2O_3	- traceur de l'altération - oxyde majeur dans le domaine R7T7 - effet tampon sur le pH favorable au comportement à long terme du verre
Na_2O	- oxyde majeur dans le domaine R7T7 - présence dans le gel et des phases secondaires - influence sur le pH
Al_2O_3	- oxyde important dans le domaine R7T7 - présence dans le gel et des phases secondaires
CaO	- oxyde important dans le domaine R7T7 - passivation du gel - présence dans des phases secondaires
ZnO	- oxyde présent dans le domaine R7T7 - présence dans des phases secondaires silicatées
NiO+CoO	- NiO : oxyde présent dans le domaine R7T7 - présence dans des phases secondaires silicatées
Fe_2O_3	- oxyde présent dans le domaine R7T7 - présence dans le gel et des phases secondaires
MoO_3	- présence dans les produits de fission et les fines de dissolution - présence dans des phases secondaires avec Ca et/ou des terres rares
ZrO_2	- présence dans les produits de fission, les fines de cisaillage et dans la fritte de verre - présence dans le gel
restes de produits de fission + actinides (MnO_4, SrO, Y_2O_3, Ag_2O, CdO, SnO_2, TeO_2, Cs_2O, BaO, Ce_2O_3, Pr_2O_3, La_2O_3, Nd_2O_3)	- présence dans l'ensemble PFA+Zr - présence dans le gel et les phases secondaires
platinoïdes (RuO_2, Rh, Pd)	- présence dans les produits de fission et les fines - précipitation durant l'élaboration et pas d'influence sur l'altération - prise en compte comme variable pour couvrir le domaine R7T7 qui en contient moins de 3%

Les 12 variables et 5 constantes sont donc sélectionnées et il faut donc à présent définir les gammes de variation et les valeurs des constantes.

III.1.1.2 Choix des gammes de variation des variables et des valeurs des constantes

Les choix des gammes de variation ainsi que des valeurs des constantes ont été effectués à l'aide des bornes de compositions du domaine R7T7 élargies pour certaines variables (pour être majorant) et en tenant compte des teneurs usuellement observées dans les verres R7T7. Les gammes de composition sont indiquées dans le Tableau 12.

En ce qui concerne les variables NiO+CoO et Fe_2O_3, le choix de ne pas mettre la borne minimale à zéro est fait afin de ne pas se trouver uniquement dans les deux situations : présence ou absence de l'élément. Ainsi, ces éléments seront toujours présents même en borne minimale et pourront éventuellement permettre la nucléation d'une phase ou bien contribuer aux effets de composition.

Les quatre variables MoO_3, ZrO_2, reste PF et platinoïdes font partie des produits de fission et des fines de cisaillage qui sont présentes dans la solution à vitrifier. Le taux de platinoïde (Ru, Rh et Pd) est inférieur à 3% massique et la somme produits de fission + actinides + platinoïdes est comprise entre 4,2 et 18,5%. Cependant, cette dernière gamme de variation est très large en particulier par rapport au fait que des verres aussi faiblement chargés en produits de fission et actinides (seulement 4,2%) sont peu probables compte tenu de l'optimisation du taux de produits de fission et actinides par rapport au volume de colis de verre. Par conséquent, la borne basse est fixée à 8,5% et la borne haute est fixée à 19,2% en masse.

Afin d'évaluer les variations potentielles des variables MoO_3, ZrO_2, reste des produits de fission + actinides et platinoïdes, des calculs d'extremum ont été effectués. Ces calculs ont été réalisés en se basant sur un spectre de composition de flux de solutions issus du combustible « UOx2 » (cf Annexe 6), en changeant les proportions des différents flux intervenant dans le procédé de vitrification (flux de sodium, flux d'aluminium, flux de fines et flux de produits de fission) et en utilisant les différentes compositions des frittes existantes. En outre, les contraintes imposées aux calculs concernant la composition du verre obtenu en pourcentages massiques sont :

- $8,5 < PFA + platinoïdes < 19,2$;
- $platinoïdes < 3,1$;
- $42,4 < SiO_2 < 51,7$;
- $8,1 < Na_2O < 11$;
- $3,6 < Al_2O_3 < 6,6$.

Il faut noter que ces calculs donnent une idée des taux possibles pour chaque constituant mais ils ne donnent pas la gamme précise des compositions des colis de verre. Par exemple, les flux de solutions issus des combustibles usés peuvent être amenés à varier car ils dépendent de paramètres divers

comme la composition du combustible initial ou encore son temps de séjour dans le réacteur. Ainsi, les intervalles choisis pour les variables sont fixés en englobant légèrement les intervalles estimés par ces calculs afin de se donner une marge supplémentaire. En outre, les variations de l'ancien plan d'expérience de Mo, Zr et des platinoïdes (qui n'étaient pas choisis comme variables à part entière) sont données à titre indicatif dans le Tableau 12.

Pour ce qui est des constantes, les valeurs sont fixées aux teneurs moyennes obtenues pour les colis R7T7.

Tableau 12 : Variables et des constantes du plan d'expérience R7T7

Variables	Gammes de variation retenue (%massique oxyde)	Composition R7T7 (%massique d'oxyde) et valeurs indicatives
SiO_2	41.9 - 51,7	42,4 - 51,7
B_2O_3	11,9 - 16,5	12,4 - 16,5
Na_2O	8,1 - 12,3	8,1 - 11
Al_2O_3	3,6 - 6,6	3,6 - 6,6
CaO	3,5 - 4,8	3,5 - 4,8
ZnO	2 - 3,5	2,2 - 2,8
NiO + CoO	0,05 - 1,1	Ni (0 - 0,5)
Fe_2O_3	0,05 - 4,5	0 - 4,5
MoO_3	0,8 - 3	Extrêmes calculés (0,89 - 2,91) ; Ancien plan : (0,84 - 3,17)
ZrO_2	1,2 - 3,7	Extrêmes calculés (1,28 - 3,12) ; Ancien plan (1,6 - 4,42)
Reste PF (Mn, Sr, Y, Ag, Cd, Sn, Te, Cs, Ba, Ce, Pr, La, Nd)	1,7 - 13	Extrêmes calculés (1,76 - 12,2) ; PFA (4,2 - 18,5)
Platinoïdes (Ru, Rh, Pd)	0,7 - 3,1	Extrêmes calculés (0,75 - 3,1) ; Ancien plan : (0,67 - 3,46)

Constantes	Valeurs (%massique d'oxyde)
MgO	0,1
K_2O	0,12
Li_2O	2
Cr_2O_3	0,11
P_2O_5	0,26

III.1.1.3 Choix des contraintes relationnelles

Dans le but d'élaborer des verres homogènes représentatifs du domaine R7T7, des contraintes relationnelles qui lient les variables entre elles sont à imposer. Elles peuvent provenir du procédé de vitrification, du domaine R7T7 ou bien être dues à une question d'homogénéité du verre final. En leur absence, le domaine étudié pourrait être beaucoup plus vaste que le domaine des verres R7T7 et il serait donc moins représentatif.

Les contraintes relationnelles utilisées pour le nouveau plan d'expérience sont les suivantes (exprimées en pourcentage massique d'oxydes) :

- $SiO_2+Al_2O_3+B_2O_3 > 60$

Il s'agit d'une contrainte du domaine R7T7. Elle correspond au fait qu'il faut un minimum de formateurs de réseau dans la composition du verre.

- 8,5 < PFA + platinoïdes < 19,2

La contrainte 4,2 < PFA + platinoïdes < 18,5 est associée au domaine R7T7. En tenant compte des taux minimaux observés en produits de fission + actinides + platinoïdes et en majorant les taux de déchets dans le verre, cette contrainte devient 8,5 < PFA + platinoïdes < 19,2.

Pour éviter les problèmes d'homogénéité et compte-tenu des variations des diverses variables, il faut faire attention aux valeurs extrêmes prises (en particulier Mo). Le molybdène ayant la même provenance que le reste des produits de fission et les platinoïdes dans le procédé, il est possible de mettre des contraintes :

- $0,206 < MoO_3 / (48,75\%$ de Reste PF)

Cette contrainte traduit le fait que les restes de PF et Mo ont les mêmes origines. Elle est calculée à partir du spectre du flux d'un combustible « UOx2 » (cf Annexe 6) en prenant 25% de marge d'erreur.

- 0,227 < Platinoïdes / (48,75% de Reste PF)

Comme pour Mo, cette contrainte traduit le fait que les platinoïdes et les restes de PF ont les mêmes origines. Elle est calculée à partir du spectre du flux d'un combustible « UOx2 » (cf Annexe 6) en prenant 25% de marge d'erreur.

L'ensemble des contraintes relationnelles sont regroupées dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Contraintes relationnelles du nouveau plan d'expérience R7T7

Contraintes relationnelles	$SiO_2+B_2O_3+Al_2O_3 > 60\%$ $8,5 < ZrO_2 + MoO_3 + PF(\text{sans Zr,Mo}) + \text{Platinoïdes} < 19.2$ $0,206 < (MoO_3 / 48,75\%$ de reste PF) $0,227 < ($ Platinoïdes / 48,75% de reste PF) Somme des variables = 97,41 % Somme des constantes = 2,59 %

Le nouveau plan d'expérience R7T7 comprend donc 12 variables (SiO_2, B_2O_3, Na_2O, Al_2O_3, CaO, ZnO, NiO + CoO, Fe_2O_3, MoO_3, ZrO_2, Reste PF et platinoïdes) et 5 constantes (MgO, K_2O, Li_2O, Cr_2O_3 et P_2O_5). Leur nombre est choisi à cause du nombre de verres envisagés (une trentaine) et des éléments d'intérêt qui sont sélectionnés par leur influence sur le pH, le gel et les phases secondaires. De plus, des contraintes relationnelles sont définies pour que les verres du plan soient homogènes et représentatifs du domaine de composition R7T7.

III.1.2 Obtention des compositions du plan d'expérience

En utilisant les conditions du plan d'expérience des Tableau 12 et Tableau 13 ainsi que le logiciel Design Expert, plusieurs essais sont réalisés pour obtenir les compositions du nouveau plan d'expérience R7T7. Avec les conditions choisies pour le plan d'expérience, le nombre de points candidats est de 31999 et ils se répartissent ainsi (un simplexe est l'équivalent d'un polyèdre):

- 3701 sommets du simplexe (« vertices ») ;
- le barycentre du simplexe (« overall centroid ») ;
- 12286 milieux d'arête (« centers of edges ») ;
- 12 centres de face (« constraint plane centroids ») ;
- 3701 milieux entre les sommets et les centres de face (« axial check blends ») ;
- 12298 milieux entre les centres de face et le barycentre du domaine + les milieux entre les milieux d'arête et le barycentre du domaine (« interior check blends »).

Parmi les points candidats, une liste de 100 compositions optimisées est demandée comme réponse du logiciel. Cette liste n'est pas unique car elle dépend du point initial choisi au hasard par le logiciel. La procédure a été lancée 15 fois pour tester si l'optimisation change de manière significative selon la liste obtenue pour un tirage.

Après avoir calculé les déterminants décrits dans le chapitre II (cf II.4.1) pour l'ensemble des séries de tirage, le choix est arrêté sur l'une des séries qui présente la valeur calculée la plus élevée. Il est à noter que les différences entre les séries sont faibles. La Figure 22 montre l'optimisation du nombre de verres par les calculs de déterminants.

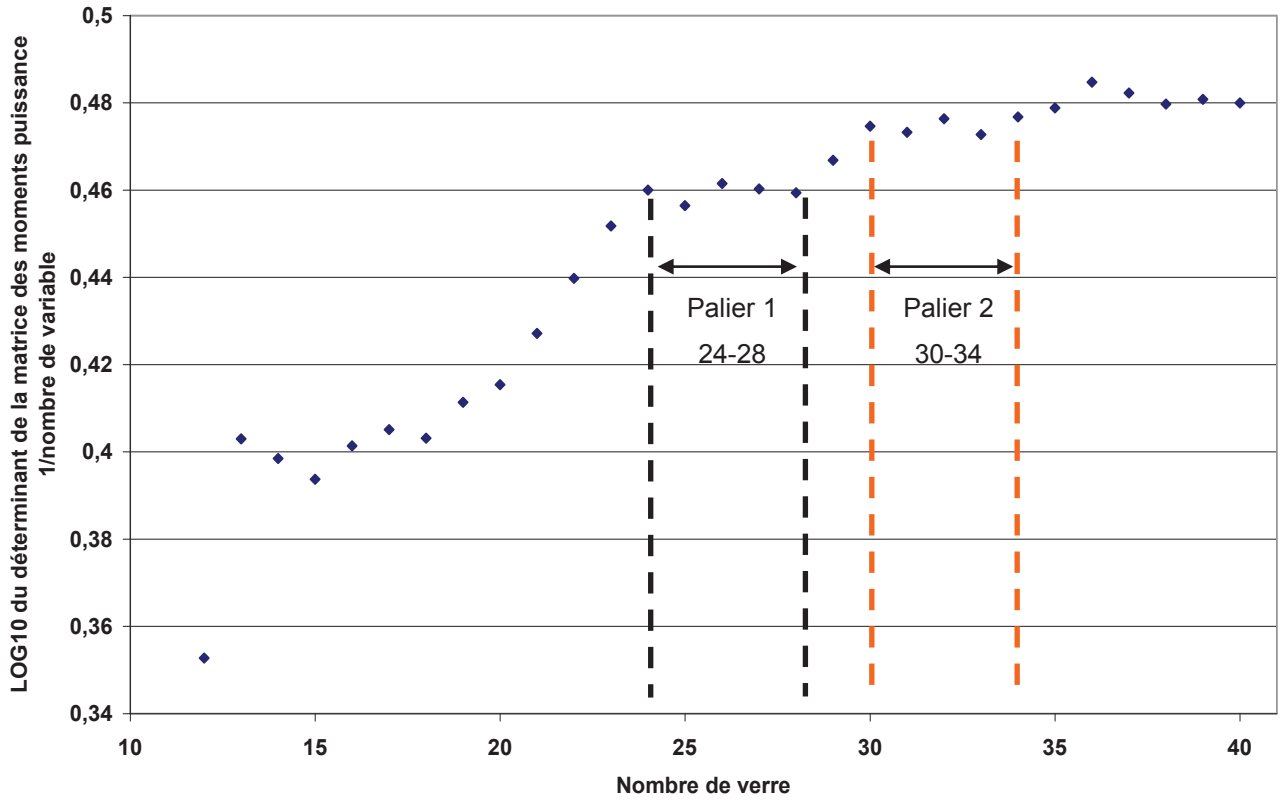


Figure 22 : Evolution du déterminant de la matrice des moments puissance (1/nombre de variables) en fonction du nombre de verres

Comme le montre la Figure 22, un premier palier est atteint pour 24 verres et il faut élaborer 30 verres pour atteindre le palier suivant. Par exemple, pour améliorer le plan d'expérience à 24 verres, il faut donc au moins en élaborer 6 de plus. En outre, le nombre de verres élaborables est raisonnablement limité à une trentaine à cause des contraintes de temps de la thèse. Par conséquent, le nombre optimal de verres se situe au premier palier entre 24 et 28 verres. Etant donné le léger abaissement du palier pour 25 verres et afin de se mettre à l'abri de problèmes sur les compositions choisies, le nombre de verres choisis pour construire le plan d'expérience est fixé à 27.

En plus des 27 verres constructeurs du modèle, 3 verres sont élaborés :

- Verre 30 : le verre de référence inactif du domaine R7T7 (il est nommé verre tc42c) ;
- Verre 31 : le verre moyen des 27 verres du plan d'expérience (moyenne arithmétique) ;
- Verre 32 : un verre plus proche de la composition moyenne des verres élaborés en industrie.

Ils offriront une certaine validation du modèle tout en permettant de comparer les résultats avec ceux d'autres études grâce au verre de référence (verre 30). Il faut noter que le verre 30 n'est pas rigoureusement dans le plan car il contient 0,53% de Cr_2O_3 (constant dans le plan à 0,11%) et qu'il n'y a pas de Mg et de K dans sa composition (0,1% de MgO et 0,12% de K_2O dans les conditions du plan). Les compositions sont présentées dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Les 30 compositions théoriques initiales des verres avec les éléments regroupés par variable du nouveau plan d'expérience (en % massique d'oxydes)

	SiO2	B2O3	Na2O	Al2O3	CaO	ZnO	Nio+CoO	Fe2O3	MoO3	ZrO2	reste PF	Platinoïdes	MgO	K2O	Li2O	Cr2O3	P2O5	Somme PFA
1	51,70	16,50	8,10	6,60	3,50	2,00	0,05	0,05	2,91	1,20	1,70	3,10	0,10	0,12	2,00	0,11	0,26	8,91
2	41,90	11,90	8,10	6,20	3,50	2,00	0,11	4,50	1,30	3,47	13,00	1,43	0,10	0,12	2,00	0,11	0,26	19,20
3	41,90	16,50	12,30	3,60	4,80	3,50	1,10	4,50	3,00	3,70	1,81	0,70	0,10	0,12	2,00	0,11	0,26	9,21
4	51,70	11,90	8,10	3,60	3,50	3,50	0,05	0,05	1,14	1,20	11,41	1,26	0,10	0,12	2,00	0,11	0,26	15,01
5	45,53	16,50	12,30	6,60	3,50	2,00	0,05	0,05	0,80	1,20	8,00	0,88	0,10	0,12	2,00	0,11	0,26	10,88
6	50,01	11,90	12,30	3,60	3,50	2,00	1,10	4,50	0,80	3,70	3,30	0,70	0,10	0,12	2,00	0,11	0,26	8,50
7	41,90	11,90	12,30	6,40	3,50	2,00	1,10	4,50	3,00	1,20	6,51	3,10	0,10	0,12	2,00	0,11	0,26	13,81
8	45,66	11,90	12,30	6,60	4,80	3,50	1,10	0,05	3,00	3,70	1,70	3,10	0,10	0,12	2,00	0,11	0,26	11,50
9	41,90	16,50	8,10	3,60	3,50	3,48	1,10	0,05	3,00	1,20	11,88	3,10	0,10	0,12	2,00	0,11	0,26	19,18
10	45,64	16,50	8,10	6,60	3,50	3,50	0,58	4,50	0,80	1,20	3,40	3,10	0,10	0,12	2,00	0,11	0,26	8,50
11	46,57	11,90	8,10	3,60	4,80	3,50	1,10	4,50	3,00	1,20	8,23	0,91	0,10	0,12	2,00	0,11	0,26	13,34
12	45,14	11,90	12,30	3,60	4,80	2,00	0,05	0,05	1,30	1,20	13,00	2,07	0,10	0,12	2,00	0,11	0,26	17,57
13	49,48	11,90	8,10	6,60	4,80	2,00	1,10	0,05	0,80	3,70	5,78	3,10	0,10	0,12	2,00	0,11	0,26	13,38
14	41,90	16,50	8,10	6,60	4,80	2,75	1,10	0,05	3,00	3,70	5,81	3,10	0,10	0,12	2,00	0,11	0,26	15,61
15	51,70	15,70	8,10	3,60	3,50	2,00	0,05	3,70	0,80	1,20	6,36	0,70	0,10	0,12	2,00	0,11	0,26	9,06
16	41,90	16,50	10,48	3,60	3,50	3,50	0,05	4,50	0,80	3,70	8,00	0,88	0,10	0,12	2,00	0,11	0,26	13,38
17	48,88	16,50	12,30	3,60	3,50	3,50	0,58	0,05	0,80	3,70	1,70	2,30	0,10	0,12	2,00	0,11	0,26	8,50
18	49,66	11,90	8,10	6,60	4,80	2,00	1,10	4,50	3,00	1,20	1,70	2,85	0,10	0,12	2,00	0,11	0,26	8,75
19	47,30	16,50	8,10	3,60	3,50	3,50	1,10	0,05	3,00	3,70	6,36	0,70	0,10	0,12	2,00	0,11	0,26	13,76
20	51,70	11,90	12,05	3,60	4,80	2,00	0,05	0,05	3,00	1,20	6,36	0,70	0,10	0,12	2,00	0,11	0,26	11,26
21	44,51	11,90	8,10	6,60	3,50	3,50	0,05	0,05	3,00	3,70	9,40	3,10	0,10	0,12	2,00	0,11	0,26	19,20
22	48,76	16,50	8,10	3,60	4,80	2,00	0,05	4,50	3,00	3,70	1,70	0,70	0,10	0,12	2,00	0,11	0,26	9,10
23	51,70	11,90	11,01	6,60	3,50	3,50	0,05	0,05	3,00	3,70	1,70	0,70	0,10	0,12	2,00	0,11	0,26	9,10
24	41,90	14,50	12,30	3,60	3,50	2,00	1,10	0,05	3,00	3,70	8,66	3,10	0,10	0,12	2,00	0,11	0,26	18,46
25	46,97	11,90	12,30	3,60	3,50	3,50	1,10	0,05	0,80	3,70	8,00	1,99	0,10	0,12	2,00	0,11	0,26	14,49
26	44,50	11,90	12,30	3,60	4,80	3,50	1,10	4,50	0,80	3,70	3,61	3,10	0,10	0,12	2,00	0,11	0,26	11,21
27	47,76	16,50	8,10	3,60	3,50	2,00	0,05	0,05	1,05	1,20	10,50	3,10	0,10	0,12	2,00	0,11	0,26	15,85
verre 30	45,12	13,92	10,06	4,92	4,01	2,49	0,42	2,98	1,75	2,71	7,26	1,59	0,00	0,00	1,96	0,52	0,29	13,31
verre 31	46,95	13,82	10,34	4,78	3,96	2,67	0,52	2,16	1,90	2,49	5,92	1,89	0,10	0,12	2,00	0,11	0,26	12,20
verre 32	45,20	14,43	9,16	4,48	4,09	2,49	0,12	0,57	2,34	2,77	9,61	2,14	0,10	0,12	2,02	0,11	0,26	16,85

Cependant, les verres ne seront pas élaborés avec Ru, Rh et Pd. En effet, les platinoïdes sont insolubles dans le verre donc ils ne font pas partie du réseau vitreux et ils forment des îlots de platinoïdes au milieu du verre qui n'ont pas d'influence sur la vitesse résiduelle d'altération d'un verre [56]. Enfin, outre leur prix élevé, la présence de platinoïdes dans le verre demande une agitation permanente lors de l'élaboration pour ne pas qu'ils précipitent au fond du creuset. Or les fours à moufle à disposition pour les élaborations au laboratoire ne permettent pas cette agitation. Ainsi, la variable platinoïde fait partie des conditions du plan d'expérience pour respecter les bornes du domaine R7T7 mais les verres de ce plan sont élaborés sans les platinoïdes. Les compositions sont donc renormées à 100% en répartissant le taux de platinoïdes prévu sur l'ensemble des autres composants une fois qu'elles sont obtenues dans les conditions respectant le domaine R7T7. De cette manière, les verres sans platinoïdes étudiés sont représentatifs des verres qui engloberaient les platinoïdes si leurs compositions n'étaient pas renormées (Figure 23).

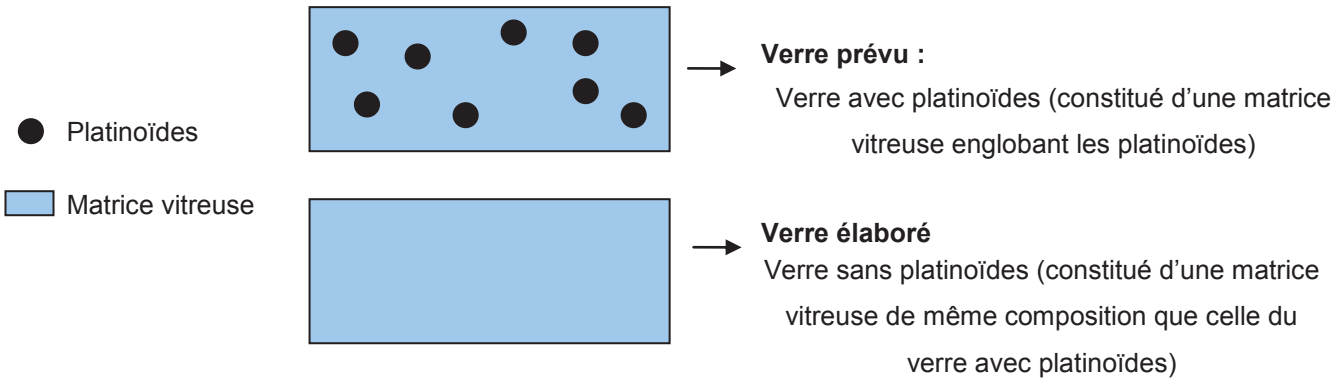


Figure 23 : Schéma représentant le verre de composition prévue initialement et le verre élaboré sans platinoïde finalement utilisé pour le plan d'expérience

Le nouveau plan R7T7 comprend donc 27 verres de construction du plan dont les compositions ont été choisies parmi une liste de points candidats en utilisant l'algorithme « Distance Based Design » et 3 verres de validation (un verre de référence, le verre moyen des 27 et un verre plus proche des colis industriels). De plus, le nombre de 27 verres est sélectionné en fonction de la valeur du déterminant de la matrice des moments puissance (1/nombre de variables). Enfin, il faut noter que les verres finalement élaborés de contiennent pas les platinoïdes (compositions renormées à 100% sans les platinoïdes) car ils ne font pas partie du réseau vitreux, ils n'impactent pas le comportement à long terme et leur présence complexifie l'élaboration des verres.

III.1.3 Vérification de la qualité des verres élaborés

Les verres du plan d'expérience ne doivent pas présenter d'hétérogénéités pour pouvoir étudier l'effet de la composition sur la vitesse résiduelle d'altération.

De façon générale, dans le domaine de composition R7T7, les trois principales causes pouvant entraîner des inhomogénéités sont liées à la formation de :

- Na_2MoO_4 : molybdate de sodium qui a tendance à cristalliser avec un fort taux de Na et de Mo et un faible taux de (Ca + Zn).
- $CaMoO_4$: molybdate de calcium qui est susceptible de se former pour de forts taux de réfractaires et de Mo. A noter que les éléments réfractaires sont les éléments qui permettent aux matériaux de résister à la chaleur comme Si, Al, voire Zr. Les verres avec de hauts taux de réfractaires donnent des verres très visqueux.
- Chromites : elles peuvent se créer en présence de forts taux de réfractaires avec des teneurs élevées en Zn, Ni/Co et Fe.

Dans le but d'élaborer en tests préliminaires les 3 compositions les plus susceptibles de présenter ces hétérogénéités, des indicateurs ont été utilisés pour sélectionner 3 compositions parmi les 30 présentées dans le Tableau 14, renormées sans platinoïdes :

- (Si+Al)/(B+Na) : indication du taux de réfractaire ;
- (Si+Al+Zr)/(B+Na) : autre indication du taux de réfractaire ;
- (Ca+Zn)/Mo : indication sur le risque la formation de molybdate de sodium ;
- En plus de ces indicateurs, les taux en Mo, Na, Zn, Fe et Ni/Co ont été pris en compte.

Les trois compositions retenues sont la composition 7 qui présente un risque pour la formation de Na_2MoO_4, la composition 18 qui correspond au risque de formation de $CaMoO_4$ et la composition 26 pour la formation de chromite.

Ces trois verres ont donc été élaborés prioritairement et des observations au MEB (grandissement fois 200 et fois 2000, soient des observations à l'échelle du µm jusqu'à quelques centaines de µm) n'ont pas montré la présence d'hétérogénéités. A ce stade, l'homogénéité des compositions choisies pour les verres du plan d'expérience semble être effective.

Par la suite, l'élaboration de la composition du verre n°1 a révélé que cette composition ne donne pas un verre homogène. En effet, de nombreuses taches ayant l'aspect d'une traînée blanc bleutée sont présentent visuellement. Cela s'explique probablement par le fait que, dans cette composition, le taux de compensateur de charge est trop faible et en particulier les proportions de sodium par rapport à celles de l'aluminium et du bore. Après vérification sur des indicateurs de bilan de charge, le verre n°1 est nettement le plus critique du plan d'expérience de ce point de vue. Pour garder globalement cette composition, des essais ont été faits pour obtenir un verre homogène en modifiant uniquement les teneurs en bore, sodium et aluminium. Par conséquent, en se basant sur la composition du verre n°1, trois verres tests ont été préparés en ajoutant 0,75% ; 1,00% et 1,25% de Na (pourcentage massique d'oxyde modifié sur la composition du verre 1 renormée à 100% sans les platinoïdes) et en enlevant respectivement moitié moins de bore et d'aluminium.

Ces trois verres ne présentent pas d'hétérogénéité selon les observations MEB. Ainsi, la nouvelle composition du verre n°1 est fixée avec l'ajout de 1% de Na et la diminution du taux de Al et B de 0,5% par rapport à la composition 1 initiale. Le choix d'ajouter 1% plutôt que 0,75% permet de se donner une petite marge. De plus, ce changement de composition modifie faiblement le plan d'expérience étant donnée la très faible modification du taux de trois variables sur uniquement un verre.

Il faut également noter que lors de l'élaboration, les verres de compositions n°9 et n°14 n'ont pas pu être élaborés car ils ont foisonnés dans le four (le verre a débordé du creuset durant l'élaboration probablement à cause de dégazages). Etant donné que la liste des compositions issue de Design

Expert est conçue pour qu'on puisse éliminer certains de ses membres sans modifier grandement l'optimisation du plan d'expérience, les verres n°28 et n°29 ont été synthétisés à la place des verres n°9 et n°14.

Ainsi, le Tableau 15 présente les compositions théoriques pour les verres élaborés pour le nouveau plan d'expérience.

Des analyses par fluorescence X semi-quantitatives sur les 30 verres ont été réalisées afin de vérifier la conformité entre les compositions analysées et théoriques des verres élaborés. Les résultats sont présentés dans le Tableau 16. Ils indiquent qu'aucun élément n'a été oublié ou pesé deux fois lors des élaborations des verres et compte-tenu des incertitudes d'analyses, les compositions analysées confirment que les compositions des verres obtenues sont proches des compositions théoriques visées. En outre des analyses quantitatives par fluorescence X ont également été effectuées sur les verres 1, 2, 3, 4, 6, 8, 12, 18, 23, 27 et 30 et elles confortent les résultats des analyses semi-quantitatives (cf Annexe 7).

De plus, des observations MEB sur un lot représentatif de 10 échantillons sur les 30 verres ont été réalisées. Elles permettent de confirmer l'homogénéité des verres élaborés (à l'échelle d'observation).

Tableau 15 : Les 30 compositions théoriques renormées sans platinoïdes des verres élaborés avec les éléments regroupés par variable du nouveau plan d'expérience (en % massique d'oxydes)

	SiO2	B2O3	Na2O	Al2O3	CaO	ZnO	Nio+CoO	Fe2O3	MoO3	ZrO2	reste PF	MgO	K2O	Li2O	Cr2O3	P2O5	Somme
1 élaboré	53,35	16,53	9,36	6,31	3,61	2,06	0,05	0,05	3,00	1,24	1,75	0,10	0,12	2,06	0,11	0,27	100,00
2	42,51	12,07	8,22	6,29	3,55	2,03	0,11	4,57	1,32	3,52	13,19	0,10	0,12	2,03	0,11	0,26	100,00
3	42,20	16,62	12,39	3,63	4,83	3,52	1,11	4,53	3,02	3,73	1,82	0,10	0,12	2,01	0,11	0,26	100,00
4	52,36	12,05	8,20	3,65	3,54	3,54	0,05	0,05	1,16	1,22	11,56	0,10	0,12	2,03	0,11	0,26	100,00
5	45,93	16,65	12,41	6,66	3,53	2,02	0,05	0,05	0,81	1,21	8,07	0,10	0,12	2,02	0,11	0,26	100,00
6	50,36	11,98	12,39	3,63	3,52	2,01	1,11	4,53	0,81	3,73	3,32	0,10	0,12	2,01	0,11	0,26	100,00
7	43,24	12,28	12,69	6,60	3,61	2,06	1,14	4,64	3,10	1,24	6,72	0,10	0,12	2,06	0,11	0,27	100,00
8	47,12	12,28	12,69	6,81	4,95	3,61	1,14	0,05	3,10	3,82	1,75	0,10	0,12	2,06	0,11	0,27	100,00
10	47,09	17,03	8,36	6,81	3,61	3,61	0,59	4,64	0,83	1,24	3,51	0,10	0,12	2,06	0,11	0,27	100,00
11	47,00	12,01	8,17	3,63	4,84	3,53	1,11	4,54	3,03	1,21	8,31	0,10	0,12	2,02	0,11	0,26	100,00
12	46,09	12,15	12,56	3,68	4,90	2,04	0,05	0,05	1,33	1,23	13,27	0,10	0,12	2,04	0,11	0,27	100,00
13	51,06	12,28	8,36	6,81	4,95	2,06	1,14	0,05	0,83	3,82	5,96	0,10	0,12	2,06	0,11	0,27	100,00
15	52,06	15,81	8,16	3,63	3,52	2,01	0,05	3,72	0,81	1,21	6,41	0,10	0,12	2,01	0,11	0,26	100,00
16	42,27	16,65	10,57	3,63	3,53	3,53	0,05	4,54	0,81	3,73	8,07	0,10	0,12	2,02	0,11	0,26	100,00
17	50,04	16,89	12,59	3,68	3,58	3,58	0,59	0,05	0,82	3,79	1,74	0,10	0,12	2,05	0,11	0,27	100,00
18	51,12	12,25	8,34	6,79	4,94	2,06	1,13	4,63	3,09	1,24	1,75	0,10	0,12	2,06	0,11	0,27	100,00
19	47,63	16,62	8,16	3,63	3,52	3,52	1,11	0,05	3,02	3,73	6,41	0,10	0,12	2,01	0,11	0,26	100,00
20	52,06	11,98	12,13	3,63	4,83	2,01	0,05	0,05	3,02	1,21	6,41	0,10	0,12	2,01	0,11	0,26	100,00
21	45,93	12,28	8,36	6,81	3,61	3,61	0,05	0,05	3,10	3,82	9,70	0,10	0,12	2,06	0,11	0,27	100,00
22	49,10	16,62	8,16	3,63	4,83	2,01	0,05	4,53	3,02	3,73	1,71	0,10	0,12	2,01	0,11	0,26	100,00
23	52,06	11,98	11,09	6,65	3,52	3,52	0,05	0,05	3,02	3,73	1,71	0,10	0,12	2,01	0,11	0,26	100,00
24	43,24	14,96	12,69	3,72	3,61	2,06	1,14	0,05	3,10	3,82	8,94	0,10	0,12	2,06	0,11	0,27	100,00
25	47,92	12,14	12,55	3,67	3,57	3,57	1,12	0,05	0,82	3,78	8,16	0,10	0,12	2,04	0,11	0,27	100,00
26	45,92	12,28	12,69	3,72	4,95	3,61	1,14	4,64	0,83	3,82	3,73	0,10	0,12	2,06	0,11	0,27	100,00
27	49,29	17,03	8,36	3,72	3,61	2,06	0,05	0,05	1,08	1,24	10,84	0,10	0,12	2,06	0,11	0,27	100,00
28	47,18	11,98	12,39	6,65	4,18	2,01	0,05	4,53	0,81	1,21	6,41	0,10	0,12	2,01	0,11	0,26	100,00
29	47,95	17,03	12,69	3,72	3,61	2,06	0,05	4,64	2,58	1,24	1,75	0,10	0,12	2,06	0,11	0,27	100,00
verre 30	45,85	14,14	10,22	5,00	4,07	2,53	0,43	3,03	1,78	2,75	7,38	0,00	0,00	1,99	0,53	0,29	100,00
verre 31	47,86	14,09	10,54	4,87	4,03	2,72	0,53	2,20	1,93	2,54	6,04	0,10	0,12	2,04	0,11	0,27	100,00
verre 32	46,19	14,74	9,36	4,58	4,18	2,54	0,13	0,58	2,39	2,83	9,82	0,10	0,12	2,06	0,11	0,27	100,00

Tableau 16 : Analyses semi-quantitatives par fluorescence X (plus analyse de B en ICP-AES et Li en absorption atomique) des 30 compositions des verres élaborés (en % massique d'oxydes)

	SiO2	B2O3	Na2O	Al2O3	CaO	ZnO	NiO	CoO	Fe2O3	MoO3	ZrO2	MnO2	SrO	Y2O3	AgO	CdO	SnO2	TeO2	Cs2O	BaO	Ce2O3	Pr2O3	La2O3	Nd2O3	MgO	K2O	Li2O	Cr2O3	P2O5	somme
1 élaboré	54,2	15,69	9,30	6,36	3,61	2,21	0,03	0,04	0,08	2,81	1,21	0,06	0,07	0,04	0,01	0,00	0,00	0,03	0,23	0,15	0,22	0,09	0,17	0,53	0,10	0,14	2,18	0,10	0,27	99,93
2	43,7	11,39	8,26	6,41	3,58	2,26	0,08	0,07	4,35	1,28	3,50	0,38	0,47	0,30	0,09	0,05	0,04	0,40	1,72	1,14	1,52	0,57	1,55	4,20	0,10	0,14	2,15	0,10	0,24	100,04
3	42,6	16,47	12,90	3,64	4,80	3,50	0,50	0,51	4,03	2,87	3,70	0,05	0,06	0,05	0,01	0,00	0,00	0,07	0,24	0,15	0,22	0,12	0,14	0,60	0,10	0,13	2,15	0,12	0,26	99,99
4	52,8	11,99	8,33	3,74	3,53	3,67	0,05	0,03	0,08	1,10	1,23	0,34	0,40	0,25	0,07	0,05	0,03	0,31	1,46	0,94	1,31	0,49	1,37	3,61	0,10	0,13	2,16	0,11	0,27	99,95
5	46,4	16,25	12,80	6,63	3,55	2,19	0,05	0,04	0,07	0,79	1,17	0,22	0,27	0,18	0,05	0,03	0,02	0,21	1,01	0,67	0,92	0,31	0,97	2,40	0,08	0,13	2,15	0,06	0,27	99,89
6	50,7	11,90	12,90	3,57	3,55	2,14	0,50	0,51	3,96	0,76	3,63	0,10	0,11	0,08	0,02	0,01	0,02	0,08	0,43	0,29	0,39	0,15	0,38	1,04	0,10	0,14	2,20	0,09	0,28	100,03
7	44,1	11,98	13,20	6,62	3,60	2,12	0,52	0,50	4,26	2,91	1,21	0,20	0,23	0,15	0,04	0,02	0,01	0,20	0,84	0,58	0,74	0,35	0,68	2,18	0,10	0,13	2,21	0,10	0,27	100,05
8	47,0	12,55	13,10	6,70	4,86	3,66	0,50	0,53	0,08	2,92	3,72	0,04	0,06	0,05	<0,01	0,00	0,00	0,02	0,22	0,15	0,19	0,04	0,27	0,52	0,10	0,14	2,19	0,11	0,26	99,98
10	47,7	17,09	8,48	6,85	3,61	3,70	0,28	0,27	3,95	0,82	1,26	0,11	0,12	0,08	0,02	0,01	0,01	0,09	0,48	0,31	0,40	0,17	0,36	1,00	0,10	0,14	2,20	0,13	0,28	100,02
11	47,7	12,23	8,29	3,65	4,83	3,62	0,51	0,51	4,15	2,97	1,20	0,25	0,28	0,18	0,00	0,03	0,01	0,22	1,08	0,70	0,96	0,33	1,01	2,50	0,10	0,13	2,16	0,12	0,26	99,98
12	46,4	12,44	13,00	3,84	4,88	2,14	0,06	0,03	0,08	1,24	1,19	0,36	0,45	0,28	0,08	0,05	0,03	0,32	1,63	1,12	1,47	0,65	1,33	4,08	0,10	0,14	2,21	0,10	0,26	99,96
13	51,6	12,22	8,28	6,79	4,94	2,19	0,53	0,52	0,08	0,80	3,69	0,17	0,21	0,15	0,03	0,02	0,02	0,15	0,79	0,54	0,66	0,23	0,75	1,83	0,10	0,13	2,18	0,09	0,27	99,96
15	52,2	16,34	8,00	3,69	3,51	2,04	0,04	0,04	3,43	0,79	1,17	0,18	0,22	0,14	0,04	0,02	0,02	0,18	0,87	0,56	0,71	0,29	0,74	2,07	0,09	0,14	2,14	0,12	0,26	100,04
16	42,9	16,36	11,00	3,64	3,56	3,74	0,04	0,03	3,91	0,79	3,61	0,23	0,28	0,19	0,05	0,03	0,02	0,24	1,07	0,67	0,93	0,35	0,95	2,59	0,10	0,14	2,17	0,10	0,25	99,94
17	49,1	17,14	12,70	3,58	3,49	3,63	0,25	0,26	0,07	0,74	3,56	0,05	0,06	0,05	0,01	0,00	0,01	0,04	0,23	0,15	0,20	0,05	0,25	0,52	0,09	0,13	2,14	0,10	0,25	98,85
18	51,8	12,01	8,21	6,81	5,04	2,36	0,52	0,54	4,03	3,04	1,18	0,05	0,06	0,04	<0,01	0,00	0,01	0,04	0,25	0,17	0,22	0,09	0,20	0,52	0,11	0,15	2,15	0,10	0,28	99,98
19	48,2	16,58	8,13	3,70	3,50	3,64	0,53	0,49	0,08	2,86	3,72	0,19	0,22	0,15	0,04	0,03	0,03	0,15	0,87	0,53	0,72	0,31	0,69	1,87	0,11	0,13	2,14	0,11	0,30	100,02
20	52,0	12,19	12,50	3,63	4,79	2,14	0,05	0,04	0,07	2,90	1,07	0,19	0,22	0,14	0,04	0,02	0,03	0,16	0,83	0,55	0,71	0,32	0,67	1,91	0,09	0,13	2,16	0,11	0,25	99,91
21	46,6	12,33	8,42	6,74	3,64	3,68	0,05	0,04	0,08	3,05	3,76	0,28	0,34	0,22	0,07	0,04	0,02	0,27	1,31	0,84	1,11	0,42	1,11	2,87	0,09	0,13	2,17	0,11	0,24	100,03
22	50,5	15,16	8,10	3,72	4,98	2,26	0,03	0,04	4,03	3,03	3,86	0,06	0,06	0,05	0,02	<0,01	0,01	0,06	0,24	0,15	0,21	0,11	0,18	0,52	0,10	0,13	2,15	0,12	0,26	100,14
23	52,2	11,48	11,50	6,65	3,52	3,63	0,02	0,03	0,08	2,95	3,69	0,05	0,06	0,05	0,01	0,00	0,00	0,04	0,23	0,14	0,20	0,09	0,20	0,54	0,09	0,13	2,12	0,11	0,24	100,05
24	43,9	14,54	13,10	3,74	3,61	2,23	0,54	0,52	0,08	2,97	3,74	0,24	0,31	0,21	0,06	0,03	0,02	0,26	1,14	0,78	1,01	0,36	1,09	2,79	0,10	0,13	2,17	0,10	0,24	100,01
25	48,6	11,46	13,20	3,65	3,62	3,68	0,52	0,53	0,08	0,79	3,70	0,22	0,28	0,19	0,05	0,03	0,02	0,20	1,06	0,70	0,96	0,34	1,00	2,41	0,09	0,13	2,13	0,10	0,26	100,00
26	47,0	11,77	13,50	3,74	4,93	3,54	0,49	0,53	3,94	0,80	3,81	0,08	0,12	0,09	0,02	0,01	0,00	0,09	0,47	0,32	0,43	0,12	0,43	1,02	0,10	0,13	2,16	0,09	0,26	99,99
27	51,3	15,81	8,45	3,79	3,64	2,17	0,06	0,04	0,08	1,04	1,24	0,29	0,37	0,24	0,07	0,04	0,03	0,27	1,42	0,93	1,24	0,38	1,25	3,03	0,09	0,14	2,16	0,10	0,28	99,95
28	48,5	11,45	12,90	6,64	4,20	2,05	0,04	0,03	3,81	0,78	1,21	0,16	0,21	0,13	0,04	0,02	0,00	0,19	0,82	0,53	0,73	0,26	0,73	1,75	0,10	0,14	2,15	0,11	0,28	99,96
29	49,4	15,62	13,30	3,74	3,63	2,10	0,04	0,03	3,97	2,51	1,23	0,06	0,06	0,04	0,01	<0,01	0,00	0,05	0,23	0,15	0,21	0,09	0,20	0,50	0,09	0,14	2,18	0,09	0,27	99,94
Verre 30	47,0	14,39	10,50	5,05	4,06	2,45	0,38	0,00	2,38	1,68	2,78	0,23	0,28	0,17	0,02	0,02	0,02	0,23	1,08	0,62	0,94	0,35	0,88	1,55	0,00	0,01	2,10	0,46	0,29	99,92
Verre 31	48,9	13,89	10,90	4,91	4,00	2,65	0,25	0,23	1,73	1,84	2,51	0,19	0,20	0,13	0,04	0,02	0,02	0,16	0,77	0,51	0,66	0,25	0,69	1,83	0,09	0,13	2,15	0,10	0,25	100,00
Verre 32	46,8	14,19	9,50	4,57	4,18	2,67	0,13	0,00	0,62	2,24	2,80	0,42	0,36	0,25	0,03	0,03	0,03	0,30	1,32	0,91	1,20	0,59	1,17	2,94	0,10	0,14	2,15	0,15	0,26	100,05

Parmi les 30 compositions initialement visées, les verres 9 et 14 ont été remplacés par les verres 28 et 29 de la liste de points candidats suite à des foisonnements dans le four et la composition du verre 1 a été légèrement modifiée (Na, B et Al) pour rééquilibrer le nombre de compensateurs de charge et donner un verre homogène. Les 30 verres du plan d'expérience ont donc été élaborés et leurs compositions ainsi que leurs homogénéités ont été vérifiées respectivement par analyses par fluorescence X et observations par MEB. Les verres élaborés sont exploitables pour des expériences d'altération en régime de vitesse résiduelle.

III.1.4 Conditions des expériences d'altération

Les expériences d'altération en régime résiduel des verres du plan ont été lancées au début du mois d'août 2011 dans les conditions présentées dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Conditions expérimentales des expériences d'altération du plan d'expérience R7T7

Nombre d'expérience	Solution altérante	Débit Q/S	Température	Rapport S/V	Volume de solution	Remarque
30	Eau pure	1,5 10^{-8} m/j (2 mL/mois)	50 °C	200 cm^{-1}	240 mL	- Pas d'agitation - Masse de verre proche de 40 g

En tout, 30 expériences en Savillex® de 300 mL associées aux (27+3) verres du plan ont été mises en place en eau pure « pseudo-renouvelée ». Le pseudo-renouvellement de 2mL par mois correspond aux prélèvements pour analyses qui sont compensés par de l'eau pure afin de maintenir un volume de solution altérante constant. Cela correspond à un débit Q/S d'environ 1,5 10^{-8} m/jour qui permet de rester en régime de vitesse résiduelle. La température choisie pour l'étude est de 50°C car elle correspond à la température maximale estimée lorsque l'eau atteindra le colis de verre en condition de stockage géologique. De plus, le verre est introduit sous la forme de poudre d'une granulométrie 40-63 µm pour permettre d'obtenir une grande surface ou sous la forme de monolithe pour donner la possibilité de réaliser certaines analyses de surface comme le TOF-SIMS. En ce qui concerne les monolithes de verre introduits, ils ont été enfouis dans le cœur de la poudre de verre afin que leurs états de surface soient le plus représentatifs de ceux des grains de verre. Les 30 expériences en eau pure contiennent 4 quarts de monolithe et un entier (parallélépipède 25x25x3 mm^3) (sauf le verre 2 qui n'a que 4 quarts de pastille). Concernant le rapport surface de verre sur volume de solution (rapport S/V), il est fixé à 200 cm^{-1} car cela permet d'atteindre le régime résiduel dans un délai acceptable à l'échelle d'une thèse (de l'ordre de l'année). Il est à noter que cette valeur de rapport S/V est choisie pour atteindre rapidement un régime résiduel et qu'elle n'est pas directement comparable aux conditions du futur stockage géologique (pour lesquelles il faut considérer qu'il y a un débit et que le bloc de verre est fracturé de façon inhomogène).

Mensuellement, les pH des expériences sont mesurés et des prélèvements de solutions sont réalisés en vue d'analyser par ICP-AES (parfois par UV visible et/ou chromatographie inique) les éléments principaux associés aux variables et constantes du plan : B, Ca, Li, Mo, Na, Si, Al, Zn, Fe, Zr, Mg, Cr, P, Co, Ni, Nd et K. Les prélèvements sont analysés par campagne d'analyses afin de diminuer l'impact des dérives d'appareils et d'optimiser l'obtention d'une évolution régulière des concentrations. Ainsi, le premier prélèvement (21 jours) a servi de tests (essai d'analyse ICP-MS haute résolution pour voir s'il y a un gain pour doser les éléments mineurs par rapport à l'ICP-AES) et a permis d'estimer les ordres de grandeur des concentrations en solution. Puis les prélèvements 2 à 4 (entre 49 et 105 jours), 5 à 12 (entre 134 et 329 jours) et 13 à 20 (entre 357 et 553 jours) ont été indépendamment analysés par la suite. De plus, des grains de verre ou des monolithes sont ponctuellement prélevés (2 fois durant la thèse) pour les caractériser et connaître l'état des matériaux au cours de l'altération.

Les expériences d'altération en régime résiduel des 30 verres du plan ont été lancées en eau pure, 50°C, un rapport S/V = 200 cm^{-1} et un pseudo-renouvellement de 2 mL/mois. Des mesures de pH et des prélèvements de solution sont mensuellement réalisés ainsi que des analyses de solutions effectuées par campagne d'analyses pour doser les éléments associés aux variables et constantes du plan d'expérience (B, Ca, Li, Mo, Na, Si, Al, Zn, Fe, Zr, Mg, Cr, P, Co, Ni, Nd et K).

III.1.5 Verres externes pour tester les modèles statistiques issus du plan d'expérience

Dans le but de valider les modèles prédictifs issus du plan d'expérience, il faut les tester sur des verres qui respectent les conditions de composition et d'altération du plan d'expérience. Il existe peu de données qui satisfont l'ensemble des critères même si certaines ne sont pas très éloignées. Il est néanmoins intéressant de leur appliquer les modèles afin d'observer les tendances de prédiction. Les séries d'expériences menées sur des verres de type R7T7 inactifs ou proches du domaine R7T7 sont indiquées dans le Tableau 18 avec les éléments les différenciant des conditions du plan d'expérience de notre étude. Les compositions massiques sont indiquées en Annexe 8.

Tableau 18 : Différentes séries de verres externes avec les conditions qui les distinguent du plan d'expérience

	MgO	K_2O	Li_2O	Cr_2O_3	P_2O_5	Rapport S/V (cm^{-1})
Verre 30			1,99	0,53	0,29	200
Verre 31	0,10	0,12	2,04	0,11	0,27	
Verre 32	0,10	0,12	2,06	0,11	0,27	
Verre a			2,04	0,05	0,22	200
Verre b			2,04	0,05	0,22	
Verre b bis			2,04	0,05	0,22	
Verre b ter			2,04	0,05	0,22	
Verre c (Verre 30)			1,96	0,52	0,29	
Verre d			2,11		0,11	
Verre e			1,96	0,23	0,50	180
Verre f	0,25		1,96	0,23	0,50	
Verre g	0,40		1,96	0,22	0,50	
Verre h	0,80		1,96	0,22	0,50	
Verre i	1,00		1,96	0,22	0,50	
Verre j	0,80		1,96	0,05	0,50	
Verre k	0,69		2,01	0,12	0,35	
Verre l	0,25		1,96	0,05	0,50	
Verre m	0,30		2,08	0,05	0,22	180
Verre n	0,06		1,99	0,05	0,22	
Verre o	0,13		1,94	0,05	0,22	
Verre o bis	0,13		1,94	0,05	0,22	
Verre o ter	0,13		1,94	0,05	0,22	
Verre p	0,29		1,90	0,05	0,22	

	MgO	K_2O	Li_2O	Cr_2O_3	P_2O_5	Rapport S/V (cm^{-1})
1 plan 1999			1,96	0,74	0,50	environ 60
2 plan 1999			1,96	0,05	0,50	
3 plan 1999			1,96	0,74	0,50	
4 plan 1999			1,96	0,58	0,50	
5 plan 1999			1,96	0,05	0,50	
6 plan 1999			1,96	0,05	0,50	
7 plan 1999			1,96	0,05	0,50	
8 plan 1999			1,96	0,05	0,50	
9 plan 1999			1,96	0,69	0,50	
10 plan 1999			1,96	0,17	0,50	
11 plan 1999			1,96	0,06	0,50	
12 plan 1999			1,96	0,06	0,50	
13 plan 1999			1,96	0,73	0,50	
14 plan 1999			1,96	0,73	0,50	
15 plan 1999			1,96	0,05	0,50	
16 plan 1999			1,96	0,05	0,50	
17 plan 1999			1,96	0,74	0,50	
18 plan 1999			1,96	0,06	0,50	
19 plan 1999			1,96	0,73	0,50	
20 plan 1999			1,96	0,05	0,50	
21 plan 1999			1,96	0,74	0,50	
22 plan 1999			1,96	0,36	0,50	
V1 plan 1999			1,96	0,47	0,50	
V2 plan 1999			1,96	0,21	0,50	
V3a plan 1999			1,96	0,17	0,50	
V3b plan 1999			1,96	0,17	0,50	
V3c plan 1999			1,96	0,17	0,50	

Parmi les verres 30, 31 et 32 qui ont été altérés dans les mêmes conditions que les verres du plan d'expérience, seuls les verres 31 et 32 respectent entièrement les conditions du plan. Le verre 30 (verre de référence inactif des verres R7T7) possède 0,53% de Cr_2O_3 (constant dans le plan à 0,11%) et pas de Mg ni de K dans sa composition (0,1% de MgO et 0,12% de K_2O dans les conditions du plan). Il ne respecte donc pas rigoureusement les conditions du plan. Les verres de la série de a à d n'ont pas de Mg ni de K, le verre c a la même composition que le verre 30 (verre de référence inactif des verres R7T7) et le verre d ne contient pas de Cr et deux fois moins de P. En ce qui concerne la série des verres e à l, ils ne contiennent pas de K, des teneurs en Mg variables différentes des 0,1% du plan, des teneurs en Cr variables différentes des 0,11% du plan (sauf pour le verre k), des teneurs en P variables différentes des 0,27% du plan. Les expériences sont réalisées à 180 cm^{-1}. Les verres de la série de m à p qui sont également altérés à 180 cm^{-1} ne possèdent pas de K, des teneurs en Cr

deux fois moindre que celles des verres du plan, des teneurs en P (0,22%) proches des 0,27% du plan et les verres m et p possèdent 3 fois plus de Mg que les conditions du plan. Enfin, les verres du plan d'expérience de 1999 ne possèdent pas de Mg ni de K, presque deux fois plus de P, des teneurs variables entre 0,05 et 0,74% en Cr_2O_3. Ils sont altérés à environ 60 cm^{-1}.

Les verres respectant l'ensemble des conditions du plan d'expérience qui peuvent servir pour valider la robustesse et les prédictions des modèles issus du plan d'expérience ne sont pas très nombreux. Cependant, des expériences se rapprochent des conditions requises et il est intéressant de tester les modèles statistiques sur leurs résultats puisqu'au cas par cas, les faibles différences avec les conditions du plan peuvent ne pas avoir d'influence sur la réponse étudiée.

III.1.6 Bilan sur la conception du plan d'expérience

Le plan d'expérience R7T7 mis en place se compose de 12 variables (SiO_2, B_2O_3, Na_2O, Al_2O_3, CaO, ZnO, NiO + CoO, Fe_2O_3, MoO_3, ZrO_2, reste PF et platinoïdes) sélectionnées pour leurs contributions au pH, et à la formation du gel et des phases secondaires au cours de l'altération. Les conditions du plan comprennent également 5 constantes (MgO, K_2O, Li_2O, Cr_2O_3 et P_2O_5) et des contraintes relationnelles établies pour que les verres soient homogènes et représentatifs du domaine de composition R7T7. A partir de ces conditions et des gammes de variations associées, 27 compositions servant à construire le modèle prédictif et 3 compositions utilisées pour le valider sont choisies et élaborées en renormant les compositions sans les platinoïdes. De plus, une vérification des compositions des verres obtenus est réalisée par analyse semi-quantitative par fluorescence X et l'homogénéité des verres est contrôlée par observations au MEB. Par la suite, les expériences d'altération en régime résiduel sont lancées dans les conditions d'altération suivantes : en eau pure, 50°C, un rapport S/V = 200 cm^{-1} et un pseudo-renouvellement de 2 mL/mois. Pour suivre les évolutions d'altération, le pH est mesuré mensuellement et des prélèvements de solution sont effectués chaque mois en vue de déterminer les concentrations en solutions des éléments d'intérêt correspondant aux variables et aux constantes du plan d'expérience. Enfin, en ce qui concerne les données expérimentales pouvant servir à valider les modèles issus du plan d'expérience, certaines sont proches des conditions appliquées au plan d'expérience mais rares sont celles qui respectent entièrement toutes les conditions du plan de cette étude.

III.2 Résultats et traitements statistiques des NL(B)

Le bore étant considéré comme un traceur de l'altération qui n'est pas retenu dans la pellicule d'altération (gel et phases secondaires), il peut être utilisé pour suivre les évolutions des quantités de verre altéré. En utilisant le traitement statistique par régression linéaire (cf II.4.2), une équation prédictive et les effets de composition sur les NL(B) peuvent être obtenus.

III.2.1 Evolution des NL(B) jusqu'à 553 jours d'altération

Les évolutions des NL(B) permettent d'évaluer l'altération des 30 verres du plan d'expérience (Figure 24).

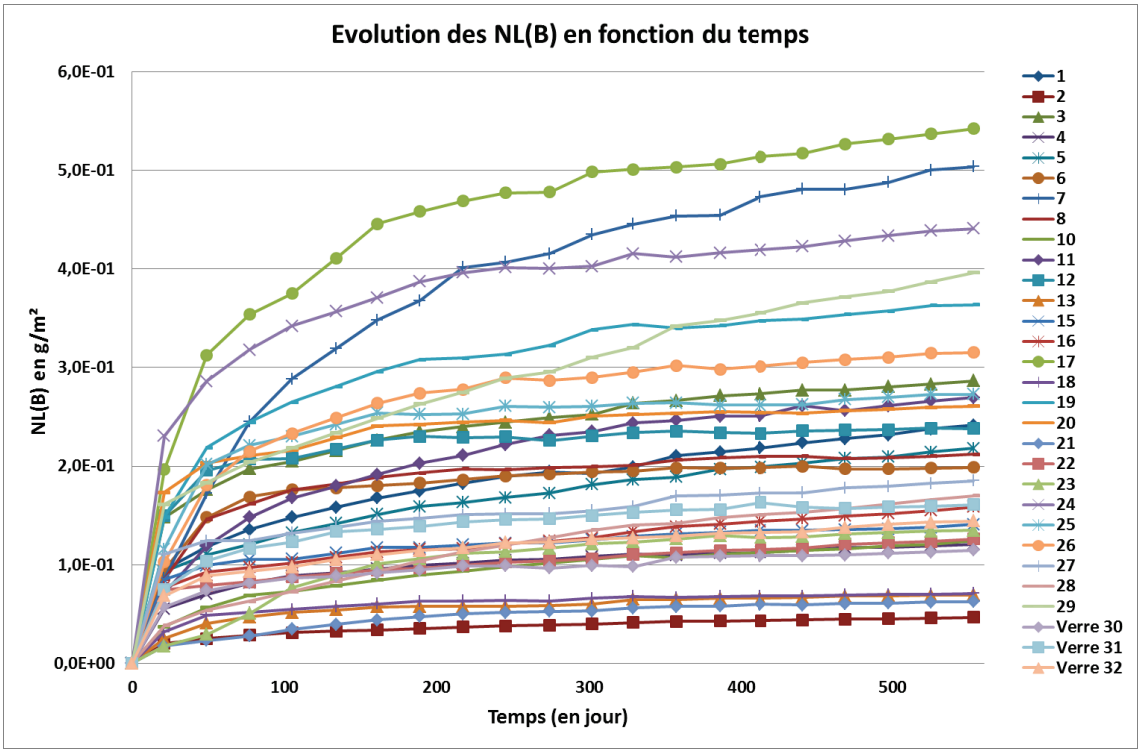
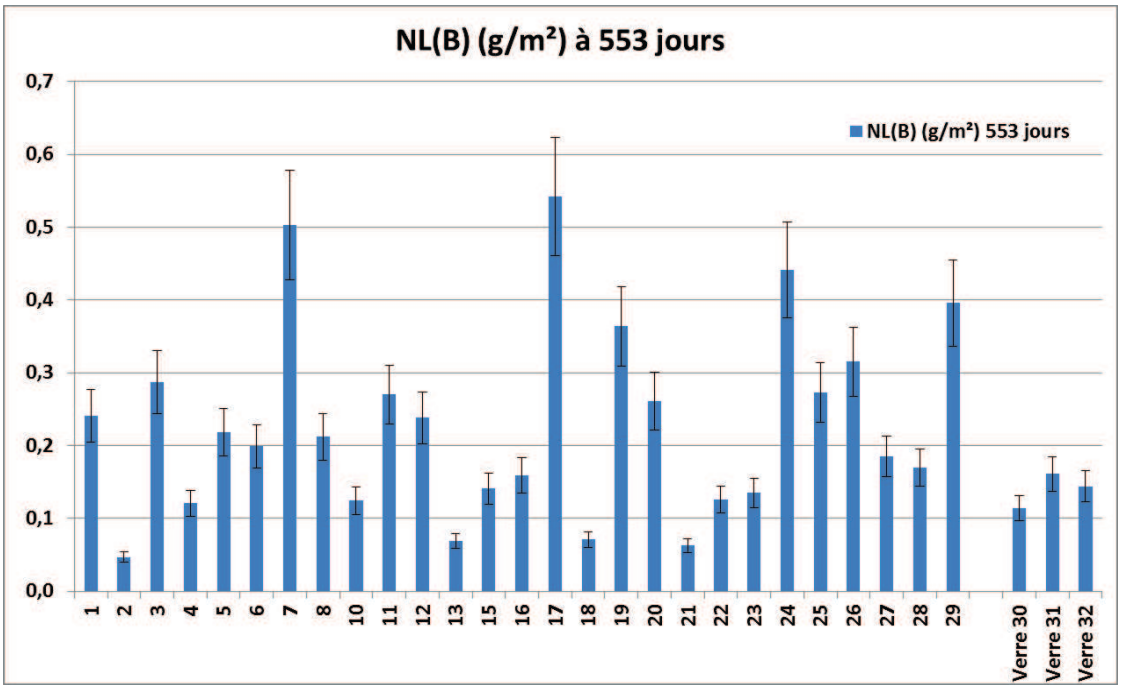


Figure 24 : Evolution des NL(B) en fonction du temps pour les 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7

Il existe un ordre de grandeur entre les verres les plus et les moins altérés. Au bout de 553 jours d'altération, les NL(B) sont compris entre 0,05 et 0,54 $g.m^{-2}$ (Figure 25) ce qui correspond à des épaisseurs équivalentes comprises entre 17 et 200 nm. De plus, les intervalles de confiance à 95% associées aux pertes de masse normalisées (NL(B)) sont estimées à environ 15%, soit une incertitude moyenne de 0,03 $g.m^{-2}$ (cf II.3.3.2).



	NL(B) (g/m²) 553 jours
1	0,241
2	0,047
3	0,287
4	0,121
5	0,218
6	0,199
7	0,503
8	0,212
10	0,124
11	0,270
12	0,238
13	0,069
15	0,141
16	0,159
17	0,542
18	0,071
19	0,364
20	0,261
21	0,063
22	0,126
23	0,135
24	0,441
25	0,273
26	0,315
27	0,185
28	0,170
29	0,396
Verre 30	0,115
Verre 31	0,161
Verre 32	0,144

Figure 25 : Valeurs des NL(B) à 553 jours pour les 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7 (barres d'erreur à +ou- 15%)

III.2.2 Les traitements statistiques des NL(B) à 553 jours

III.2.2.1 Développement d'un modèle statistique

Les réponses utilisées pour les traitements statistiques sur les NL(B) sont les résultats à 553 jours d'altération et des corrélations sont recherchées avec les compositions des verres associés. En se basant sur les critères de sélection donnés précédemment (cf II.4.2.2), un modèle a été développé comprenant 6 termes croisés qui sont SiO_2*B_2O_3, B_2O_3*MoO_3, CaO*MoO_3, B_2O_3*ZrO_2, Na_2O*RestePF et NiO+CoO*RestePF. Son R^2 associé est de 0,98, son Q^2 est de 0,86 (le modèle à 5 termes a un Q^2 de 0,77 seulement et le passage à 7 termes croisés augmente le Q^2 uniquement à 0,91) et l'intervalle de confiance de prédiction à 95% de la moyenne est de 0,05 $g.m^{-2}$.

Tableau 19 : Coefficients de l'équation prédictive du modèle massique à 6 termes croisés des NL(B) à 553 jours

	Termes de l'équation prédictive	Coefficients	Erreurs standard
Variables du plan	SiO_2	-0,21	0,12
	B_2O_3	1,68	0,24
	Na_2O	3,42	0,25
	Al_2O_3	-2,32	0,44
	CaO	-2,74	1,12
	ZnO	-0,62	0,88
	NiO+CoO	11,03	1,26
	Fe_2O_3	-0,88	0,28
	MoO_3	0,83	0,62
	ZrO_2	-2,36	0,53
	Reste PF	-0,28	0,17
Termes croisés ajoutés	(SiO_2-0,49157)*(B_2O_3-0,14471)	52,23	8,24
	(B_2O_3-0,14471)*(MoO_3-0,01986)	-95,20	28,48
	(CaO-0,04143)*(MoO_3-0,01986)	-470,46	104,31
	(B_2O_3-0,14471)*(ZrO_2-0,02604)	159,53	23,54
	(Na_2O-0,10832)*(Reste PF-0,062)	-37,52	8,94
	(NiO+CoO-0,00544)*(Reste PF-0,062)	122,03	43,05

Le Tableau 19 résume les coefficients de l'équation prédictive associés aux 11 variables du plan et aux 6 termes croisés. La valeur prédite s'obtient en multipliant les coefficients avec les pourcentages massiques d'oxydes associés renormés à 1 sur les 11 variables (exemple : la contribution du terme croisé SiO_2*B_2O_3 est 52,23*(SiO_2-0,49157)*(B_2O_3-0,14471) avec SiO_2 et B_2O_3 à remplacer par les pourcentages massiques respectifs renormés à 1 sur les 11 variables).

Les résultats sur les données de construction sont présentés dans la Figure 26 et le Tableau 20.

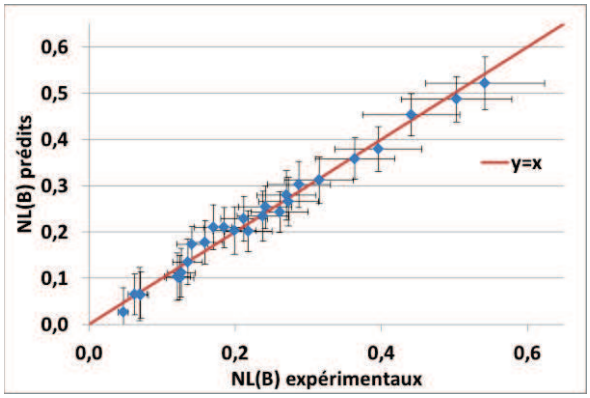


Figure 26 : Valeurs des NL(B) prédites et expérimentales pour les 27 verres de construction du modèle massique à 6 termes croisés (incertitudes : 15% pour les valeurs expérimentales et intervalles de confiance à 95% de la moyenne pour les valeurs prédites)

Tableau 20 : Valeurs des NL(B) à 553 jours expérimentales et prédites des 27 verres de construction du modèle massique à 6 termes croisés et les incertitudes de prédiction à 95%

Verre	NL(B) 553J prédits	NL(B) 553J expérimentaux	Intervalle de confiance à 95% de la variable individuelle en absolu	Intervalle de confiance à 95% de la variable individuelle en %	Intervalle de confiance à 95% de la moyenne en absolu	Intervalle de confiance à 95% de la moyenne en %
1	2,5E-01	2,4E-01	7,7E-02	30	4,6E-02	18
2	2,7E-02	4,7E-02	8,1E-02	301	5,2E-02	193
3	3,0E-01	2,9E-01	7,9E-02	26	4,9E-02	16
4	1,0E-01	1,2E-01	8,0E-02	78	5,1E-02	50
5	2,0E-01	2,2E-01	7,6E-02	38	4,4E-02	22
6	2,0E-01	2,0E-01	8,0E-02	39	5,1E-02	25
7	4,9E-01	5,0E-01	7,9E-02	16	4,9E-02	10
8	2,3E-01	2,1E-01	7,9E-02	34	4,9E-02	21
10	1,0E-01	1,2E-01	7,8E-02	77	4,7E-02	47
11	2,8E-01	2,7E-01	8,1E-02	29	5,3E-02	19
12	2,3E-01	2,4E-01	8,2E-02	35	5,4E-02	23
13	6,6E-02	6,9E-02	8,4E-02	128	5,7E-02	87
15	1,7E-01	1,4E-01	7,2E-02	42	3,7E-02	22
16	1,8E-01	1,6E-01	7,8E-02	44	4,7E-02	26
17	5,2E-01	5,4E-01	8,4E-02	16	5,7E-02	11
18	6,4E-02	7,1E-02	7,9E-02	124	5,0E-02	78
19	3,6E-01	3,6E-01	7,7E-02	21	4,5E-02	13
20	2,4E-01	2,6E-01	7,6E-02	31	4,4E-02	18
21	6,5E-02	6,3E-02	7,6E-02	116	4,4E-02	67
22	1,1E-01	1,3E-01	8,1E-02	73	5,3E-02	47
23	1,4E-01	1,3E-01	7,9E-02	59	4,9E-02	36
24	4,5E-01	4,4E-01	7,7E-02	17	4,6E-02	10
25	2,7E-01	2,7E-01	8,1E-02	30	5,2E-02	20
26	3,1E-01	3,2E-01	8,0E-02	26	5,1E-02	16
27	2,1E-01	1,9E-01	7,6E-02	36	4,4E-02	21
28	2,1E-01	1,7E-01	7,8E-02	37	4,8E-02	23
29	3,8E-01	4,0E-01	7,8E-02	21	4,8E-02	13
		Moyennes=	7,9E-02	56	4,9E-02	35

La moyenne des écarts entre l'expérience et la prédiction est de 1,4 10^{-2} g.m^{-2} avec un intervalle de confiance à 95% de la moyenne de 0,05 g.m^{-2} (soit 35% de la valeur prédite). Cette incertitude est uniquement liée aux réponses NL(B) et ne prend pas en compte l'incertitude sur la composition des verres de construction. Pour évaluer l'ordre de grandeur de l'incertitude associée au fait que les compositions des verres élaborés ne sont pas exactement celles théoriques, des tirages aléatoires autour de la moyenne des 27 verres de construction sont réalisés. Ainsi, 5000 tirages de composition sont effectués en sélectionnant, pour chaque variable, une répartition suivant une loi normale autour de la composition moyenne des 27 verres. Un écart type lié aux écarts entre les compositions théoriques et les compositions analysées par spectrométrie fluorescence X est associé pour chaque loi normale (0,007 pour SiO_2, 0,004 pour B_2O_3, 0,002 pour RestePF et 0,001 pour les autres variables). Sur les 5000 tirages, seuls les 442 compositions dont la somme est comprise entre 0,999 et 1,001 sont conservées. Au final, l'écart type des NL(B) des 442 compositions est de 1,4 10^{-2} g.m^{-2} donc l'intervalle de confiance de la prédiction à 95% est de l'ordre de 0,03 g.m^{-2} pour ce qui est de l'incertitude sur les compositions. Etant donné que l'intervalle de confiance de prédiction à 95% de la moyenne tenant compte uniquement des incertitudes sur les réponses est de 0,05 g.m^{-2}, la contribution de l'incertitude sur les compositions lui est inférieure et la valeur de 0,05 g.m^{-2} est conservée pour l'intervalle de confiance de prédiction à 95% de la moyenne.

Par principe de la méthode statistique utilisée, le modèle prédit relativement correctement les NL(B) des verres de construction. Il faut le tester sur d'autres verres qui respectent les conditions du plan d'expérience afin de pouvoir valider le modèle.

III.2.2.2 Validation du modèle statistique

La Figure 27 montre les prédictions du modèle pour les **3 verres qui ont été altérés dans les mêmes conditions d'altération que les verres du plan**.

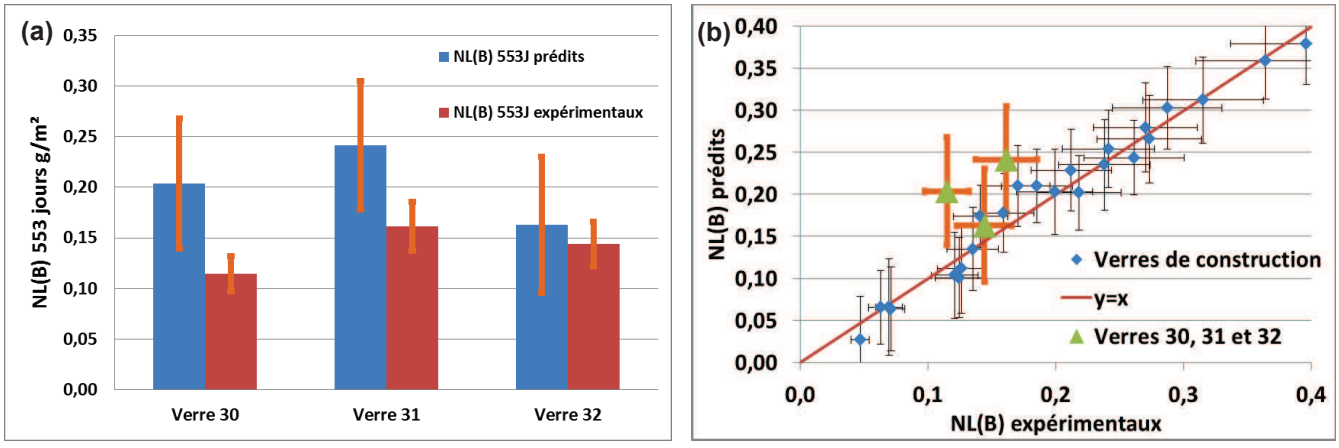


Figure 27 : (a) Comparaison des NL(B) à 553 jours expérimentaux et prédits par le modèle massique à 6 termes croisés pour les verres 30, 31 et 32. (b) Valeurs prédites et expérimentales pour les mêmes verres que (a) ajoutés aux verres de construction.

Pour rappel, les verres 31 et 32 sont strictement dans les conditions du plan contrairement au verre 30 (verre de référence inactif des verres R7T7) qui possède 0,53% de Cr_2O_3 (constant dans le plan à

0,11%) et pas de Mg ni de K dans sa composition (0,1% de MgO et 0,12% de K_2O dans les conditions du plan). Bien que le modèle prédise correctement la valeur de NL(B) du verre 32, il prédit des valeurs plus élevées pour les verres 30 et 31. Pour le verre 30, ceci peut être attribué à sa composition qui ne rentre pas strictement dans les conditions du plan mais le cas du verre 31 est différent puisqu'il est la moyenne des 27 verres du plan d'expérience. Bien que les incertitudes expérimentales et de prédiction se recoupent, ce modèle ne prédit pas de manière entièrement satisfaisante la perte de masse normalisée du verre 31. Cela peut s'expliquer par le fait que les effets des NL(B) ne sont probablement pas linéaires vis-à-vis des variables ou des produits de variables et que par conséquent, le centre du domaine de composition étudié est mal décrit puisque la plupart des 27 verres de construction sont sur les bornes du polyèdre associé au domaine étudié. Cependant, la perte de masse normalisée expérimentale du verre 31 est supérieure à celle du verre 32 et les prédictions sur ces deux verres vont dans le même sens. Par contre, il peut être considéré que ces deux verres qui rentrent strictement dans les conditions du plan ne soient pas suffisants pour valider statistiquement le modèle à partir de données externes à la construction du modèle (pour rappel le critère du Q^2 donne une indication de la robustesse interne du modèle et le critère de validation externe est présenté dans la partie II.4.2).

La Figure 28 montre les comparaisons des NL(B) prédites (à 553 jours) et expérimentales (valeurs prises à 548 jours) pour la série des **verres de a à d**, verres qui n'appartiennent pas tous, strictement, au domaine du plan d'expérience bien que les expériences d'altération ont été menées au même S/V que celui de notre plan d'expérience (200 cm^{-1} et 50°C). Le cas du verre c est identique à celui du verre 30 puisqu'ils ont la même composition. Les prédictions du modèle pour les verres a et b sont légèrement plus élevées mais la tendance relative est correctement modélisée. Quant au verre d, la prédiction est nettement plus élevée. Cela est potentiellement attribuable au fait qu'il est plus éloigné que les autres verres du domaine de composition du plan d'expérience (il contient deux fois moins de P et pas de Cr, cf III.1.5).

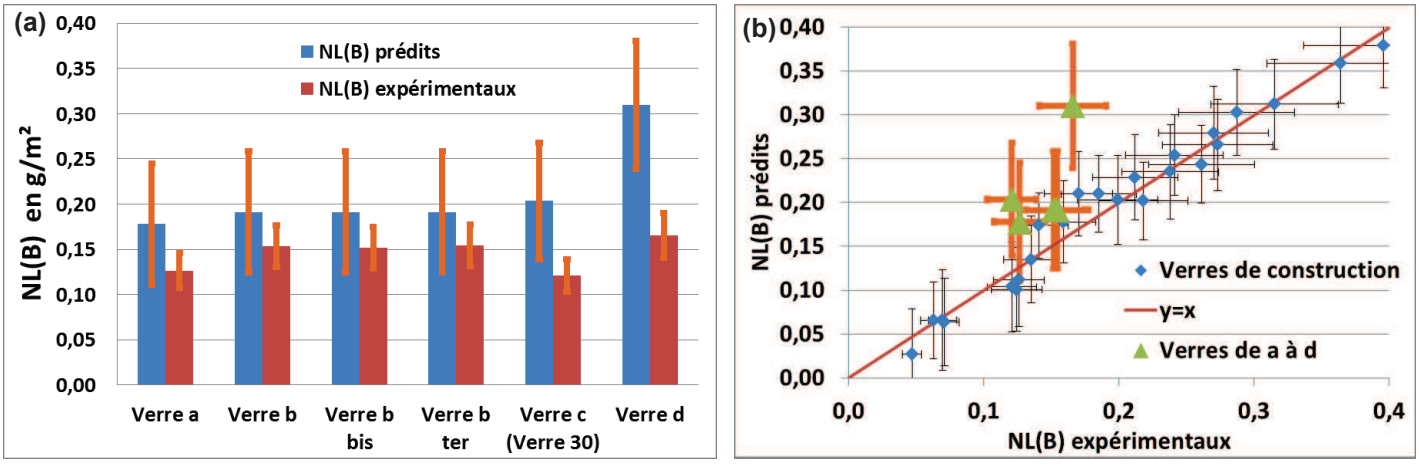


Figure 28 : (a) Comparaison des NL(B) à 550 jours expérimentaux et prédits par le modèle massique à 6 termes croisés pour la série des verres de a à d. (b) Valeurs prédites et expérimentales pour les mêmes verres que (a) ajoutés aux verres de construction.

En ce qui concerne les **verres du plan R7T7 de 1999**, les comparaisons des prédictions avec les résultats expérimentaux à 364 et 1468 jours d'altération (le rapport S/V étant d'environ 60 cm^{-1} pour le plan de 1999, les résultats à 553 jours du nouveau plan avec un rapport S/V de 200 cm^{-1} doivent être comparés à un avancement de réaction différent) sont présentées de la Figure 29 à la Figure 32. Cet exercice a été mené en répartissant les verres selon qu'ils contiennent 0,05 ou 0,74 $\%_{massique}$ de Cr_2O_3 et en classant par ordre croissant des valeurs prédites. De plus, la Figure 33 montre les comparaisons entre les valeurs prédites par le modèle à 553 jours pour un rapport S/V de 200 cm^{-1} et les valeurs NL(B) expérimentales à 364, 733 et 1468 jours à environ 60 cm^{-1}. Les valeurs prédites traduisent dans l'ensemble plutôt bien les tendances relatives sur les NL(B) dues aux effets de compositions puisque les NL(B) expérimentales les plus élevées correspondent aux NL(B) prédites les plus hautes et inversement (seul le verre 11 ne présente pas des écarts expérience/prédiction acceptables).

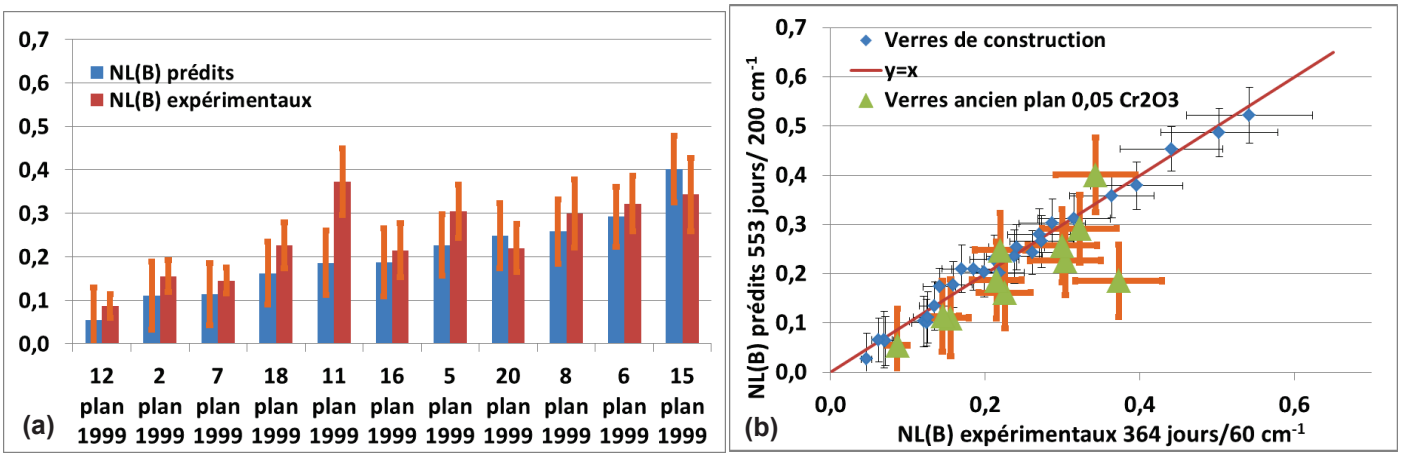


Figure 29 : (a) Comparaison des NL(B) expérimentaux (364 jours à environ 60 cm^{-1}) et prédits (553 jours à 200 cm^{-1}) par le modèle massique à 6 termes croisés pour les verres du plan R7T7 de 1999 avec 0,05% de Cr_2O_3. (b) Valeurs prédites et expérimentales pour les mêmes verres que (a) ajoutés aux verres de construction.

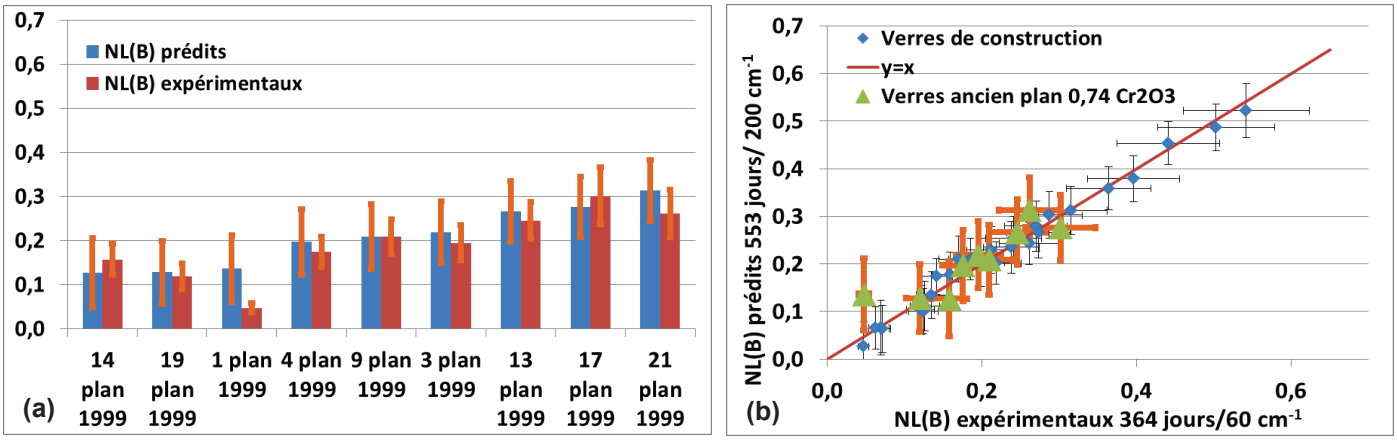


Figure 30 : (a) Comparaison des NL(B) expérimentaux (364 jours à environ 60 cm^{-1}) et prédits (553 jours à 200 cm^{-1}) par le modèle massique à 6 termes croisés pour les verres du plan R7T7 de 1999 avec 0,74% de Cr_2O_3. (b) Valeurs prédites et expérimentales pour les mêmes verres que (a) ajoutés aux verres de construction.

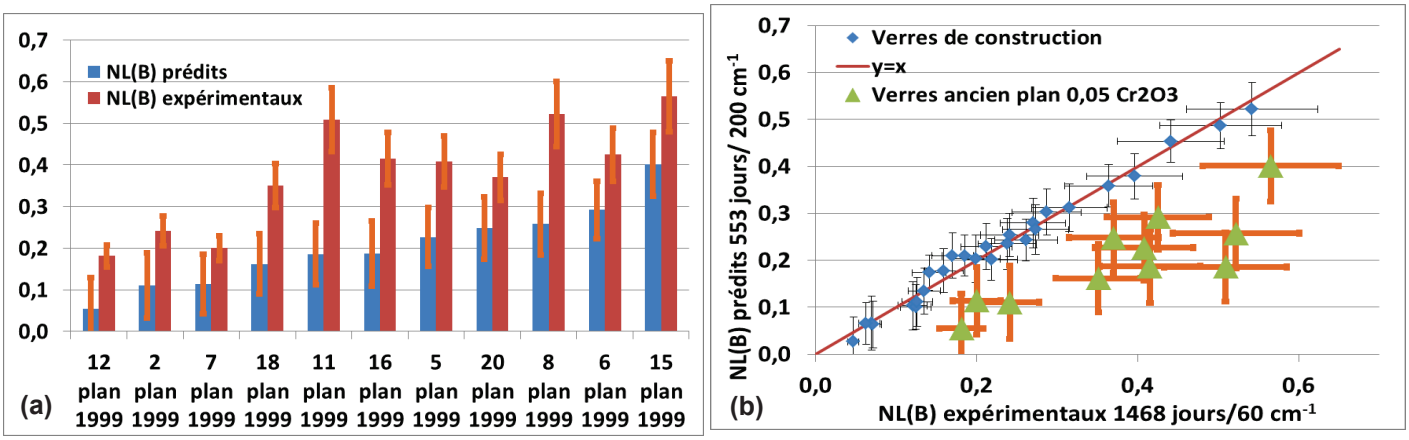


Figure 31 : (a) Comparaison des NL(B) (g/m²) expérimentaux (1468 jours à environ 60 cm^{-1}) et prédits (553 jours à 200 cm^{-1}) par le modèle massique à 6 termes croisés pour les verres du plan R7T7 de 1999 avec 0,05% de Cr_2O_3. (b) Valeurs prédites et expérimentales pour les mêmes verres que (a) ajoutés aux verres de construction.

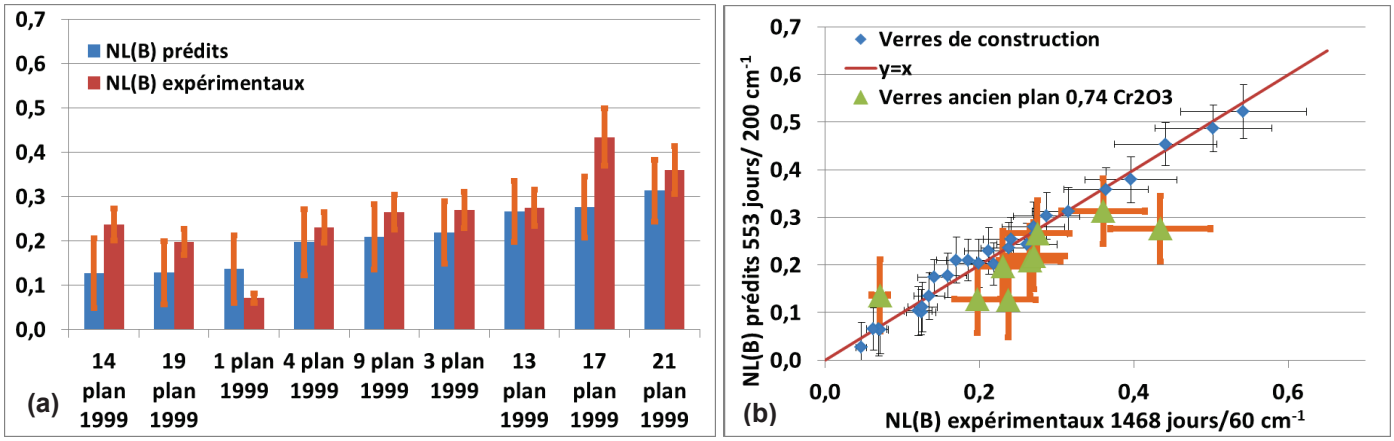


Figure 32 : (a) Comparaison des NL(B) expérimentaux (1468 jours à environ 60 cm^{-1}) et prédits (553 jours à 200 cm^{-1}) par le modèle massique à 6 termes croisés pour les verres du plan R7T7 de 1999 avec 0,74% de Cr_2O_3. (b) Valeurs prédites et expérimentales pour les mêmes verres que (a) ajoutés aux verres de construction.

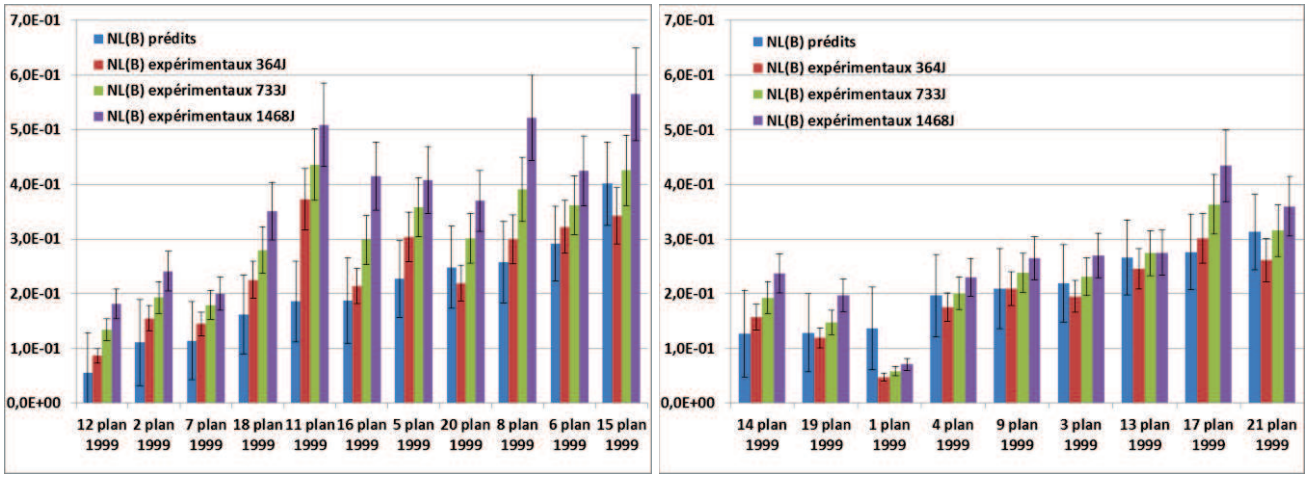


Figure 33 : Comparaison des NL(B) expérimentaux (364, 733 et 1468 jours à environ 60cm^{-1}) et prédits (553 jours à 200cm^{-1}) par le modèle massique à 6 termes croisés pour les verres du plan R7T7 de 1999 (0,05% de Cr_2O_3 à gauche et 0,74% de Cr_2O_3 à droite)

Il s'avère que les NL(B) expérimentales les plus proches des valeurs prédites sont celles prises à l'échéance 364 jours.

De plus, il semble que le taux de chrome ait un effet sur les écarts entre expérience et prédiction au cours du temps puisque les NL(B) expérimentales des verres contenant 0,74% de Cr_2O_3 évoluent peu dans le temps dans l'ensemble alors que celles des verres contenant 0,05% de Cr_2O_3 évoluent sur au moins 0,1 $g.m^{-2}$ entre 364 et 1468 jours. Il est possible que cela corresponde à une allure des évolutions des NL(B) en fonction du temps atteignant plus rapidement un plateau pour les verres contenant 0,74% de Cr_2O_3 alors qu'elle aurait tendance à augmenter encore entre 364 et 1468 jours pour les verres contenant 0,05% de Cr_2O_3. Cela laisse penser que l'avancement de la réaction ne se fait pas à la même vitesse pour l'ensemble des verres d'un domaine de composition étudié. Il est alors encore plus difficile de choisir une échéance adéquate et identique pour tous les verres destinée à comparer des altérations menées à différents rapport S/V.

Pour la **série des verres e à p** qui contiennent des taux de MgO qui varient, le modèle a été testé sur leurs compositions effectives (qui n'entrent pas strictement dans le domaine de notre plan d'expérience, cf III.1.5) ainsi que sur leurs compositions modifiées en conservant 0,1% de MgO et en plaçant le reste du MgO dans la variable NiO+CoO ou bien ZnO (pour rapprocher leur composition du domaine du plan d'expérience en faisant l'hypothèse que le rôle du Mg et du Ni/Co ou du Zn sont les mêmes). Ce choix s'appuie sur le fait qu'expérimentalement, Mg, Ni, Co et Zn ont des comportements comparables vis-à-vis des phases secondaires qui précipitent lors de l'altération du verre. Les résultats présentés ici comparent les prédictions à 553 jours pour 200 cm^{-1} issues du modèle statistique (sachant que le rapport S/V de ces expériences est de 180 cm^{-1}, valeur légèrement inférieure à celle du plan d'expérience) avec les valeurs expérimentales :

- A 644 jours (verre de e à j) et 588 jours (verre de k à p) (selon les échéances disponibles pour chacune des expériences…) (Figure 34).
- A 965 jours (verre de e à j) et 909 jours (verre de k à p) (car les échéances de prélèvements ne sont pas identiques selon les expériences) (Figure 35).

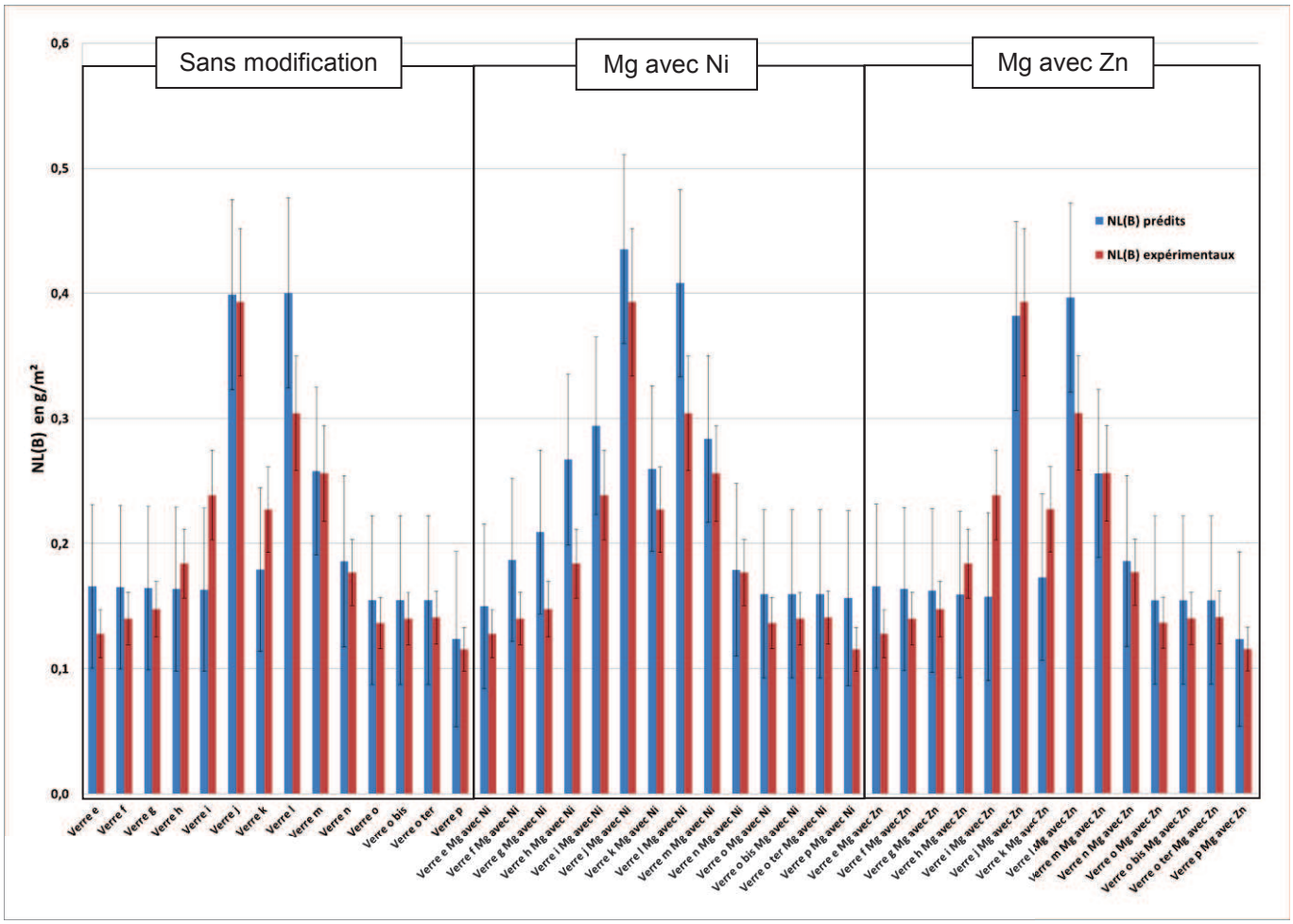


Figure 34 : Comparaison des NL(B) expérimentaux (à 588 et 644 jours selon les verres pour un rapport S/V de 180 cm^{-1}) et prédits (à 553 jours à 200 cm^{-1}) par le modèle massique à 6 termes croisés pour la série des verres de e à p

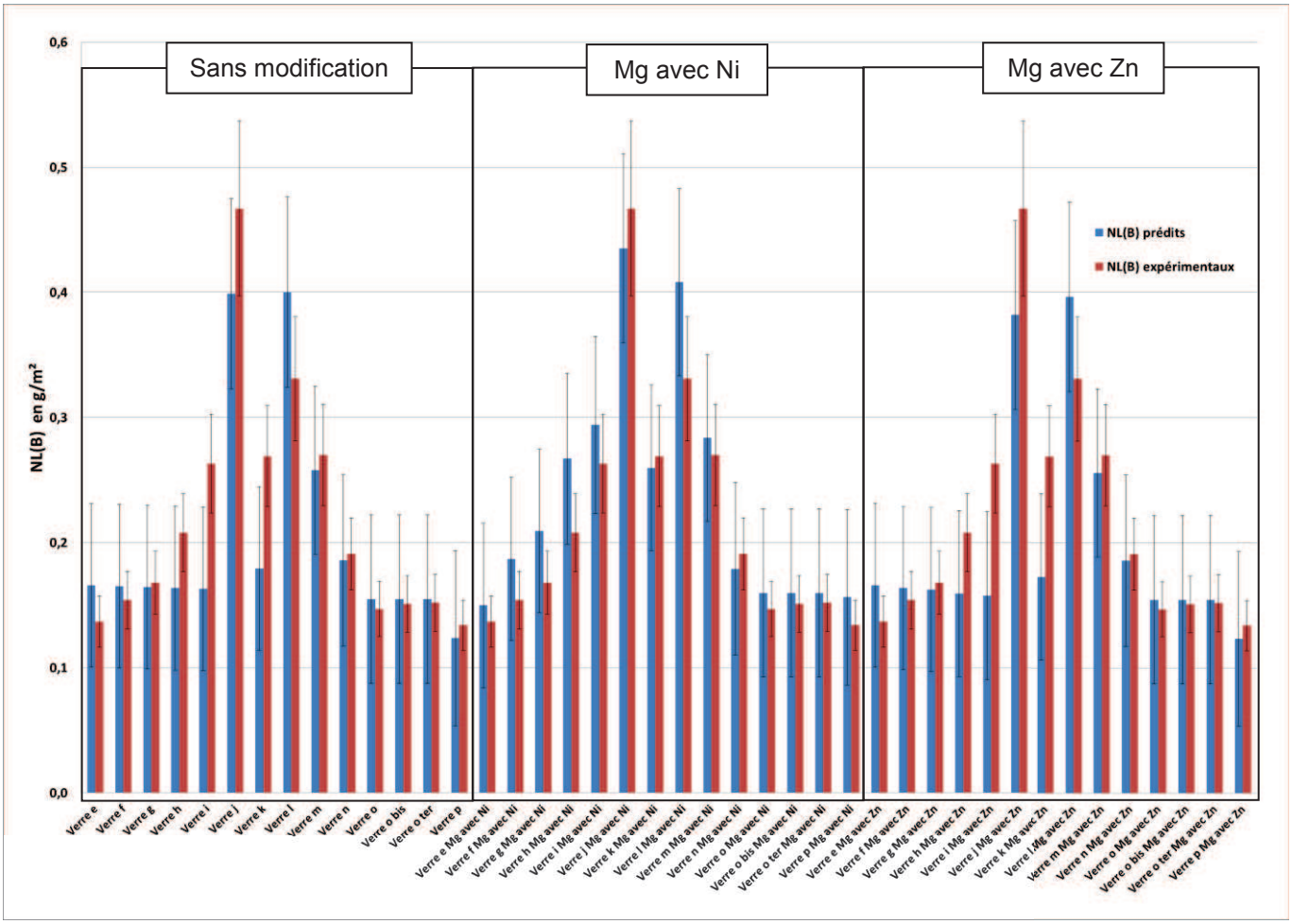


Figure 35 : Comparaison des NL(B) expérimentaux (à 909 et 965 jours selon les verres pour un rapport S/V de 180 cm^{-1}) et prédits (à 553 jours à 200 cm^{-1}) par le modèle massique à 6 termes croisés pour la série des verres de e à p

Même si les données expérimentales acquises autour de 900 jours s'approchent mieux des valeurs prédites que celles acquises autour de 500 jours, il s'avère que le modèle ne prédit pas de manière satisfaisante les valeurs en absolu (valeurs plus élevées pour les prédictions). Toutefois, il est à noter que les tendances relatives sont bien prédites, surtout si le Mg en plus de 0,1% massique est placé dans la variable NiO+CoO (partie centrale sur les figures 34 et 35). Il semble donc que le magnésium ait un comportement plus proche de celui du nickel ou du cobalt plutôt que de celui du zinc.

Il faut noter que les échéances vers 900 jours ne suffisent pas à obtenir des écarts NL(B) expérimentaux/prédits satisfaisants pour ces expériences à 180 cm^{-1} alors que pour les verres du plan de 1999 à 60 cm^{-1}, les données à 364 jours présentent des écarts NL(B) expérimentaux/prédits satisfaisants. L'atteinte des conditions de vitesse résiduelle varie selon le S/V expérimental, et les quantités de verres à altérer avant cette atteinte sont variables. A faible S/V, il faut altérer une épaisseur de verre plus importante qu'à fort S/V, et le verre met plus longtemps à développer un gel protecteur.

L'échéance à laquelle les données sont comparées a donc un poids important et il faut l'adapter au rapport S/V mais la composition du verre joue aussi un rôle important, ce d'autant plus que la composition du verre en question s'écarte du domaine du plan d'expérience. Ainsi, il est possible que les teneurs des constantes Cr et P aient également un effet sur l'écart des NL(B) expérimentaux/prédits.

III.2.2.3 Les effets de composition sur les NL(B)

Les effets de composition tirés du traitement statistique des NL(B) sont présentés sur la Figure 36 et dans le Tableau 21.

Un effet est jugé significatif si son amplitude associée (différence entre la valeur minimale et maximale des NL(B)) est supérieure à l'intervalle de confiance de prédiction à 95% de la moyenne soit 0,05 $g.m^{-2}$ pour le modèle massique et 0,06 $g.m^{-2}$ pour le modèle molaire. De plus, la pente de la droite indique si l'effet est positif ou négatif ainsi que son importance. L'effet + indique que l'effet de la variable associée est une augmentation de NL(B) avec une augmentation de la variable et inversement pour effet -. L'effet est d'autant plus prononcé lorsque le signe +ou- est doublé. Un modèle à partir des compositions molaires a également été réalisé et permet de conforter les tendances statistiques des effets de composition (7 termes croisés : SiO_2*B_2O_3, SiO_2*ZnO, ZnO*Fe_2O_3, B_2O_3*ZrO_2, Al_2O_3*ZrO_2, MoO_3*ZrO_2 et Al_2O_3*RestePF), R^2=0,98, Q^2=0,81 et un intervalle de confiance de prédiction à 95% de la moyenne à 0,06 $g.m^{-2}$).

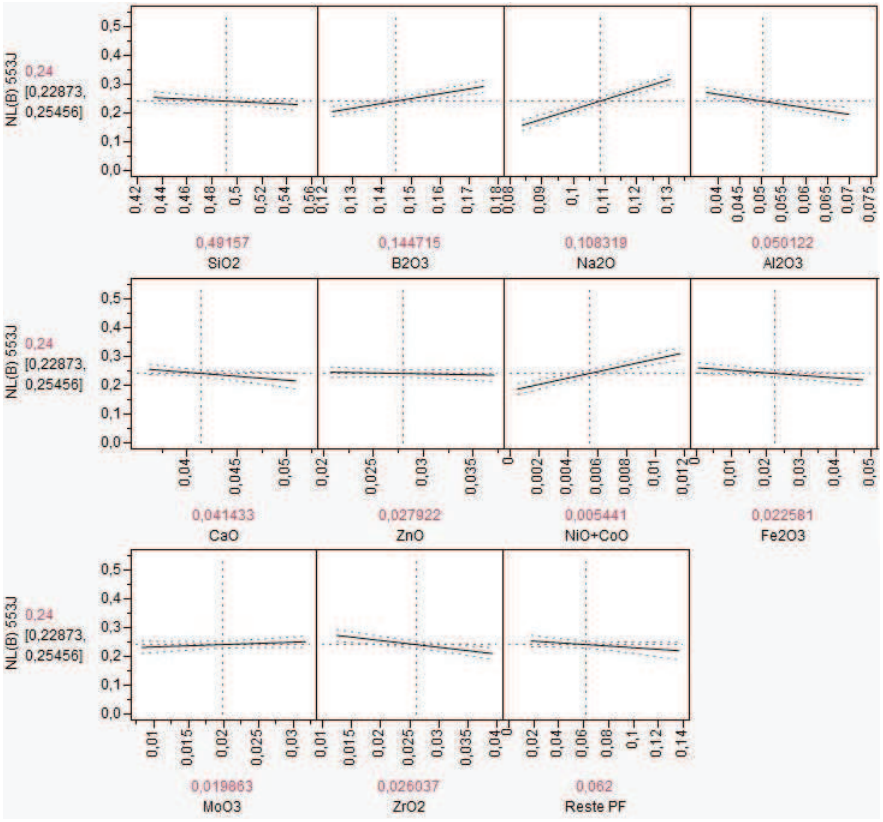


Figure 36 : Représentation graphique des effets de composition autour de la moyenne des 27 verres de construction pour le modèle massique NL(B) à 6 termes croisés

Les tendances statistiques d'effets de composition qui se dégagent principalement en massique et en molaire sont une augmentation des NL(B) mesurées à 553 jours quand le verre contient plus de B_2O_3, de Na_2O et surtout plus de NiO+CoO et si le verre contient moins de ZrO_2. De plus, l'augmentation de Al_2O_3 ou CaO ou RestePF dans le verre semble diminuer les NL(B) mais ces observations sont significatives en massique ou en molaire mais pas pour les deux en tenant compte des incertitudes de prédiction. Il est donc difficile d'affirmer la validité de ces tendances.

Pour faire la comparaison avec les mécanismes en jeu lors de l'altération d'un verre par l'eau, ces tendances peuvent être interprétées par le fait que le B est libéré facilement lors de l'altération et qu'une plus grande quantité de B dans le verre entraîne peut-être une plus grande déstabilisation du réseau silicaté lors de l'altération. Le Na est un modificateur de réseau et une augmentation de Na dans la composition dépolymérise le réseau vitreux et contribue donc à l'augmentation de la quantité de verre altéré. Concernant le Zr, sa capacité à réticuler le réseau vitreux et sa faible mobilité lors de l'altération vont dans le sens d'une diminution de la quantité de verre altéré lorsque Zr est présent en plus grande quantité dans le verre. Pour ce qui est de l'effet de la somme Ni+Co qui augmente la quantité de verre altéré lorsqu'elle est plus élevée, cela peut s'expliquer par la précipitation de phases secondaires silicatées contenant Ni et Co qui consomme des éléments du gel protecteur comme le Si. Il est à noter que le comportement de Zn est considéré comme étant similaire à Ni et Co (présence dans les phases secondaires silicatées) mais que les traitements statistiques ne mettent pas en évidence un effet de composition aussi prononcé que pour la somme Ni+Co.

Tableau 21 : Les effets de composition sur les NL(B) à 553 jours autour de la moyenne des compositions des 27 verres de construction. Modèle en massique (à gauche) et en molaire (à droite)

massique	amplitude	pente	effet
SiO_2	-2,0E-02	-0,2	ordre de l'incertitude
B_2O_3	8,0E-02	1,5	effet +
Na_2O	1,6E-01	3,4	effet +
Al_2O_3	-7,0E-02	-2,1	effet -
CaO	-4,0E-02	-2,7	ordre de l'incertitude
ZnO	0,0E+00	0,0	ordre de l'incertitude
NiO+CoO	1,2E-01	10,7	effet ++
Fe_2O_3	-4,0E-02	-0,8	ordre de l'incertitude
MoO_3	2,0E-02	0,9	ordre de l'incertitude
ZrO_2	-6,0E-02	-2,2	effet -
RestePF	-3,0E-02	-0,3	ordre de l'incertitude

molaire	amplitude	pente	effet
SiO_2	-2,8E-02	-0,2	ordre de l'incertitude
B_2O_3	1,4E-01	1,6	effet +
Na_2O	1,8E-01	2,2	effet +
Al_2O_3	-4,5E-02	-1,1	ordre de l'incertitude
CaO	-1,2E-01	-7,1	effet -
ZnO	2,8E-02	2,3	ordre de l'incertitude
NiO+CoO	1,3E-01	16,3	effet ++
Fe_2O_3	-5,4E-02	-1,6	ordre de l'incertitude
MoO_3	-1,8E-03	-0,2	ordre de l'incertitude
ZrO_2	-6,9E-02	-5,5	effet -
RestePF	-1,6E-01	-3,6	effet -

III.2.3 Bilan sur les résultats et traitements statistiques des NL(B)

Les quantités de verre altéré calculées dans cette étude à travers les pertes de masse normalisées en B varient d'un ordre de grandeur pour les verres du plan d'expérience (NL(B) à 553 jours et 50°C entre 0,05 et 0,54 $g.m^{-2}$ avec un intervalle de confiance à 95% expérimentale de 15%). A partir de ces NL(B) et des compositions en pourcentage massique d'oxyde, un modèle avec les 11 variables et 6 termes croisés a été développé (R^2=0,98, Q^2=0,86 et un intervalle de confiance à 95% de la moyenne à 0,05 $g.m^{-2}$). Le nombre de données expérimentales qui respectent les conditions du plan et qui pourraient permettre de valider le modèle est faible. En général si les réponses suivent une loi normale, il faut de l'ordre de 20 données externes pour valider un modèle (valeur à partir de laquelle les coefficients de Student évoluent peu). En testant le modèle sur des séries d'expériences proches des conditions du plan, il s'avère que le modèle ne prédit pas toujours de manière satisfaisante les NL(B) en absolu mais que les tendances relatives des prédictions sont les mêmes que celles expérimentales. La prédiction en absolu non satisfaisante peut s'expliquer par le choix de l'échéance à laquelle les données expérimentales (qui sont réalisées à un rapport S/V différent de 200 cm^{-1}) sont comparées aux prédictions du modèle à 553 jours à 50°C pour un rapport S/V de 200 cm^{-1}. Mais cela ne suffit pas pour expliquer les écarts entre expériences et prédictions et le fait d'appliquer le modèle à des compositions qui ne respectent pas les constantes du plan (probablement Cr et P) contribue aussi à un écart entre prédiction et expérience. En ce qui concerne le chrome, il semble que les verres qui contiennent plus de Cr_2O_3 aient une chute de vitesse d'altération qui soit plus rapide que les verres qui possèdent peu de chrome. D'ailleurs, les effets du magnésium semblent bien décrits si la quantité présente en plus de la teneur de la constante du plan est placée dans la variable NiO+CoO. Il faut noter à ce sujet que les variables ZnO et NiO+CoO se distinguent sur ce sujet car l'ajout de Mg dans la variable ZnO n'a pas le même effet sur les NL(B) que s'il est ajouté à NiO+CoO. Bien que la validation du modèle ne puisse pas être considérée comme acquise, il peut toutefois être utilisé pour prédire les NL(B) sur des verres qui respectent les conditions du plan tout en considérant qu'elles sont données avec une incertitude d'environ 0,05 $g.m^{-2}$ et que ces valeurs sont données à une échéance qui dépend du S/V considéré.

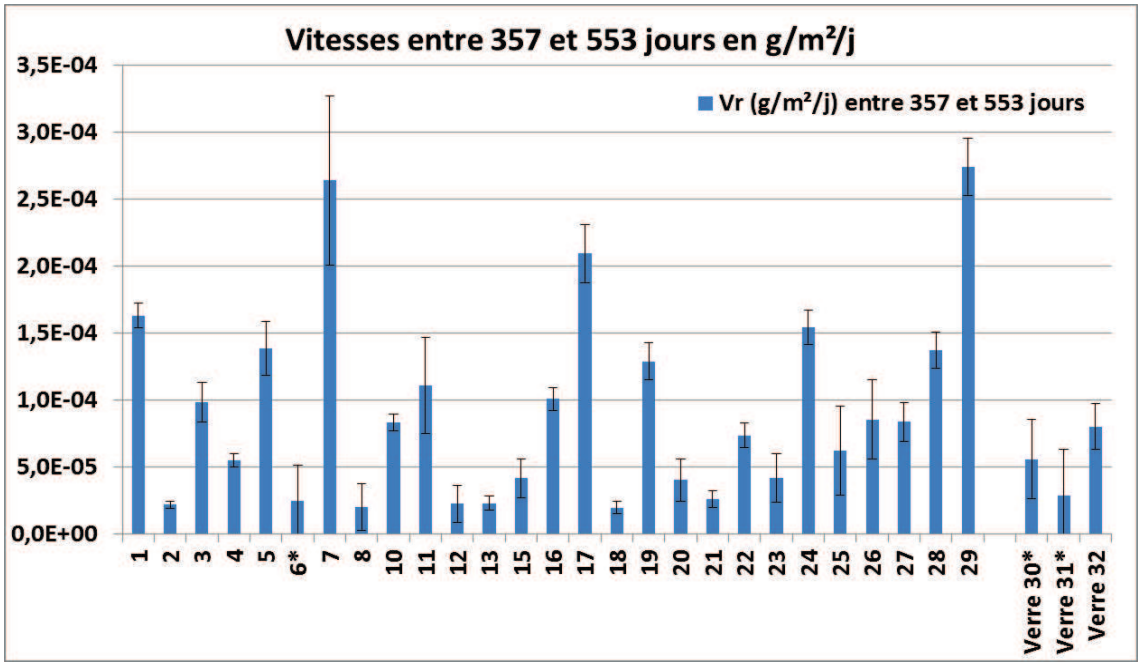
Enfin, le modèle peut être utilisé pour prédire les effets de compositions sur les NL(B) à 553 jours d'altération à 50°C et 200 cm^{-1} pour des variations autour d'une composition donnée. Les effets de composition principaux qui sont mis en évidence par les traitements statistiques à partir des compositions massiques et molaires, autour de la composition moyenne des 27 verres du plan, sont une augmentation des NL(B) à 553 jours si le verre contient plus de B_2O_3, de Na_2O et surtout plus de NiO+CoO et si le verre contient moins de ZrO_2.

III.3 Résultats et traitements statistiques des vitesses d'altération entre 357 et 553 jours

La vitesse d'altération est un paramètre essentiel pour le comportement à long terme puisqu'elle représente de quelle manière les quantités de verre altéré évoluent. En effet, des verres qui ont pu s'altérer faiblement lors des premiers régimes d'altération peuvent avoir une vitesse résiduelle élevée et avoir des quantités de verre altéré importantes à plus long terme. C'est pour cela que ces vitesses sont calculées et qu'un traitement statistique est réalisé pour connaitre les effets de compositions.

III.3.1 Résultats des vitesses entre 357 et 553 jours

La vitesse d'altération à une échéance s'obtient en calculant la pente de la régression linéaire sur les NL(B) autour de cette échéance. Dans cette étude, les vitesses ont été mesurées entre 357 et 553 jours d'altération à partir des 8 derniers prélèvements analysés durant la dernière campagne d'analyse ICP-AES. Seules les vitesses pour les verres 6, 30 et 31 (avec un astérisque sur la Figure 37) ont été calculées à partir de 4 points (entre 469 et 553 jours) pour le verre 6, 9 points pour les verres 30 (entre 329 et 553 jours) et 5 points pour le verre 31 (entre 441 et 553 jours) afin d'enlever les résultats qui s'écartent de la tendance générale et pour que les vitesses soient représentatives. Les vitesses d'altération sont comprises entre 2 10^{-5} et 2,8 10^{-4} $g.m^{-2}.j^{-1}$ (Figure 37). Les intervalles de confiance à 95% des vitesses expérimentales pour les 27 verres de construction du plan sont compris entre 2,5 10^{-6} et 6,3 10^{-5} $g.m^{-2}.j^{-1}$ et la moyenne de ces incertitudes est de 1,7 10^{-5} $g.m^{-2}.j^{-1}$.



verre	Vr (g/m²/j) entre 357 et 553 jours	intervalle de confiance à 95%
1	1,6E-04	9,1E-06
2	2,2E-05	2,5E-06
3	9,9E-05	1,5E-05
4	5,5E-05	4,9E-06
5	1,4E-04	2,0E-05
6*	2,5E-05	2,7E-05
7	2,6E-04	6,3E-05
8	2,0E-05	1,7E-05
10	8,4E-05	6,2E-06
11	1,1E-04	3,6E-05
12	2,3E-05	1,4E-05
13	2,3E-05	5,1E-06
15	4,2E-05	1,4E-05
16	1,0E-04	8,5E-06
17	2,1E-04	2,2E-05
18	2,0E-05	4,4E-06
19	1,3E-04	1,4E-05
20	4,0E-05	1,6E-05
21	2,6E-05	6,2E-06
22	7,4E-05	9,1E-06
23	4,2E-05	1,8E-05
24	1,5E-04	1,3E-05
25	6,2E-05	3,3E-05
26	8,5E-05	3,0E-05
27	8,4E-05	1,4E-05
28	1,4E-04	1,3E-05
29	2,7E-04	2,1E-05
Verre 30*	5,6E-05	2,9E-05
Verre 31*	2,8E-05	3,5E-05
Verre 32	8,0E-05	1,7E-05

Figure 37 : Valeurs des V_r entre 357 et 553 jours pour les 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7 (barres d'erreur = intervalles de confiance à 95%)

III.3.2 Les traitements statistiques des vitesses d'altération entre 357 et 553 jours

III.3.2.1 Développement d'un modèle statistique

A partir de ces vitesses résiduelles d'altération mesurées entre 357 et 553 jours et des compositions massiques des verres associés, un modèle prédictif est développé. En plus des variables du plan, le modèle possède 6 termes croisés qui sont : SiO_2*Al_2O_3, Na_2O*CaO, Al_2O_3*CaO, Al_2O_3*ZnO, CaO*MoO_3 et Fe_2O_3*RestePF. Ce modèle a un R^2 de 0,97, un Q^2 de 0,82 (le modèle à 5 termes a uniquement un Q^2 de 0,75 et celui à 7 termes croisés possède seulement un Q^2 de 0,84) et un intervalle de confiance de prédiction à 95% de la moyenne à 3,5 10^{-5} $g.m^{-2}.j^{-1}$. Les coefficients de l'équation prédictive de ce modèle sont indiqués dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Coefficients de l'équation prédictive du modèle massique à 6 termes croisés des Vr entre 357 et 553 jours à 50°C et un rapport S/V de 200 cm^{-1}

	Termes de l'équation prédictive	Coefficients	Erreurs standard
Variables du plan	SiO_2	-4,5E-04	9,5E-05
	B_2O_3	1,6E-03	1,8E-04
	Na_2O	1,4E-03	1,8E-04
	Al_2O_3	-8,6E-04	2,9E-04
	CaO	-7,8E-04	8,2E-04
	ZnO	2,4E-03	6,5E-04
	NiO+CoO	-1,2E-03	1,1E-03
	Fe_2O_3	2,4E-04	2,0E-04
	MoO_3	2,2E-03	4,3E-04
	ZrO_2	-2,7E-03	4,0E-04
	Reste PF	-3,4E-04	1,2E-04
Termes croisés ajoutés	(SiO_2-0,49157)*(Al_2O_3-0,05012)	-5,5E-02	1,1E-02
	(Na_2O-0,10832)*(CaO-0,04143)	-2,0E-01	3,7E-02
	(Al_2O_3-0,05012)*(CaO-0,04143)	1,2E-01	5,2E-02
	(Al_2O_3-0,05012)*(ZnO-0,02792)	-1,3E-01	4,2E-02
	(CaO-0,04143)*(MoO_3-0,01986)	-5,7E-01	7,4E-02
	(Fe_2O_3-0,02258)*(Reste PF-0,062)	1,5E-02	5,8E-03

Les prédictions des Vr entre 357 et 553 jours (nommées également Vr 500J) pour les 27 verres de construction ainsi que leurs intervalles de confiance à 95% sont comparées aux valeurs expérimentales dans la Figure 38 et le Tableau 23. La moyenne des différences entre les vitesses prédites et expérimentales est de 9,5 10^{-6} $g.m^{-2}.j^{-1}$ et l'intervalle de confiance à 95% de la moyenne est de 3,5 10^{-5} $g.m^{-2}.j^{-1}$ ce qui représente une moyenne de 72% de la valeur prédite. Cette incertitude tient uniquement en compte les réponses des vitesses résiduelles. De la même manière que pour les NL(B) et avec les mêmes écarts types, des tirages aléatoires sont réalisés autour de la moyenne des 27 verres de construction afin d'estimer l'ordre de grandeur de l'incertitude de prédiction liée aux incertitudes de composition des verres. Les prédictions pour les 421 compositions comprises entre 0,999 et 1,001 ont un écart type de 8,7 10^{-6} $g.m^{-2}.j^{-1}$ soit un intervalle de confiance à 95% dû uniquement aux incertitudes de composition de l'ordre de grandeur de 1,7 10^{-5} $g.m^{-2}.j^{-1}$. La contribution des incertitudes de composition à l'incertitude de prédiction étant inférieure à la contribution associée aux réponses des vitesses résiduelles, la valeur de 3,5 10^{-5} $g.m^{-2}.j^{-1}$ est conservée pour l'intervalle de confiance de prédiction à 95% de la moyenne.

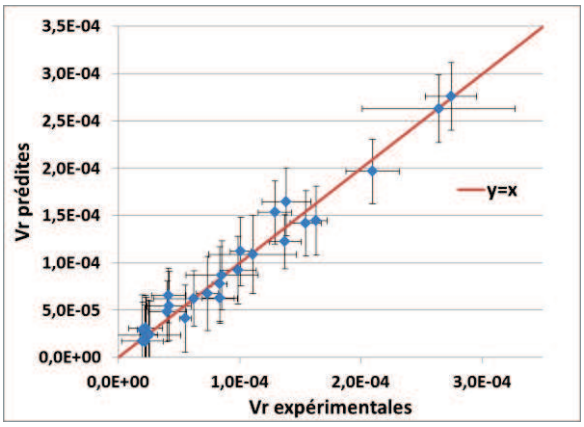


Figure 38 : Valeurs des Vr prédites et expérimentales pour les 27 verres de construction du modèle massique à 6 termes croisés (incertitudes : intervalles de confiance à 95% calculés avec lumière pour les valeurs expérimentales et intervalles de confiance à 95% de la moyenne pour les valeurs prédites)

Tableau 23 : Valeurs des Vr entre 357 et 553 jours expérimentales et prédites des 27 verres de construction du modèle massique à 6 termes croisés et les intervalles de confiances de prédiction à 95%

Verre	Vr 500J prédites	Vr 500J expérimentales	Intervalle de confiance à 95% de la variable individuelle en absolu	Intervalle de confiance à 95% de la variable individuelle en %	Intervalle de confiance à 95% de la moyenne en absolu	Intervalle de confiance à 95% de la moyenne en %
1	1,4E-04	1,6E-04	5,8E-05	40	3,6E-05	25
2	1,6E-05	2,2E-05	5,9E-05	358	3,8E-05	234
3	9,2E-05	9,9E-05	5,7E-05	62	3,6E-05	39
4	4,1E-05	5,5E-05	5,7E-05	138	3,5E-05	86
5	1,6E-04	1,4E-04	5,7E-05	35	3,6E-05	22
6	2,4E-05	2,5E-05	5,8E-05	245	3,7E-05	156
7	2,6E-04	2,6E-04	5,7E-05	22	3,6E-05	14
8	1,7E-05	2,0E-05	6,1E-05	353	4,1E-05	240
10	7,8E-05	8,4E-05	6,0E-05	77	3,9E-05	51
11	1,1E-04	1,1E-04	6,1E-05	56	4,1E-05	38
12	3,1E-05	2,3E-05	5,6E-05	182	3,4E-05	111
13	2,4E-05	2,3E-05	5,9E-05	245	3,9E-05	161
15	6,5E-05	4,2E-05	5,3E-05	82	2,9E-05	45
16	1,1E-04	1,0E-04	5,8E-05	52	3,6E-05	33
17	2,0E-04	2,1E-04	5,6E-05	29	3,4E-05	17
18	2,9E-05	2,0E-05	5,8E-05	198	3,7E-05	127
19	1,5E-04	1,3E-04	5,6E-05	36	3,3E-05	22
20	4,8E-05	4,0E-05	5,5E-05	114	3,2E-05	66
21	2,4E-05	2,6E-05	5,7E-05	237	3,5E-05	147
22	6,7E-05	7,4E-05	5,9E-05	88	3,9E-05	58
23	5,5E-05	4,2E-05	5,8E-05	106	3,7E-05	67
24	1,4E-04	1,5E-04	5,6E-05	40	3,4E-05	24
25	6,2E-05	6,2E-05	5,3E-05	86	2,9E-05	47
26	8,7E-05	8,5E-05	5,8E-05	66	3,6E-05	42
27	6,3E-05	8,4E-05	5,2E-05	83	2,6E-05	42
28	1,2E-04	1,4E-04	5,3E-05	43	2,8E-05	23
29	2,8E-04	2,7E-04	5,7E-05	21	3,6E-05	13
		Moyennes=	5,7E-05	115	3,5E-05	72

Ce modèle prédit relativement correctement les vitesses d'altération pour les verres qui servent de données d'apprentissage. Cela est attendu étant donné la méthode statistique utilisée. Pour pouvoir valider le modèle, il est donc nécessaire de tester le modèle sur d'autres verres qui satisfont les conditions du plan d'expérience (conditions de composition et d'altération).

III.3.2.2 Validation du modèle statistique

La Figure 39 présente la comparaison entre prédiction et expérience pour les **3 verres élaborés en plus des 27 verres de construction**.

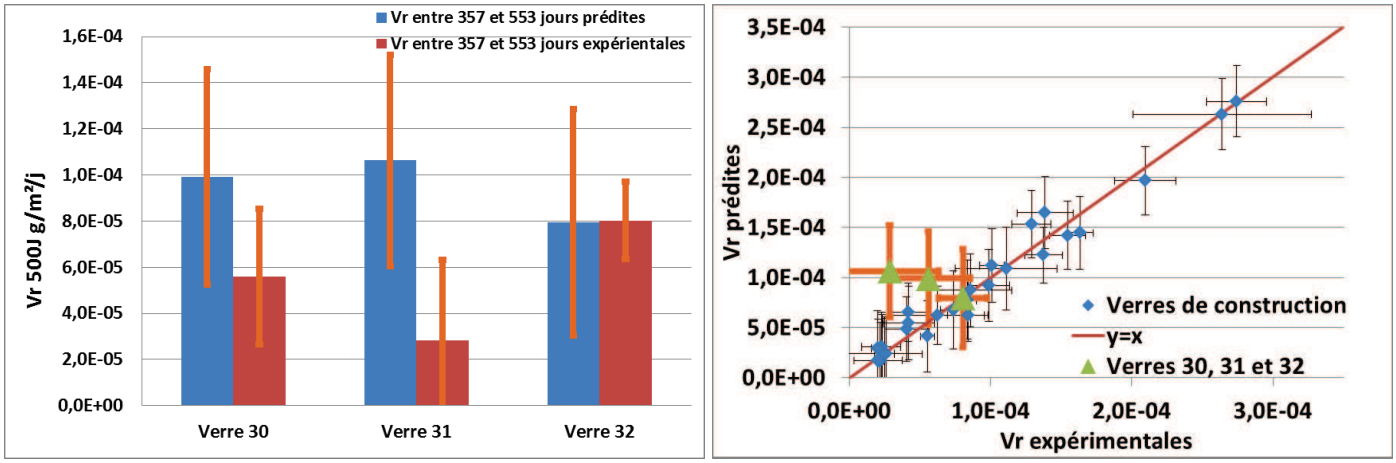


Figure 39 : (a) Comparaison des Vr entre 357 et 553 jours expérimentales et prédites par le modèle massique à 6 termes croisés pour les verres 30, 31 et 32 (b) Valeurs prédites et expérimentales pour les mêmes verres que (a) ajoutés aux verres de construction.

La vitesse du verre 32 est correctement prédite contrairement à celles des verres 30 et 31 pour lesquels les prédictions sont plus élevées bien que toujours comprises dans les intervalles de confiance. Comme évoqué précédemment pour les NL(B), la valeur prédite plus élevée pour le verre 30 peut être attribuée au fait que sa composition ne rentre pas dans le plan d'expérience. Cependant comme pour les NL(B), le verre 31 est dans le plan et la prédiction plus élevée de sa vitesse par le modèle est un signe de la non linéarité de la vitesse vis-à-vis des variables ou de leurs produits. Ceci est évidemment limitant pour prédire avec précision la vitesse dans l'ensemble du domaine de composition. Pour avoir une meilleure idée de la qualité du modèle, il faut le tester sur un plus grand nombre de données expérimentales.

Comme le montre la Figure 40, les prédictions des vitesses pour la série des **verres de a à d** sont de l'ordre de grandeur des valeurs expérimentales. Il faut noter que les vitesses expérimentales ont des incertitudes plus élevées que pour les verres de construction du plan (moyenne de 7,8 10^{-5} $g.m^{-2}.j^{-1}$) puisque les prélèvements de ces expériences n'étaient pas organisés aux mêmes échéances que celles du plan d'expérience et que les vitesses ont dues être calculées sur 5 points entre 296 et 422 jours. D'ailleurs, la vitesse d'altération du verre b est expérimentalement calculée deux fois plus élevée pour une mesure sur les trois réalisées sur ce verre. Ainsi, compte tenu de l'incertitude associée à ces vitesses expérimentales, le modèle prédit des valeurs de vitesses qui sont acceptables.

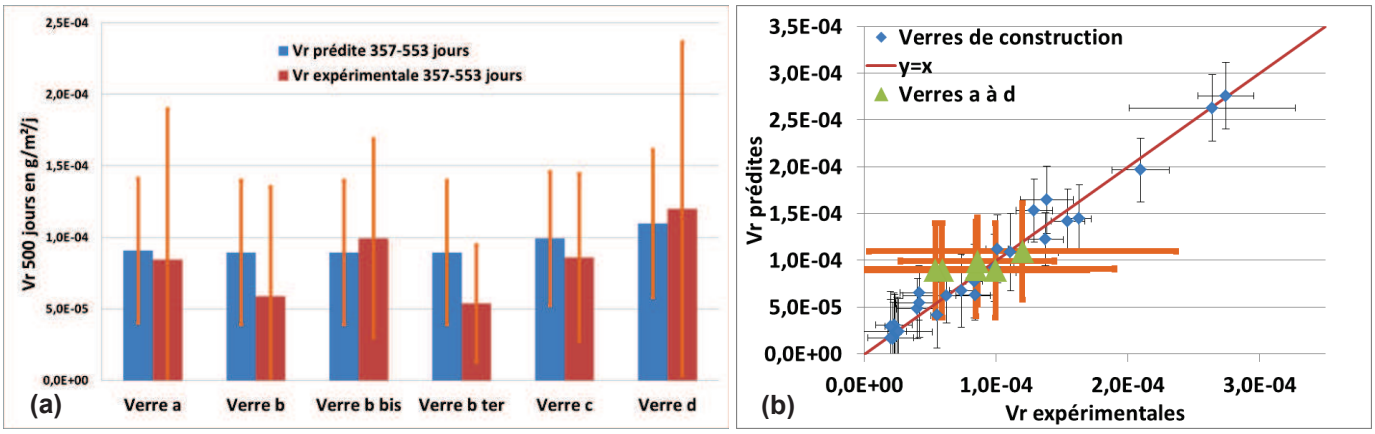


Figure 40 : (a) Comparaison des vitesses expérimentales et prédites par le modèle massique à 6 termes croisés pour la série des verres de a à d (b) Valeurs prédites et expérimentales pour les mêmes verres que (a) ajoutés aux verres de construction.

Pour les **verres du plan R7T7 de 1999**, les comparaisons des prédictions avec les vitesses expérimentales prises sur 4 points entre 56 et 364 jours et entre 364 et 1468 jours d'altération sont présentées de la Figure 41 à la Figure 44. En effet comme le rapport S/V est d'environ 60 cm^{-1} pour le plan de 1999, les vitesses entre 357 et 553 jours du nouveau plan avec un rapport S/V de 200 cm^{-1} doivent être comparées à un avancement de réaction différent. Cet exercice a été mené en répartissant les verres selon qu'ils contiennent 0,05 ou 0,74 %massique de Cr_2O_3 et en classant par ordre croissant des valeurs prédites. Pour la plupart des verres, les prédictions du modèle ne sont pas très éloignées mais il est difficile d'exploiter ces données de l'ancien plan puisque les vitesses expérimentales ont des incertitudes élevées, il existe peu de points disponibles pour calculer la vitesse et il est difficile de choisir entre quelles échéances comparer les expériences à 60 cm^{-1} de celles à 200 cm^{-1}.

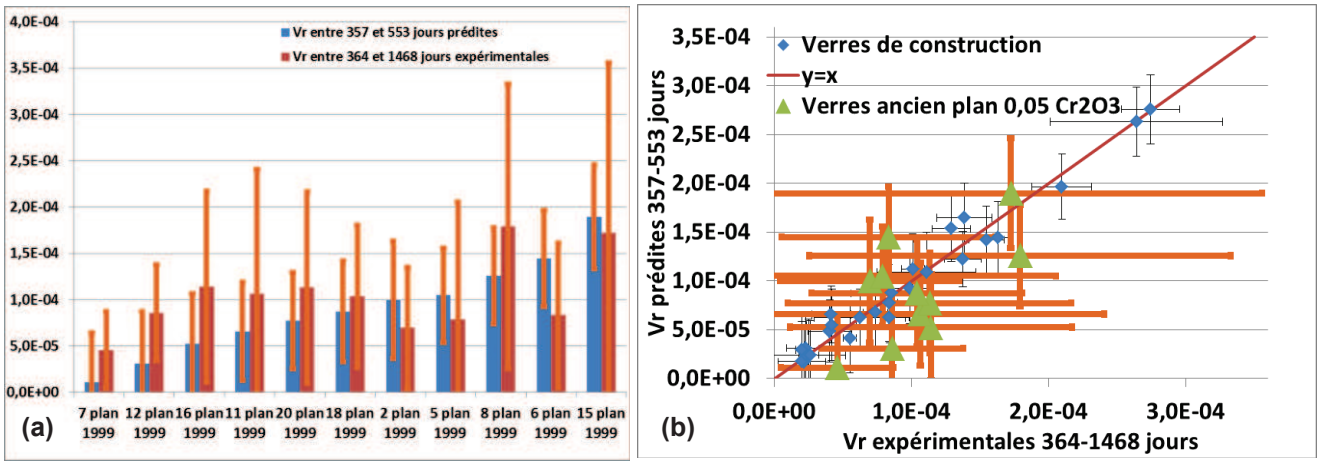


Figure 41 : (a) Comparaison des Vr ($g/m^2/j$) expérimentales (364-1468 jours à environ 60 cm^{-1}) et prédites (357-553 jours à 200 cm^{-1}) par le modèle massique à 6 termes croisés pour les verres du plan R7T7 de 1999 avec 0,05% de Cr_2O_3. (b) Valeurs prédites et expérimentales pour les mêmes verres que (a) ajoutés aux verres de construction.

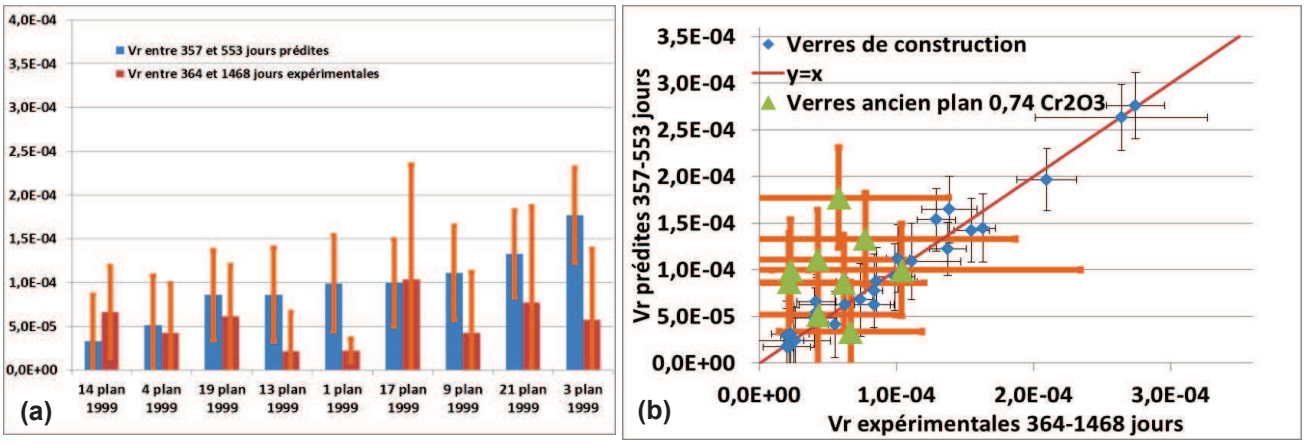


Figure 42 : (a) Comparaison des Vr (g/m²/j) expérimentales (364-1468 jours à environ 60 cm^{-1}) et prédites (357-553 jours à 200 cm^{-1}) par le modèle massique à 6 termes croisés pour les verres du plan R7T7 de 1999 avec 0,74% de Cr_2O_3. (b) Valeurs prédites et expérimentales pour les mêmes verres que (a) ajoutés aux verres de construction.

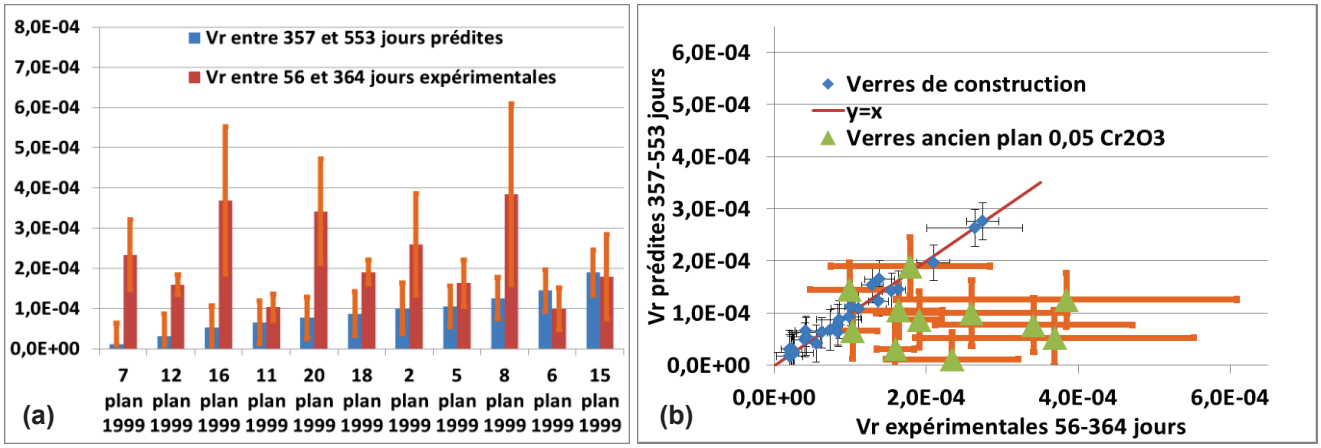


Figure 43 : (a) Comparaison des Vr (g/m²/j) expérimentales (56-364 jours à environ 60 cm^{-1}) et prédites (357-553 jours à 200 cm^{-1}) par le modèle massique à 6 termes croisés pour les verres du plan R7T7 de 1999 avec 0,05% de Cr_2O_3. (b) Valeurs prédites et expérimentales pour les mêmes verres que (a) ajoutés aux verres de construction.

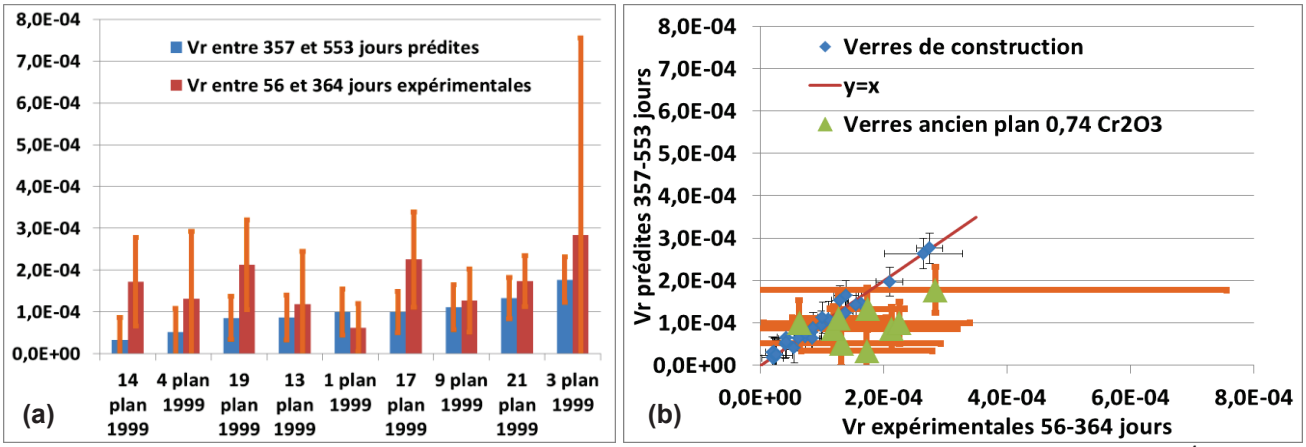


Figure 44 : (a) Comparaison des Vr (g/m²/j) expérimentales (56-364 jours à environ 60 cm^{-1}) et prédites (357-553 jours à 200 cm^{-1}) par le modèle massique à 6 termes croisés pour les verres du plan R7T7 de 1999 avec 0,74% de Cr_2O_3. (b) Valeurs prédites et expérimentales pour les mêmes verres que (a) ajoutés aux verres de construction.

Comme le montre la Figure 45, il semble que pour les verres contenant peu de Cr_2O_3, il est préférable d'exploiter les vitesses entre 364 et 1468 jours alors que pour les verres contenant 0,74% de Cr_2O_3, des vitesses prises vers 300 jours semblent plus adaptées. Cette observation va dans le sens d'une chute de vitesse plus rapide pour les verres contenant plus de Cr_2O_3 (compatible avec les observations sur les NL(B)).

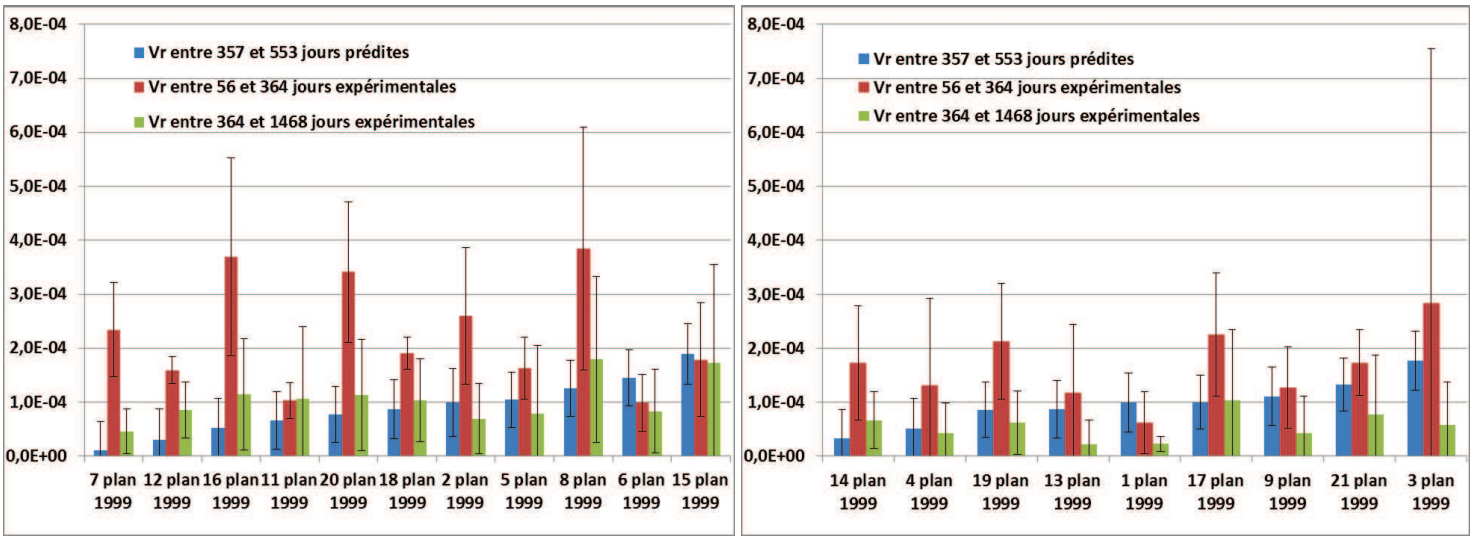


Figure 45 : Comparaison des Vr expérimentales (entre 56 et 364 jours et entre 364 et 1468 jours à environ 60 cm^{-1}) et prédites (entre 357 et 553 jours à 200 cm^{-1}) par le modèle massique à 6 termes croisés pour les verres du plan R7T7 de 1999 (0,05% de Cr_2O_3 à gauche et 0,74% de Cr_2O_3 à droite)

Le modèle est également testé sur la série **des verres e à p** à travers leurs compositions sans et avec la modification qui consiste à conserver 0,1% de MgO (valeur de la constante du plan d'expérience) et à mettre le reste du Mg avec la variable NiO+CoO ou ZnO. Les vitesses expérimentales sont calculées sur 6 points entre 364 et 644 jours pour les verres de e à l et sur 5 points entre 364 et 588 jours pour les verres de m à p. Les comparaisons des valeurs expérimentales et prédites sont présentées dans la Figure 46. Les vitesses prédites sont globalement de l'ordre de grandeur des valeurs expérimentales mais le modèle n'est pas entièrement satisfaisant pour les verres j, k, l et m pour des raisons encore inexpliquées actuellement. De plus, le fait de répartir une partie du Mg dans les variables NiO+CoO ou ZnO ne change pas cette observation bien que la substitution de Mg par Zn donne des tendances relatives meilleures que la substitution Mg par Ni/Co (série des verres de e à j en particulier).

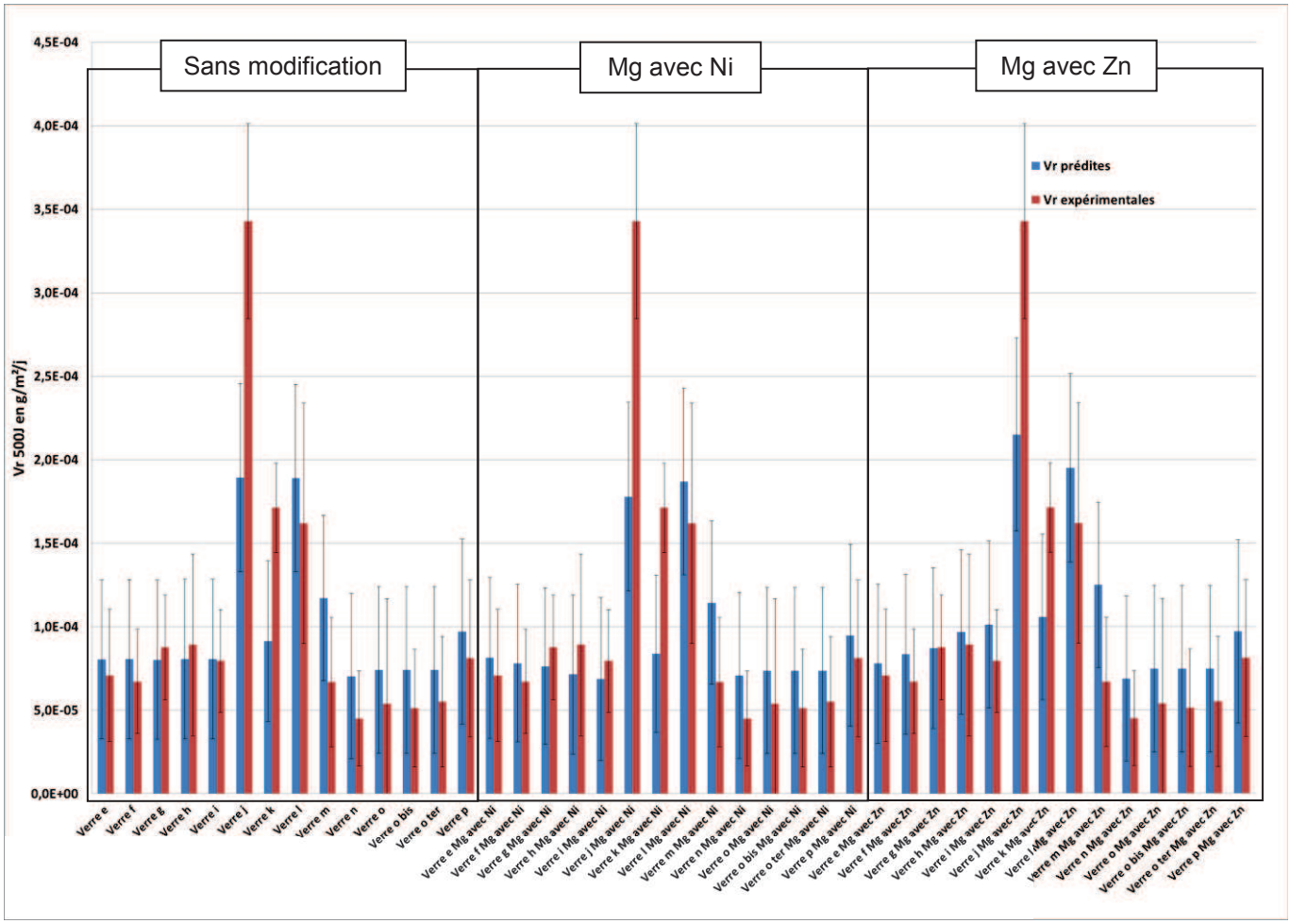


Figure 46 : Comparaison des vitesses expérimentales (sur 6 points entre 364 et 644 jours pour les verres de e à l et sur 5 points entre 364 et 588 jours pour les verres de m à p à 180 cm^{-1}) et prédites (entre 357 et 553 jours à 200 cm^{-1}) par le modèle massique à 6 termes croisés pour la série des verres de e à p

En choisissant d'étudier les vitesses expérimentales entre 308 et 532 jours sur 5 points pour **les verres de m à p** et en substituant Mg par Zn, les écarts à la prédiction sont diminués comme le montre la Figure 47. Cette observation souligne une nouvelle fois l'importance du choix des échéances auxquelles étudier les vitesses expérimentales lorsque les conditions du plan d'expérience ne sont pas respectées. Néanmoins, les tendances relatives sur les verres de m à p semblent correctement prédites par le modèle statistique.

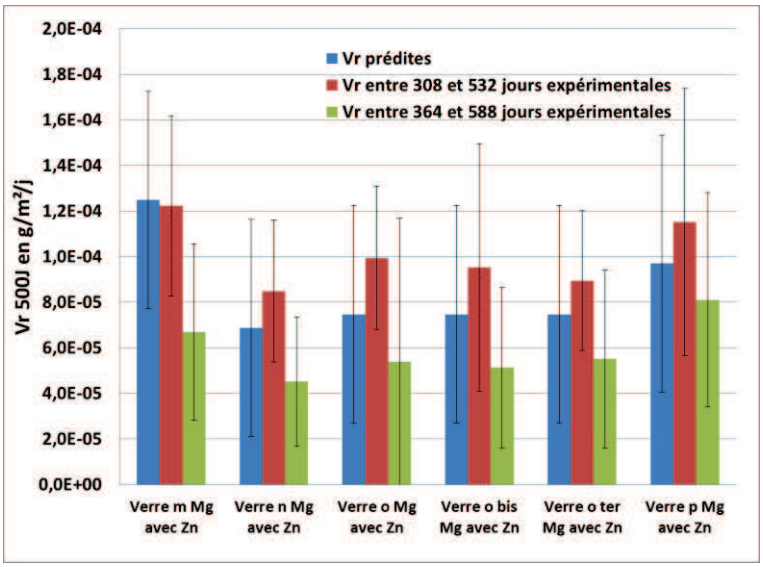


Figure 47 : Comparaison des Vr expérimentales (entre 308 et 532 jours et entre 364 et 588 jours à 180 cm^{-1}) et prédites (entre 357 et 553 jours à 200 cm^{-1}) par le modèle massique à 6 termes croisés pour les verres de m à p

III.3.2.3 Les effets de compositions sur les vitesses résiduelles

Les tendances statistiques des effets de composition sur la vitesse résiduelle entre 357 et 553 jours sont représentées sur la Figure 48 et regroupées dans le Tableau 24.

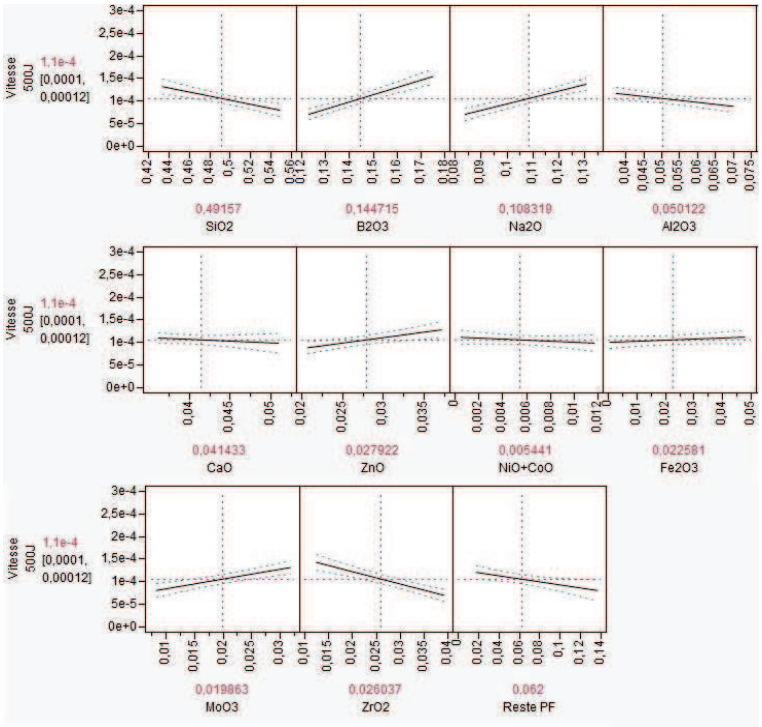


Figure 48 : Représentation graphique des effets de composition autour de la moyenne des 27 verres de construction pour le modèle massique Vr entre 357 et 553 jours à 6 termes croisés

Afin de consolider les tendances statistiques observées, un modèle a été réalisé à partir des compositions molaires des verres. Ce modèle contient 6 termes croisés qui sont Al_2O_3*NiO+CoO,

B_2O_3*Fe_2O_3, Na_2O*ZrO_2, SiO_2*RestePF, B_2O_3*RestePF et NiO+CoO*RestePF. Son R^2 est de 0,98, le Q^2 est de 0,76 (le Q^2 est de 0,53 pour le modèle à 5 termes et de 0,92 pour le modèle à 7 termes mais l'intervalle de confiance à 95% de la moyenne ($1,8\ 10^{-5}$ $g.m^{-2}.j^{-1}$) est trop proche de l'incertitude expérimentale ($1,7\ 10^{-5}$ $g.m^{-2}.j^{-1}$)) et l'intervalle de confiance à 95% de la moyenne est de $3,1\ 10^{-5}$ $g.m^{-2}.j^{-1}$. L'effet de composition est considéré comme significatif si l'amplitude associée est supérieure à l'intervalle de confiance à 95% de la moyenne soit $3,5\ 10^{-5}$ $g.m^{-2}.j^{-1}$ pour le modèle massique et $3,1\ 10^{-5}$ $g.m^{-2}.j^{-1}$ pour le modèle molaire.

Les tendances statistiques d'effets de composition qui ressortent en massique et en molaire sont une augmentation des vitesses résiduelles entre 357 et 553 jours si le verre contient plus de B_2O_3, Na_2O et surtout plus de ZnO et si le verre contient moins de SiO_2. En outre, l'augmentation de CaO et ZrO_2 dans le verre semble diminuer la vitesse d'altération et l'augmentation de MoO_3 semble augmenter la vitesse mais ces observations sont significatives en massique ou en molaire mais pas pour les deux en tenant compte des incertitudes de prédiction (il n'est donc pas possible d'affirmer que ces tendances sont significatives).

Il a été évoqué précédemment que Na dépolymérise le réseau vitreux et que B passe facilement en solution lors de l'altération entraînant probablement un affaiblissement du réseau silicaté. Selon les tendances statistiques, l'augmentation de la teneur de ces éléments dans le verre augmente non seulement la quantité de verre altéré à relativement court terme, mais aussi la vitesse d'altération du verre à long terme. En ce qui concerne Zn, contrairement aux NL(B) où le Zn ne ressort pas parmi les éléments influents, les tendances statistiques indiquent que l'augmentation du Zn dans le verre est le facteur qui augmente le plus la vitesse résiduelle. En outre, les résultats statistiques distinguent une nouvelle fois quantitativement (c'est déjà le cas pour les NL(B)) les influences de Ni+Co de celle de Zn. Cette observation reste inexpliquée dans l'état actuel des connaissances mais il est possible que l'augmentation de la somme Ni+Co entraîne une augmentation des quantités de verre altéré lors des premiers jours d'altération (quantité qui évolue dans une plus faible proportion par la suite et qui doit donc sa contribution principale aux premiers jours d'altération) alors que l'augmentation du Zn dans le verre jouerait dans un deuxième temps de l'altération en impactant la vitesse résiduelle. Ceci laisse penser à une précipitation préférentielle de Ni+Co dans un premier temps et du Zn dans un deuxième temps. Pour vérifier cette hypothèse, il a été établi un modèle statistique sur les NL(B) à 161 jours. Celui-ci donne les mêmes tendances que celui sur les NL(B) à 553 jours et confirme donc cette observation sur Zn et Ni+Co. Il faut noter que les profils TOF-SIMS laissent également penser à une distinction entre Ni/Co et Zn (cf III.6.2). Enfin, il apparaît que la présence de Si en plus grande quantité dans la composition ralentit la vitesse (cet élément n'a pas un effet significatif sur les NL(B) selon les tendances statistiques). Il semble donc que l'augmentation du formateur principal du réseau vitreux permette de ralentir la vitesse d'altération sans toutefois jouer au premier ordre sur la quantité de verre altéré.

Tableau 24 : Effets de composition sur les vitesses entre 357 et 553 jours autour de la moyenne des compositions des 27 verres de construction. Modèle en massique à gauche et en molaire à droite

massique	amplitude	pente	effet
SiO_2	-5,0E-05	-4,3E-04	effet -
B_2O_3	7,9E-05	1,5E-03	effet ++
Na_2O	6,9E-05	1,5E-03	effet ++
Al_2O_3	-3,1E-05	-9,5E-04	ordre de l'incertitude
CaO	-1,1E-05	-7,5E-04	ordre de l'incertitude
ZnO	4,1E-05	2,5E-03	effet ++
NiO+CoO	-1,1E-05	-9,8E-04	ordre de l'incertitude
Fe_2O_3	1,0E-05	2,1E-04	ordre de l'incertitude
MoO_3	4,9E-05	2,1E-03	effet ++
ZrO_2	-7,0E-05	-2,6E-03	effet --
RestePF	-3,9E-05	-3,3E-04	effet -

molaire	amplitude	pente	effet
SiO_2	-5,9E-05	-4,6E-04	effet -
B_2O_3	4,7E-05	5,6E-04	effet +
Na_2O	8,0E-05	9,8E-04	effet +
Al_2O_3	2,8E-05	7,1E-04	ordre de l'incertitude
CaO	-4,6E-05	-2,7E-03	effet -
ZnO	4,4E-05	3,5E-03	effet ++
NiO+CoO	-2,1E-05	-2,6E-03	ordre de l'incertitude
Fe_2O_3	1,6E-05	4,8E-04	ordre de l'incertitude
MoO_3	2,8E-05	3,0E-03	ordre de l'incertitude
ZrO_2	-1,0E-05	-7,9E-04	ordre de l'incertitude
RestePF	1,1E-05	2,4E-04	ordre de l'incertitude

III.3.3 Bilan sur les résultats et traitements statistiques des vitesses d'altération entre 357 et 553 jours

Les vitesses résiduelles d'altération des verres du plan d'expérience calculées à partir des résultats expérimentaux acquis entre 357 et 553 jours varient d'un ordre de grandeur entre 2 10^{-5} et 2,8 10^{-4} $g.m^{-2}.j^{-1}$ (intervalle de confiance à 95% expérimentale moyenne de 1,7 10^{-5} $g.m^{-2}.j^{-1}$). Ces différences sont dues à des effets de composition et un modèle statistique avec 6 termes croisés en plus des 11 variables (R^2=0,97, Q^2=0,82 et un intervalle de confiance de prédiction à 95% de la moyenne à 3,5 10^{-5} $g.m^{-2}.j^{-1}$) a été développé pour étudier ces effets. La validation de ce modèle par des données externes est difficile puisque peu d'expériences respectent intégralement les conditions du plan d'expérience et celles qui sont proches restent peu aisées à comparer (incertitudes expérimentales élevées ou encore choix difficile de l'intervalle sur lequel calculer la vitesse…). De plus, bien que les prédictions soient globalement de l'ordre de grandeur des valeurs expérimentales, il est possible que la non linéarité de la vitesse d'altération par rapport aux variables ou aux produits de variables soit limitante pour prédire les vitesses de manière satisfaisante. Bien que la validation du modèle puisse être considérée comme non acquise, il peut toutefois être utilisé pour établir des valeurs de vitesses sur des verres qui respectent les conditions du plan tout en considérant qu'elles sont données avec une incertitude de quelques 10^{-5} $g.m^{-2}.j^{-1}$ (au moins 3,5 10^{-5} $g.m^{-2}.j^{-1}$). Compte tenu du fait qu'il n'est pas possible de prédire une valeur de vitesse avec une incertitude inférieure à l'incertitude expérimentale, il faut considérer que la prédiction des vitesses résiduelles pour les verres qui ont une

très faible vitesse n'est pas envisageable via ce modèle statistique (vitesse inférieure à environ 2 10^{-5} $g.m^{-2}.j^{-1}$). En ce qui concerne l'observation d'une chute de vitesse plus rapide pour les verres qui contiennent plus de chrome réalisée via le travail sur le NL(B), elle est également mise en lumière par ce travail sur les vitesses résiduelles. En outre, autour d'une composition donnée, l'influence d'un changement de composition pourra être étudiée par ce modèle sur la vitesse résiduelle entre 357 et 553 jours d'altération à 50°C et 200 cm^{-1}. Du point de vue des tendances statistiques sur les effets de composition, les principales influences qui apparaissent avec les modèles à partir des compositions massiques et molaires sont une augmentation de la vitesse résiduelle si la quantité de B_2O_3, Na_2O et surtout de ZnO sont plus élevées dans le verre et si ce dernier contient moins de SiO_2. Il est à signaler la différence entre la somme NiO+CoO et ZnO : NiO+CoO semble être influant dans un premier temps de l'altération (influence les NL(B)) et ZnO dans un deuxième temps (influence la vitesse résiduelle).

III.4 Résultats et traitements statistiques des pH

Le pH est un paramètre influant le processus d'altération car il joue en particulier sur les équilibres de précipitation/dissolution des phases. Cette partie présente les évolutions des pH des verres du plan jusqu'à 553 jours d'altération ainsi que les traitements statistiques qui permettent de dégager des tendances sur les effets de composition.

III.4.1 Evolution des pH jusqu'à 553 jours d'altération

Les évolutions du pH pour les expériences en eau pure du plan d'expérience sont présentées dans le Figure 49. Dès les premiers jours d'altération, les pH des différentes expériences se distinguent nettement d'une composition de verre à l'autre et ils sont compris entre 9 et 10. A partir de 200 jours, les pH évoluent globalement peu et les valeurs prises par le pH se répartissent entre 9,0 et 10,5. Il est à noter qu'un étalonnage du pH-mètre est réalisé avant chaque série de prélèvements. Ainsi, des variations de pH pour l'ensemble des expériences peuvent apparaître d'une échéance à l'autre à cause de l'étalonnage du pH-mètre (à 217 jours par exemple).

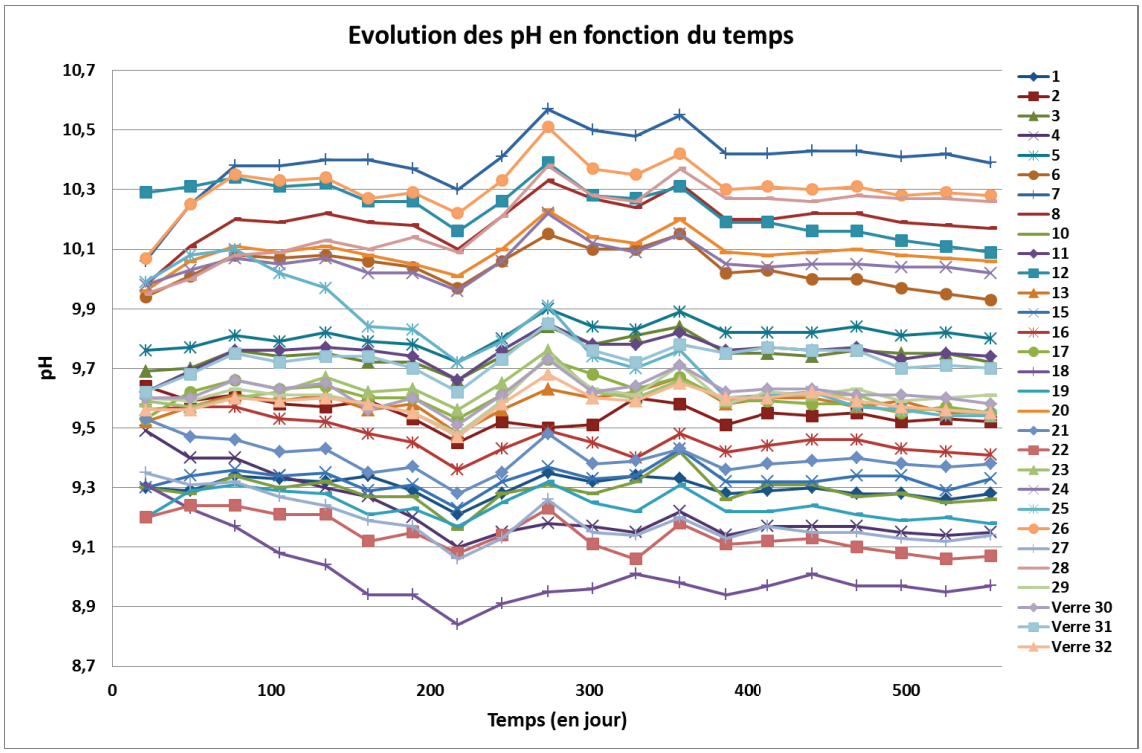


Figure 49 : Evolution des pH en fonction du temps pour les 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7

Ces évolutions de pH sont dues à des effets de composition du verre mais cette étude a aussi permis de mettre en évidence qu'elles sont également dues à la carbonatation des solutions au cours de l'altération via le CO_2 présent dans l'air ambiant. En effet, la solution initiale d'eau pure à l'équilibre avec la pression partielle de CO_2 atmosphérique estimée à 3,2 10^{-4} atm contient relativement peu de

carbonates à pH neutre par rapport à une solution d'altération à pH basique. Par conséquent, lorsque l'altération du verre débute, du CO_2 entre dans la solution et a tendance à faire diminuer le pH. Cela a pu être vérifié en entrant dans le logiciel JCHESS (II.5.1) les concentrations en solution analysées, le pH mesuré pour chaque échéance, différentes compositions de verre et en faisant l'équilibre de charges sur les carbonates dissous en solution. Il est ainsi possible de suivre les évolutions temporelles du CO_2 dissous et de calculer une vitesse de carbonatation de la solution (V.1).

Comme le montre la Figure 50, la vitesse de carbonatation augmente proportionnellement à la perte d'eau par évaporation mensuelle due à un manque d'étanchéité de la cellule d'altération. La concentration en carbonates en solution atteint une concentration d'équilibre associée à la pression partielle de CO_2 de l'air ambiant et à la précipitation des phases carbonates (type calcite par exemple).

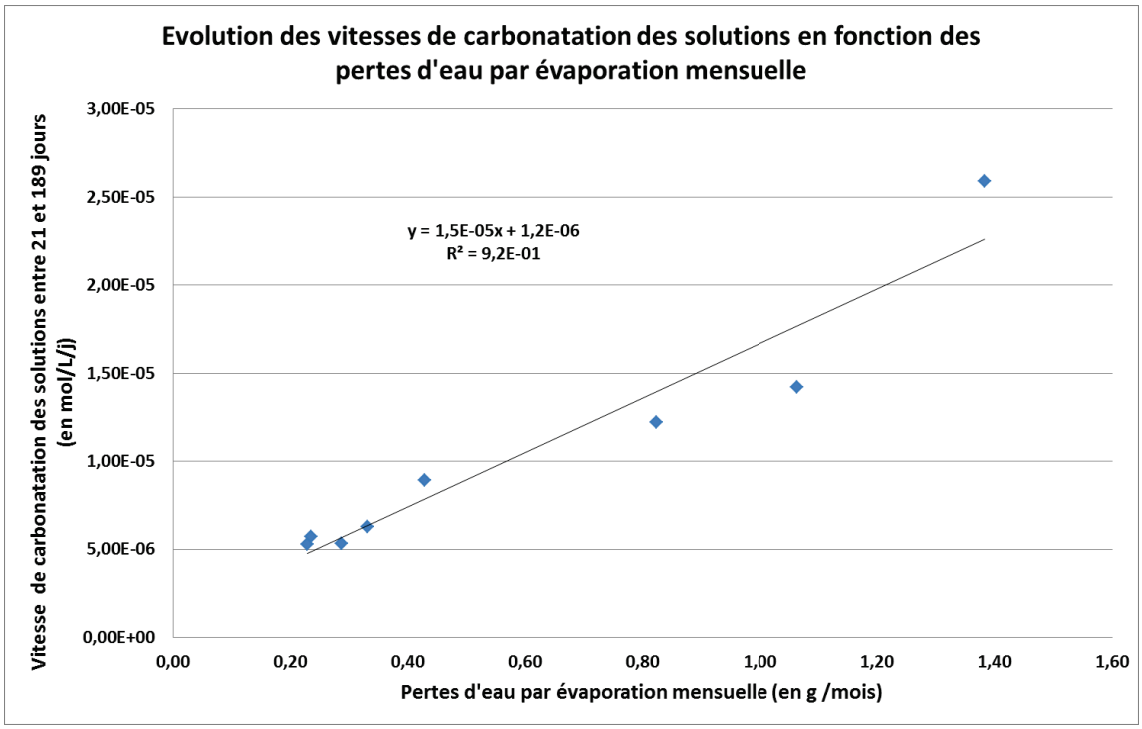


Figure 50 : Evolution des vitesses de carbonatation entre 21 et 189 jours en fonction de la perte de masse par évaporation mensuelle pour quelques verres du plan

En faisant l'analogie entre le réacteur et une membrane de diffusion, il est possible de comparer le rapport entre la quantité de CO_2 qui entre en solution et la quantité d'eau perdue par manque d'étanchéité avec les flux dus aux différences de pressions partielles entre l'intérieur et l'extérieur du réacteur. Etant donné que la fuite du réacteur n'est pas très importante, il est fait l'hypothèse que la convection est négligeable et que les flux d'eau et de CO_2 sont à contre-courant.

Soient J_{CO2} et J_{H2O} les flux de CO_2 et d'eau à travers le réacteur. La loi de Fick indique :

- $J_{CO2} = D_{CO2} * \Delta[CO_2]$

- $J_{H2O} = D_{H2O} * \Delta[H_2O]$

Avec D_{CO2} ; D_{H2O} les coefficients de diffusion de CO_2 et H_2O et $\Delta[CO_2]$ (gradient de CO_2) ; $\Delta[H_2O]$ (gradient de H_2O) les différences de concentrations entre l'air ambiant et le volume d'air du réacteur divisées par l'épaisseur de la zone de gradient.

Les hypothèses suivantes sont émises:

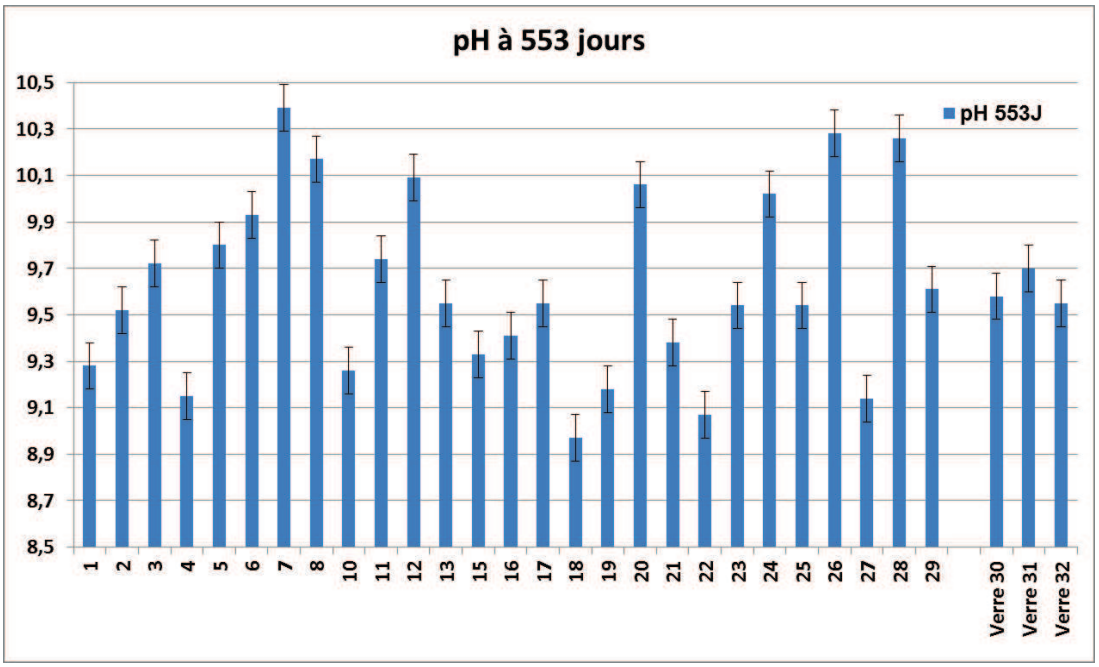
- les coefficients de diffusion du CO_2 et de l'eau sont identiques ;
- les pressions totales interne et externe du réacteur finissent par s'égaler ;
- les carbonates sont consommés plus vite par la solution qu'ils ne sont apportés par l'extérieur et la concentration de CO_2 dans le volume d'air du réacteur est négligeable ;
- pCO_2 de l'air ambiant = 3,2 10^{-4} atm ;
- le taux d'humidité de l'air dans l'étuve à 50°C est nul ;
- pH_2O à saturation à 50°C = 0,123 atm.

Ainsi, le rapport entre le flux de CO_2 et le flux d'eau est égal au rapport entre les deux gradients de concentrations. L'application numérique donne un rapport entre les deux flux de 2,6 10^{-3}.

Du point de vue des pertes d'eau par étanchéité et de la dissolution du CO_2 dans la solution, la vitesse de carbonatation de la solution (pente associée à la Figure 50) correspond à une entrée en solution de 3,6 10^{-6} moles de CO_2 par jour pour 1 g d'eau évaporée du réacteur par mois. De plus, la quantité de matière d'eau perdue par jour pour une évaporation de 1 g/mois est de 1,85 10^{-3} mol. Ainsi, le rapport entre la quantité de CO_2 qui entre en solution et la quantité d'eau évaporée est de 1,9 10^{-3}.

Les deux rapports calculés précédemment sont proches (2,6 10^{-3} et 1,9 10^{-3}) et confirment donc les ordres de grandeurs en jeu en ce qui concerne la dissolution du CO_2 en solution et les pertes d'eau par évaporation. Il est à noter que la masse de CO_2 qui entre dans le réacteur est négligeable devant celle de l'eau sortant par évaporation.

A l'échéance de 553 jours d'altération, les pH (Figure 51) varient entre 9 et 10,4 et les incertitudes sur les valeurs de pH sont estimées à plus ou moins 0,1. Ces variations sont théoriquement dues à un effet de composition du verre et à la carbonatation de la solution. Cependant, il peut être fait l'hypothèse qu'à l'échéance 553 jours, le CO_2 a eu le temps de se dissoudre en solution peu importe la qualité de l'étanchéité du réacteur et donc quelle que soit la vitesse de dissolution du CO_2 dans la solution. Dans ce cas, la vitesse de carbonatation est supposée non limitante et le pH d'équilibre peut être considéré comme étant principalement dépendant de la composition du verre et non de l'étanchéité du réacteur.



verre	pH 553J
1	9,28
2	9,52
3	9,72
4	9,15
5	9,80
6	9,93
7	10,39
8	10,17
10	9,26
11	9,74
12	10,09
13	9,55
15	9,33
16	9,41
17	9,55
18	8,97
19	9,18
20	10,06
21	9,38
22	9,07
23	9,54
24	10,02
25	9,54
26	10,28
27	9,14
28	10,26
29	9,61
Verre 30	9,58
Verre 31	9,70
Verre 32	9,55

Figure 51 : Valeurs des pH à 553 jours pour les 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7 (barres d'erreur à +ou- 0,1)

III.4.2 Les traitements statistiques des pH à 553 jours

III.4.2.1 Développement d'un modèle statistique

Les traitements statistiques pour déterminer les effets de composition sur le pH sont réalisés sur les données à 553 jours du plan d'expérience (200 cm^{-1} et 50°C). Le modèle développé à partir des compositions massiques contient 5 termes croisés qui sont : Na_2O*Al_2O_3, Na_2O*CaO, ZnO*Fe_2O_3, B_2O_3*RestePF et MoO_3*RestePF. Il possède un R^2 de 0,98, un Q^2 de 0,86 (le modèle à 4 termes a un Q^2 de 0,81 et le passage à 6 termes croisés donne un Q^2 à 0,96 mais un intervalle de confiance à 95% de la moyenne à 0,09 inférieure à l'incertitude expérimentale) et un intervalle de confiance à 95% de la moyenne de 0,13. Les coefficients de l'équation prédictive des pH à 553 jours sont regroupés dans le Tableau 25.

Tableau 25 : Coefficients de l'équation prédictive du modèle massique à 5 termes croisés des pH à 553 jours

	Termes de l'équation prédictive	Coefficients	Erreurs standard
Variables du plan	SiO_2	8,75	0,42
	B_2O_3	2,59	0,81
	Na_2O	22,60	0,70
	Al_2O_3	13,71	1,03
	CaO	12,44	3,55
	ZnO	-3,72	2,44
	NiO+CoO	13,86	4,06
	Fe_2O_3	11,07	0,77
	MoO_3	10,62	1,61
	ZrO_2	12,92	1,66
	Reste PF	9,43	0,43
Termes croisés ajoutés	(Na_2O-0,10832)*(Al_2O_3-0,05012)	472,27	64,18
	(Na_2O-0,10832)*(CaO-0,04143)	610,06	132,66
	(ZnO-0,02792)*(Fe_2O_3-0,02258)	604,55	135,85
	(B_2O_3-0,14471)*(Reste PF-0,062)	-70,97	23,37
	(MoO_3-0,01986)*(Reste PF-0,062)	362,35	53,17

Les prédictions des pH à 553 jours pour les 27 verres de construction sont comparées aux valeurs expérimentales dans la Figure 52 et les données sont regroupées dans Tableau 26.

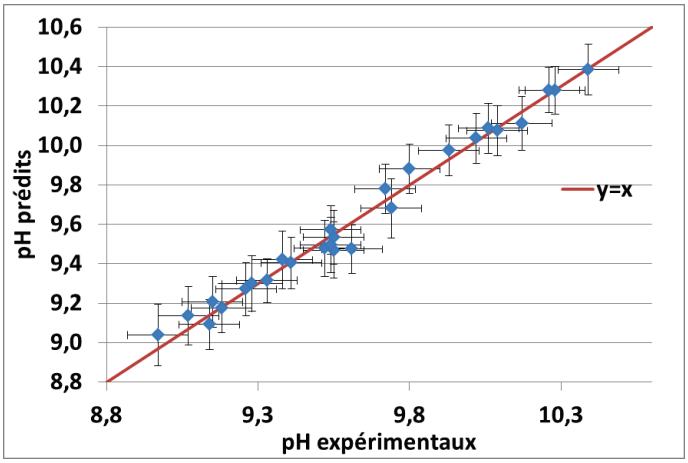


Figure 52 : Valeurs des pH prédits et expérimentaux pour les 27 verres de construction du modèle massique à 5 termes croisés (incertitudes : 0,1 unité pH pour les valeurs expérimentales et intervalles de confiance à 95% de la moyenne pour les valeurs prédites)

Tableau 26 : Valeurs des pH à 553 jours expérimentales et prédites des 27 verres de construction du modèle massique à 5 termes croisés et les incertitudes de prédiction à 95%

Verre	pH 553J prédits	pH 553J expérimentaux	Intervalle de confiance à 95% de la variable individuelle en absolu	Intervalle de confiance à 95% de la variable individuelle en %	Intervalle de confiance à 95% de la moyenne en absolu	Intervalle de confiance à 95% de la moyenne en %
1	9,30	9,28	0,22	2	0,14	2
2	9,48	9,52	0,22	2	0,14	1
3	9,78	9,72	0,21	2	0,12	1
4	9,21	9,15	0,21	2	0,13	1
5	9,88	9,80	0,21	2	0,13	1
6	9,97	9,93	0,22	2	0,13	1
7	10,38	10,39	0,22	2	0,13	1
8	10,11	10,17	0,22	2	0,14	1
10	9,27	9,26	0,22	2	0,14	1
11	9,68	9,74	0,23	2	0,15	2
12	10,08	10,09	0,21	2	0,13	1
13	9,47	9,55	0,22	2	0,14	2
15	9,31	9,33	0,21	2	0,11	1
16	9,40	9,41	0,22	2	0,13	1
17	9,53	9,55	0,22	2	0,14	1
18	9,04	8,97	0,23	3	0,16	2
19	9,18	9,18	0,21	2	0,12	1
20	10,09	10,06	0,21	2	0,13	1
21	9,42	9,38	0,23	2	0,15	2
22	9,14	9,07	0,23	2	0,15	2
23	9,49	9,54	0,22	2	0,14	1
24	10,04	10,02	0,21	2	0,13	1
25	9,57	9,54	0,21	2	0,12	1
26	10,28	10,28	0,21	2	0,12	1
27	9,09	9,14	0,21	2	0,13	1
28	10,28	10,26	0,21	2	0,11	1
29	9,47	9,61	0,21	2	0,12	1
		Moyennes=	0,22	2	0,13	1

La moyenne des écarts des valeurs prédites et expérimentales est de 0,04 avec un intervalle de confiance à 95% de la moyenne de 0,13. Comme précédemment pour les NL(B) et les vitesses résiduelles, il faut vérifier que l'incertitude sur les compositions n'entraîne pas une incertitude plus grande que cet intervalle de confiance à 95% de la moyenne qui dépend uniquement des réponses pH à 553 jours. Ainsi 5000 tirages de composition autour de la moyenne des 27 verres de construction

sont réalisés en attribuant une distribution normale et un écart type à chaque variable (0,007 pour SiO_2, 0,004 pour B_2O_3, 0,002 pour RestePF et 0,001 pour les autres variables). En tout, 464 compositions ont une somme comprise entre 0,999 et 1,001 et l'écart type des prédictions est de 0,03 soit un intervalle de confiance de prédiction à 95% associé aux incertitudes de composition de 0,06. Cette dernière valeur étant inférieure à la contribution de l'incertitude de prédiction due aux réponses (0,13), la valeur de 0,13 est conservée pour l'intervalle de confiance de la prédiction à 95% de la moyenne.

Les pH des 27 verres de construction sont prédits de manière satisfaisante et ceci s'explique par le principe de la méthode statistique utilisée. Pour que le modèle soit validé, il faut pouvoir confronter les prédictions sur d'autres verres externes qui satisfont aux conditions du plan d'expérience en termes de composition et de conditions d'altération.

III.4.2.2 Validation du modèle statistique

La comparaison des pH prédits et expérimentaux des **verres 30, 31 et 32** altérés dans les mêmes conditions expérimentales que le plan d'expérience est présentée sur la Figure 53.

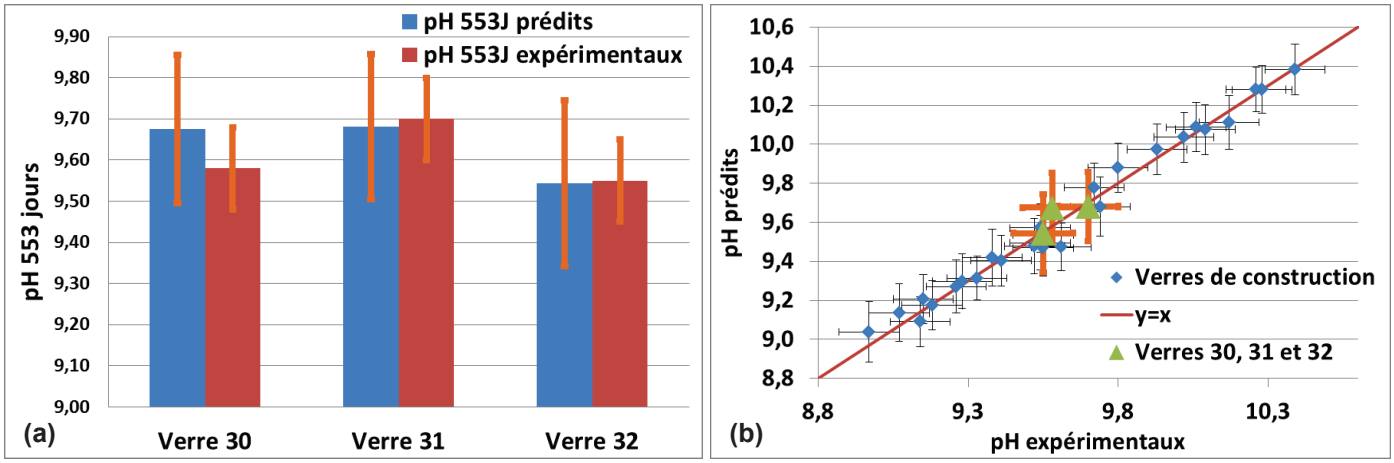


Figure 53 : (a) Comparaison des pH à 553 jours expérimentaux et prédits par le modèle massique à 5 termes croisés pour les verres 30, 31 et 32 (b) Valeurs prédites et expérimentales pour les mêmes verres que (a) ajoutés aux verres de construction.

Les prédictions de pH des verres 31 et 32 qui sont parfaitement dans les conditions du plan d'expérience sont satisfaisantes. Celle pour le verre 30 qui ne possède pas de Mg ni de K et environ 5 fois plus de Cr que les conditions requises sont du bon ordre de grandeur mais surestime le pH expérimental. Ces résultats sont encourageants pour valider le modèle sur les pH mais il faudrait pouvoir le tester sur un plus grand nombre de données externes respectant les conditions du plan.

Les comparaisons des pH prédits (à 553 jours) et expérimentaux (à 548 jours) pour la série des **verres de a à d** sont présentées dans la Figure 54. Les prédictions sont de l'ordre de grandeur des résultats expérimentaux mais elles les surestiment.

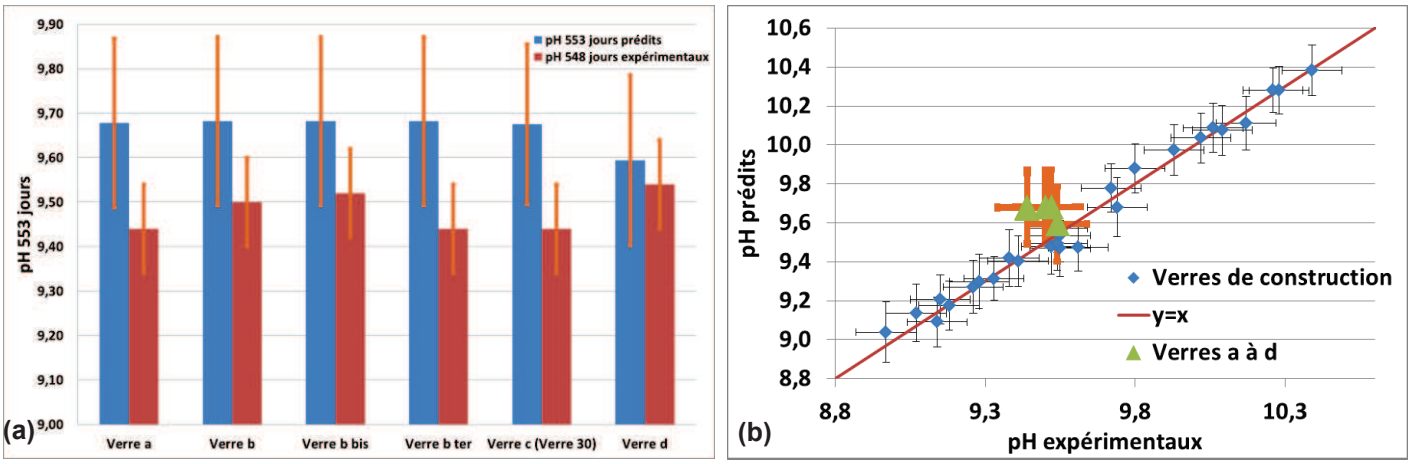


Figure 54 : (a) Comparaison des pH expérimentaux et prédits par le modèle massique à 5 termes croisés pour la série des verres de a à d (b) Valeurs prédites et expérimentales pour les mêmes verres que (a) ajoutés aux verres de construction.

Pour les **verres du plan d'expérience R7T7 de 1999**, les pH expérimentaux à 1468 jours (rapport S/V proche de 60 cm^{-1}) sont comparés avec les prédictions du modèle à 553 jours (pour un rapport S/V de 200 cm^{-1}). Les résultats sont indiqués sur la Figure 55. Ils confirment que le modèle développé dans cette partie ne peut pas prédire correctement les résultats d'expériences réalisées à un autre rapport S/V sur des verres qui n'ont pas de Mg ni de K et un taux de P_2O_5 à 0,5% et pour lesquelles les concentrations en carbonate ne sont pas connues (même en utilisant une autre échéance pour les valeurs expérimentales).

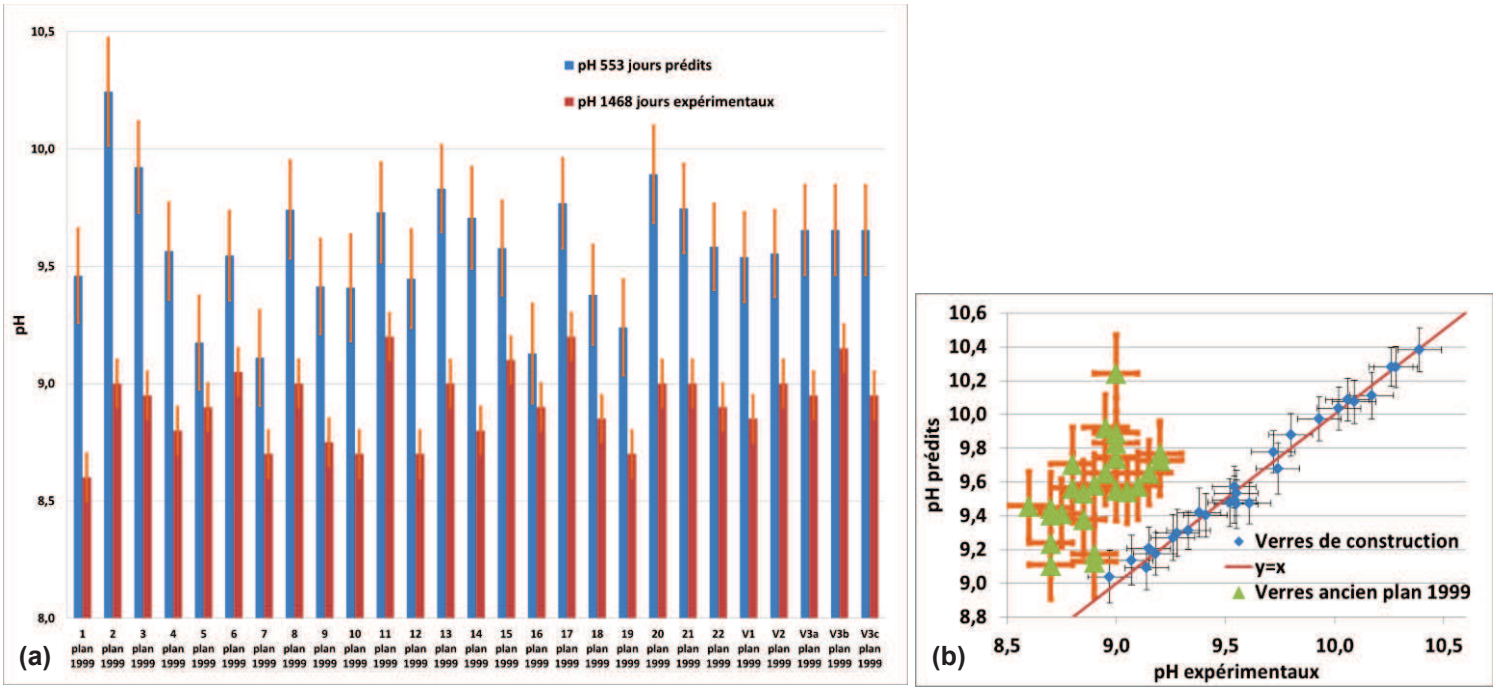


Figure 55 : (a) Comparaison des pH expérimentaux (à 1468 jours) et prédits (à 553 jours) par le modèle massique à 5 termes croisés pour les verres du plan R7T7 de 1999 (b) Valeurs prédites et expérimentales pour les mêmes verres que (a) ajoutés aux verres de construction.

Cependant, les prédictions relatives sont globalement satisfaisantes comme le montre la Figure 56 pour laquelle un décalage inférieur des pH de 0,7 unité pH est réalisé.

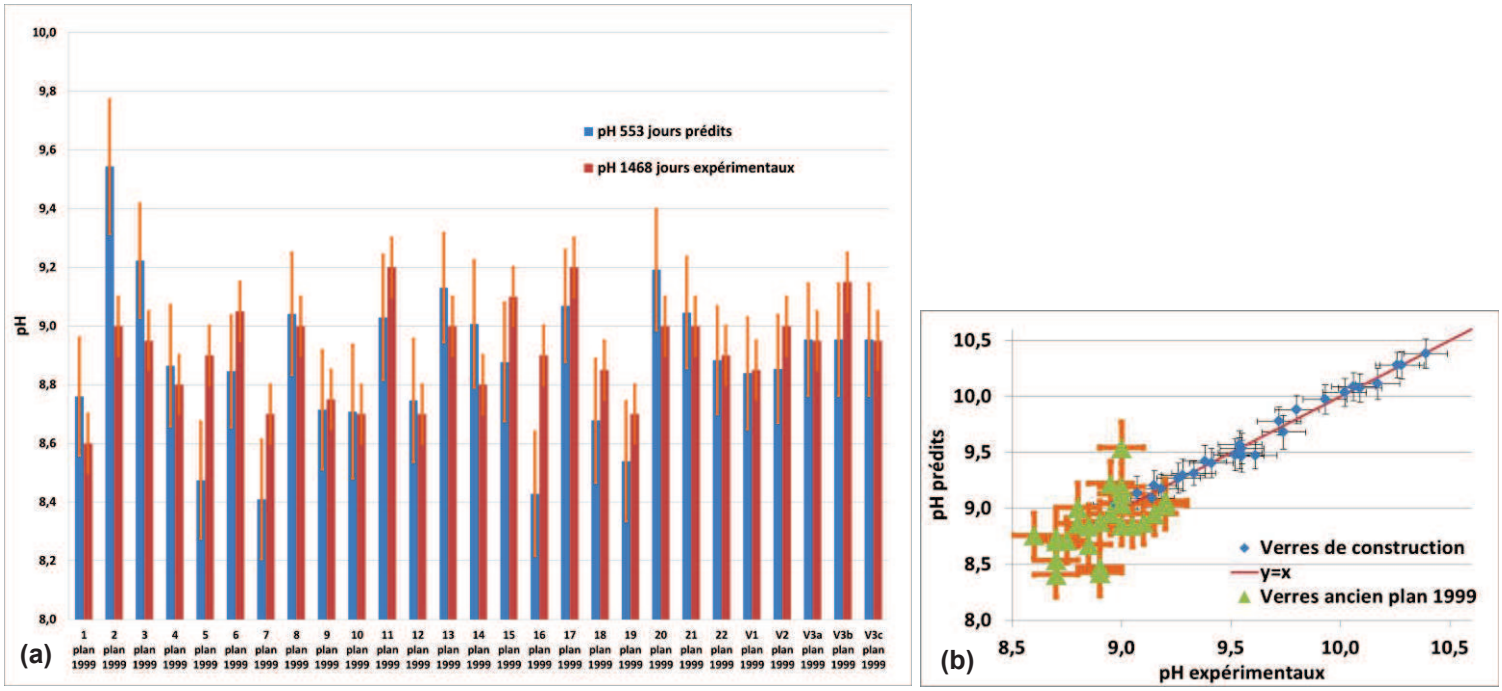


Figure 56 : (a) Comparaison des pH expérimentaux (à 1468 jours) et prédits (à 553 jours) par le modèle massique à 5 termes croisés pour les verres du plan R7T7 de 1999 avec un décalage inférieur des prédictions de 0,7 unité pH (b) Valeurs prédites et expérimentales pour les mêmes verres que (a) ajoutés aux verres de construction.

La Figure 57 regroupe les résultats de la Figure 56 en répartissant les verres selon leurs teneurs en Cr_2O_3. Ce classement de verres ne permet pas d'observer une tendance particulière liée à chrome.

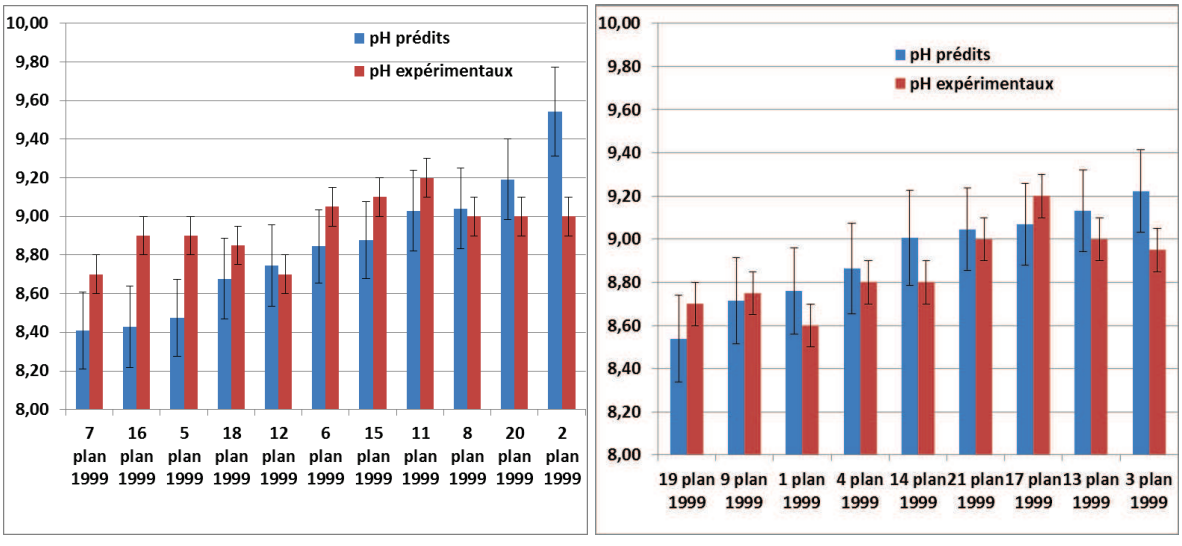


Figure 57 : Comparaison des pH expérimentaux (à 1468 jours à environ 60 cm^{-1}) et prédits (plus un décalage inférieur de 0,7 unité pH) (à 553 jours à 200 cm^{-1}) par le modèle massique à 5 termes croisés pour les verres du plan R7T7 de 1999 (0,05% de Cr_2O_3 à gauche et 0,74% de Cr_2O_3 à droite)

En ce qui concerne **les verres de la série de e à p**, les résultats de la Figure 58 montrent qu'il n'est pas possible de comparer les prédictions du modèle développé à 553 jours avec les données expérimentales à 644 jours (verres de e à j) et 588 jours (verres de k à p) pour des verres qui ne contiennent pas de K dans leur composition et dont les teneurs en carbonates en solution ne sont pas maîtrisés. Cependant, la substitution de Mg par Ni/Co semble plus adéquate que la substitution de Mg par Zn en ce qui concerne le pH.

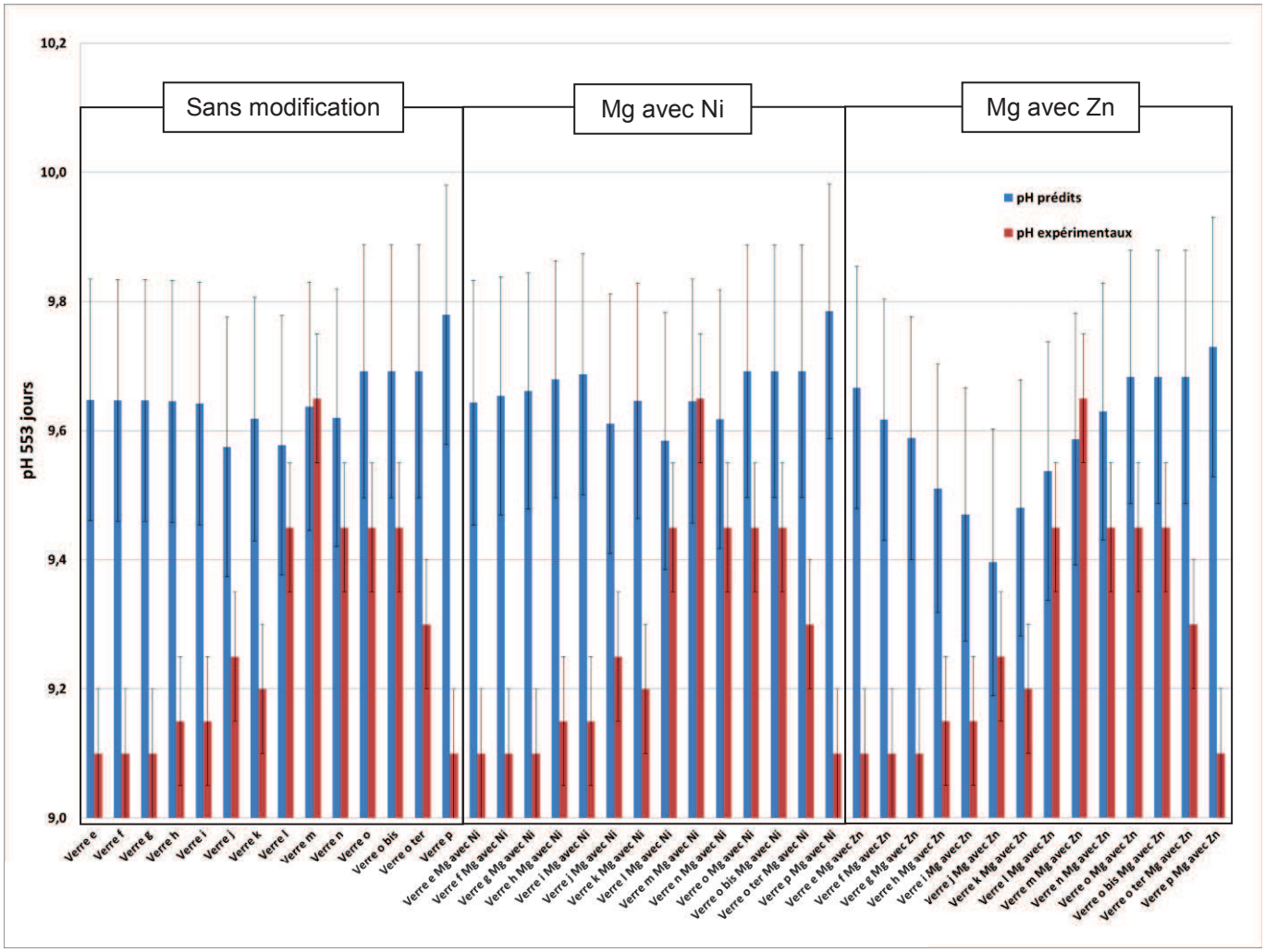


Figure 58 : Comparaison des pH expérimentaux à 644 jours (verres de e à j, 180 cm^{-1}) et 588 jours (verres de k à p, 180 cm^{-1}) et prédits à 553 jours (200 cm^{-1}) par le modèle massique à 5 termes croisés pour la série des verres de e à p

III.4.2.3 Les effets de composition sur le pH

Les tendances statistiques des effets de composition sur le pH à 553 jours sont représentées sur la Figure 59 et regroupées dans le Tableau 27.

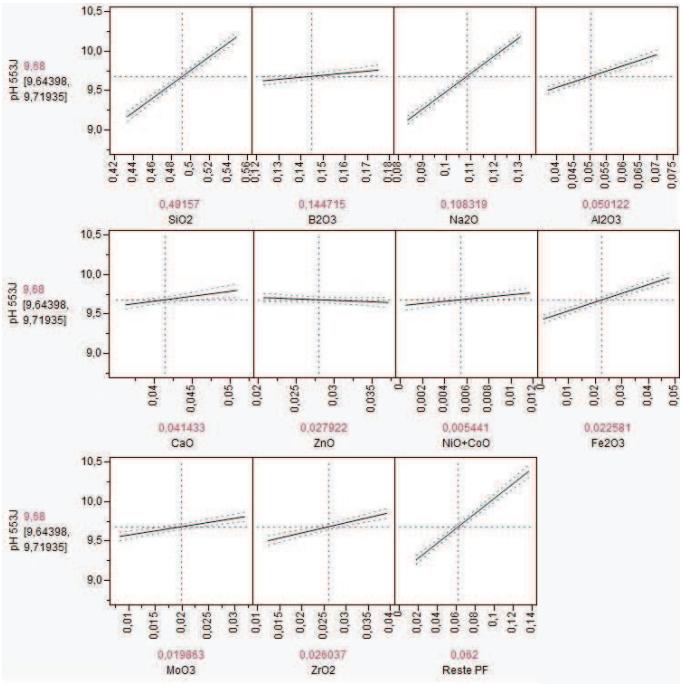


Figure 59 : Représentation graphique des effets de composition autour de la moyenne des 27 verres de construction pour le modèle massique pH à 553 jours à 5 termes croisés

Un modèle statistique est également réalisé à partir des compositions molaires et permet de conforter des tendances des effets de composition. Ce modèle est composé de 5 termes croisés qui sont : Na_2O*Al_2O_3, Na_2O*CaO, ZnO*Fe_2O_3, B_2O_3*RestePF et MoO_3*restePF. Son R^2 est de 0,98, son Q^2 est de 0,86 (0,83 pour le modèle à 4 termes avec un intervalle de confiance à 95 % de 0,15 et 0,95 pour le modèle à 6 termes avec un intervalle de confiance à 95% de 0,08), et son intervalle de confiance à 95% de la moyenne est de 0,13. Les effets de composition sont considérés comme significatifs si l'amplitude est supérieure à 0,15 pour les modèles massiques et molaires.

Les effets de composition qui se dégagent des tendances statistiques en massique et en molaire sont une augmentation du pH à 553 jours si le verre contient plus de SiO_2, Al_2O_3, CaO, Fe_2O_3, ZrO_2, RestePF et surtout plus de Na_2O.

Ainsi, le pH est surtout plus élevé pour les verres qui contiennent le plus de Na ce qui peut être associé à un échange proton/sodium par interdiffusion plus élevé pour les verres contenant plus de sodium.

Tableau 27 : Effets de composition sur les pH à 553 jours autour de la moyenne des compositions des 27 verres de construction. Modèle en massique à gauche et en molaire à droite

massique	amplitude	pente	effet
SiO_2	1,01	8,78	effet +
B_2O_3	0,13	2,50	ordre de l'incertitude
Na_2O	1,05	22,53	effet ++
Al_2O_3	0,45	13,72	effet +
CaO	0,18	12,24	effet +
ZnO	-0,06	-3,66	ordre de l'incertitude
NiO+CoO	0,16	14,29	effet +
Fe_2O_3	0,52	11,02	effet +
MoO_3	0,25	10,64	effet +
ZrO_2	0,34	12,69	effet +
RestePF	1,12	9,43	effet +

molaire	amplitude	pente	effet
SiO_2	1,16	9,0	effet +
B_2O_3	0,40	4,8	effet +
Na_2O	1,42	17,4	effet ++
Al_2O_3	0,51	12,9	effet +
CaO	0,22	13,1	effet +
ZnO	-0,11	-8,7	ordre de l'incertitude
NiO+CoO	0,15	18,3	ordre de l'incertitude
Fe_2O_3	0,39	11,8	effet +
MoO_3	0,12	12,8	ordre de l'incertitude
ZrO_2	0,22	17,5	effet ++
RestePF	0,46	10,1	effet +

III.4.3 Bilan sur les résultats et traitements statistiques des pH

Théoriquement, les pH des solutions d'altération sont influencés par la composition du verre et la dissolution du CO_2 de l'air ambiant dans la solution. Il est montré dans cette étude que la vitesse de carbonatation des solutions est proportionnellement dépendante de l'étanchéité du réacteur avec, comme ordre de grandeur, une entrée en solution de 1,08 10^{-4} moles de CO_2 pour 1 g d'eau évaporée du réacteur. En supposant que la vitesse de carbonatation de la solution n'est pas limitante dans l'équilibre du pH du fait de la dissolution du CO_2 en solution et d'un effet de composition, un traitement statistique des données liant les pH mesurés et les compositions peut être réalisé. Ce traitement statistique permet de prédire correctement les pH des expériences sur les verres de validation 30, 31 et 32. Il indique que le pH en solution augmente principalement quand le verre contient plus de sodium. Cependant, le modèle ne prédit pas correctement les pH des autres expériences testées. Cela peut être dû au fait que la vitesse de carbonatation limite peut-être l'obtention de l'équilibre du pH ou bien que les conditions différentes de ces expériences (autre rapport S/V ou composition du verre différente pour les constantes P, Cr, K ou Mg) sont rédhibitoires pour leur appliquer le modèle prédictif.

Il est également à noter que dans le cas où la vitesse de dissolution du CO_2 dans la solution serait influente de manière prépondérante sur la valeur d'équilibre du pH, il est possible que les effets de compositions mis en évidence en ce qui concerne les NL(B) et les vitesses soient perturbés par les

différences d'étanchéité des réacteurs qui entraînent des vitesses de carbonatation différentes. Cependant comme le montre Annexe 5, l'impact d'un pH différent sur les NL(B) et les vitesses semble faible et compris dans les incertitudes associées à ces grandeurs. Les tendances sur les effets de composition développées précédemment sont donc significatives.

III.5 Le comportement des éléments analysés autres que le bore

Le bore est considéré comme étant le meilleur élément traceur de l'altération des verres borosilicates et l'analyse de ses concentrations en solution permet de calculer les quantités de verre altéré, ce qui vient d'être fait dans les paragraphes précédents. Cependant, d'autres éléments du verre passent en solution lors de l'altération et parmi eux, certains sont également des traceurs de l'altération et d'autres sont retenus en plus ou moins grandes proportions dans la pellicule d'altération (gel et phases secondaires). Cette partie du document présente les évolutions des concentrations en solution des principaux éléments du verre et met en lumière les effets de composition sur leur comportement lors de l'altération.

III.5.1 Le sodium

Les évolutions des concentrations en Na en solution (dosage par ICP-AES) en fonction du temps sont présentées Figure 60.

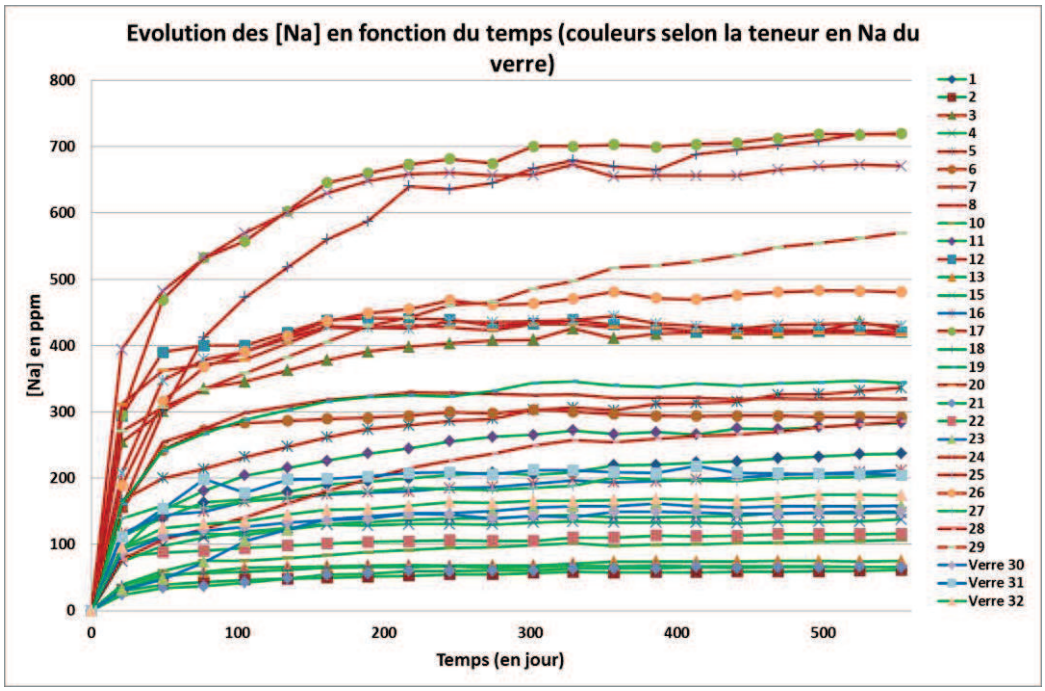
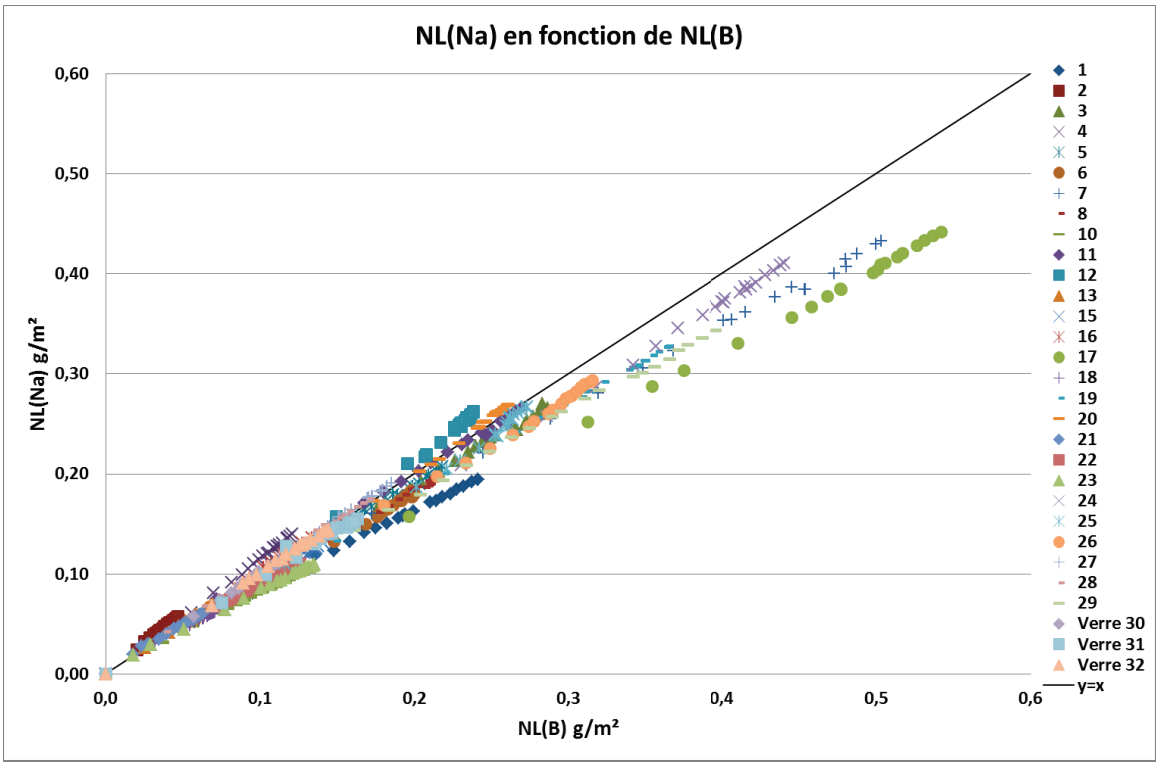


Figure 60 : Evolution des [Na] en fonction du temps pour les 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7 (Les verres en rouge ont les teneurs en Na les plus élevées, en vert les plus faibles et en bleu les intermédiaires.)

Il apparaît que globalement, les verres contenant le plus de Na ont les concentrations de Na en solution les plus élevées. Comme le montre la Figure 61, les libérations de B et Na se font de manière quasi-congruente lors de l'altération. Il est envisageable qu'une faible partie du Na soit retenue dans la pellicule d'altération (de l'ordre de 20% massique au maximum) mais elle est difficilement

quantifiable avec précision à cause des incertitudes sur les concentrations en solution analysées (3% environ) et sur les teneurs en B et Na des verres (3% environ).



verre	Rapport NL(Na)/NL(B) à 553 jours
1	80
2	123
3	93
4	116
5	95
6	93
7	86
8	93
10	79
11	99
12	110
13	100
15	93
16	97
17	81
18	87
19	90
20	103
21	96
22	88
23	81
24	93
25	98
26	93
27	103
28	103
29	87
Verre 30	99
Verre 31	95
Verre 32	100

Figure 61 : Evolution des NL(Na) en fonction des NL(B) et rapport NL(Na)/NL(B) à 553 jours pour les 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7

Les concentrations en Na en fonction du pH sont présentées dans la Figure 62.

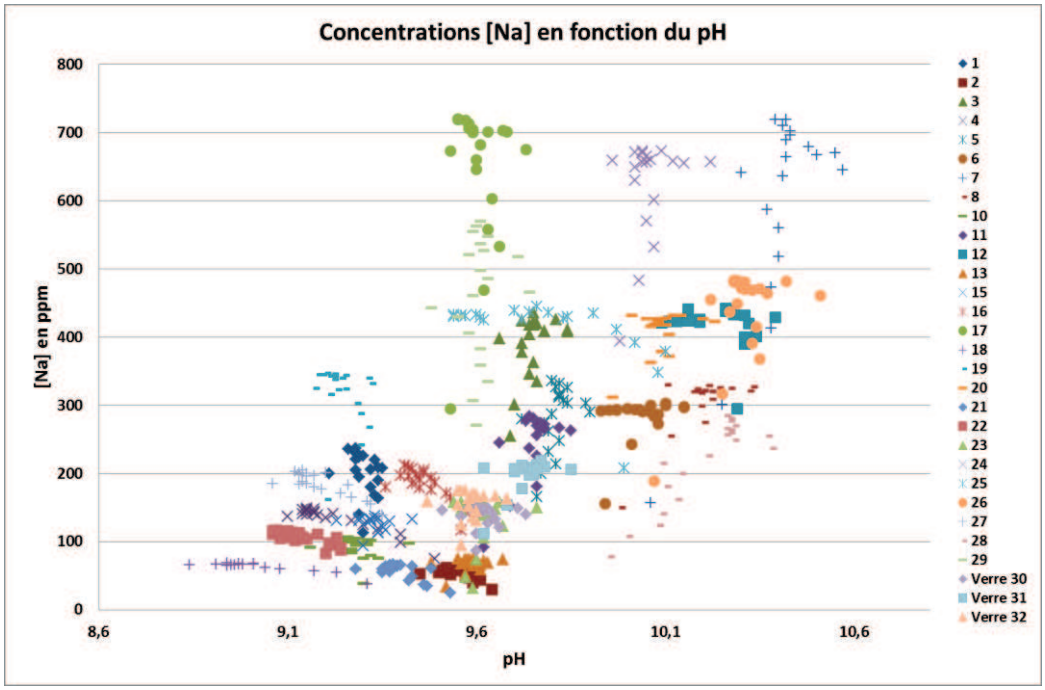
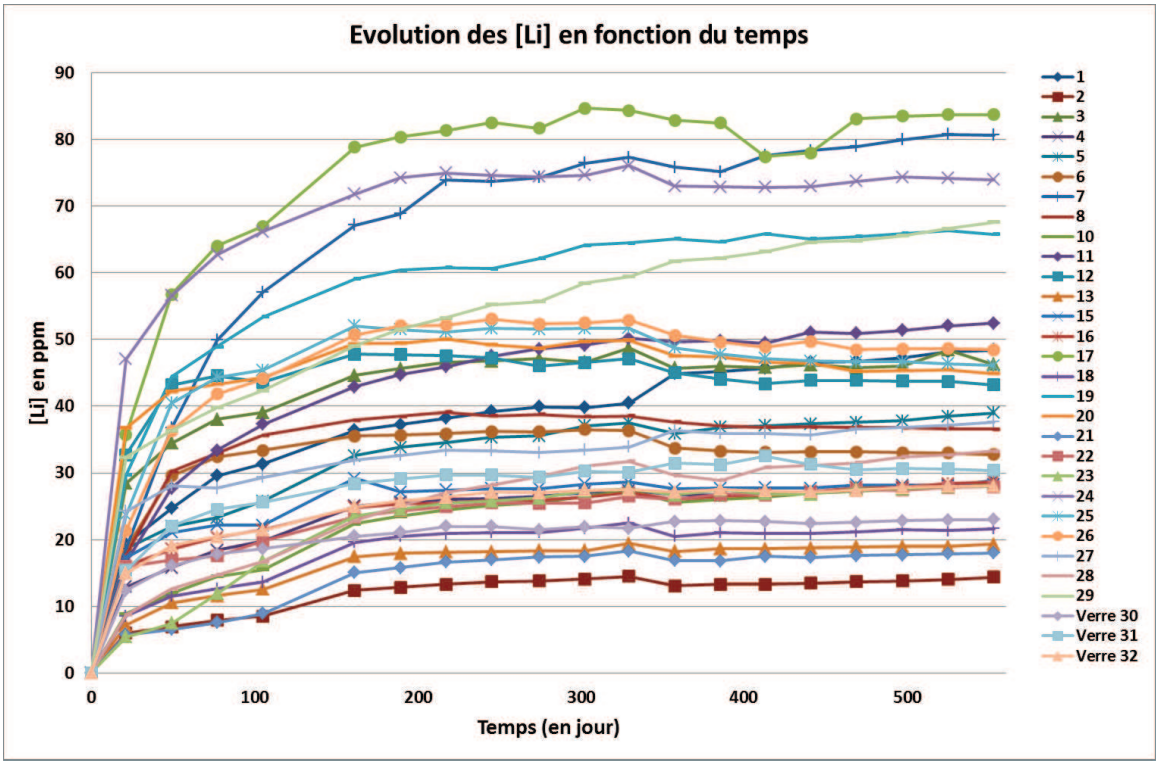


Figure 62 : [Na] en fonction du pH pour chaque prélèvement des 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7

Il n'y a pas vraiment de tendance nette qui se dégage même s'il semble que les concentrations Na sont plus élevées pour les pH les plus élevés et inversement. Pour rappel, le traitement statistique des pH à 553 jours a indiqué que la principale variable influençant le pH de la solution est la teneur en Na du verre qui augmente le pH lorsqu'elle est plus élevée. L'ensemble du reste de la composition a bien sûr sa part sur l'influence du pH mais puisque les concentrations en Na en solution sont les plus élevées pour les verres contenant le plus de Na et que statistiquement le pH est plus élevé si le verre contient plus de Na, la tendance observée sur la Figure 62 va dans le même sens.

III.5.2 Le lithium

Le lithium est un élément mobile comme Na ou B et il est régulièrement considéré comme un traceur de l'altération en particulier pour les verres de type basaltique qui ne contiennent pas de B. La Figure 63 montre les évolutions des concentrations de Li (ICP-AES) en fonction du temps. Il faut noter que pour certains verres, les continuités entre les différentes campagnes d'analyses présentent des décalages dus aux étalonnages différents.



verre	Rapport NL(Li)/NL(B) à 553 jours
1	119
2	185
3	100
4	142
5	109
6	103
7	95
8	105
10	135
11	118
12	112
13	166
15	126
16	110
17	93
18	183
19	111
20	108
21	170
22	135
23	126
24	101
25	104
26	93
27	122
28	118
29	101
Verre 30	125
Verre 31	116
Verre 32	117

Figure 63 : Evolution des [Li] en fonction du temps et rapport NL(Li)/NL(B) à 553 jours pour les 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7

Les rapports NL(Li)/NL(B) (Figure 63 et Figure 65) indiquent que le Li est libéré en solution en plus grande proportion que le B pour certains verres. Etant donné que les incertitudes sur ce rapport sont estimées à environ 15%, les écarts sont significatifs entre les verres pour lesquels B et Li ont une altération congruente (rapport de l'ordre de 100) et ceux qui possèdent une NL(Li)>NL(B). La Figure 64 représente les évolutions des NL pour deux verres pour lesquels NL(Li)>NL(B). Même en

considérant que les analyses des [Li] des deux dernières campagnes d'analyses entre 161 et 553 jours surestiment les concentrations de Li et en émettant l'hypothèse que les NL(Li) suivent les tendances des analyses jusqu'à 105 jours (pour information, l'analyse à 134 jours n'a pas pu être réalisée à cause d'une confusion sur les lots de bouillottes), les NL(Li) restent supérieures aux NL(B). Il faut noter que les analyses en chromatographie ionique confirment l'ordre de grandeur des concentrations Li dosées en ICP-AES.

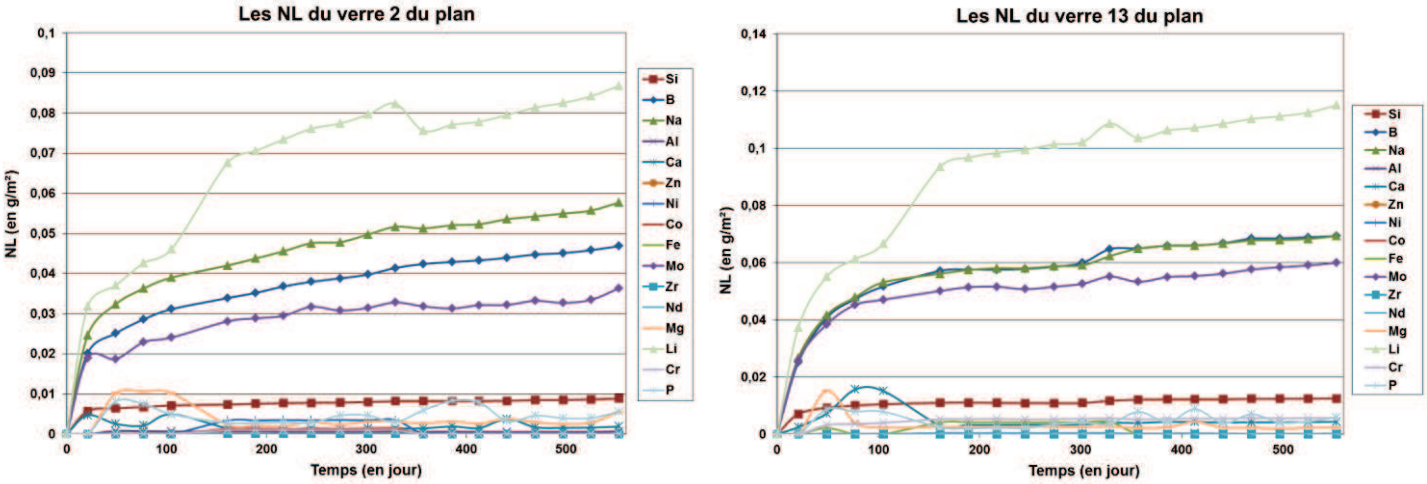
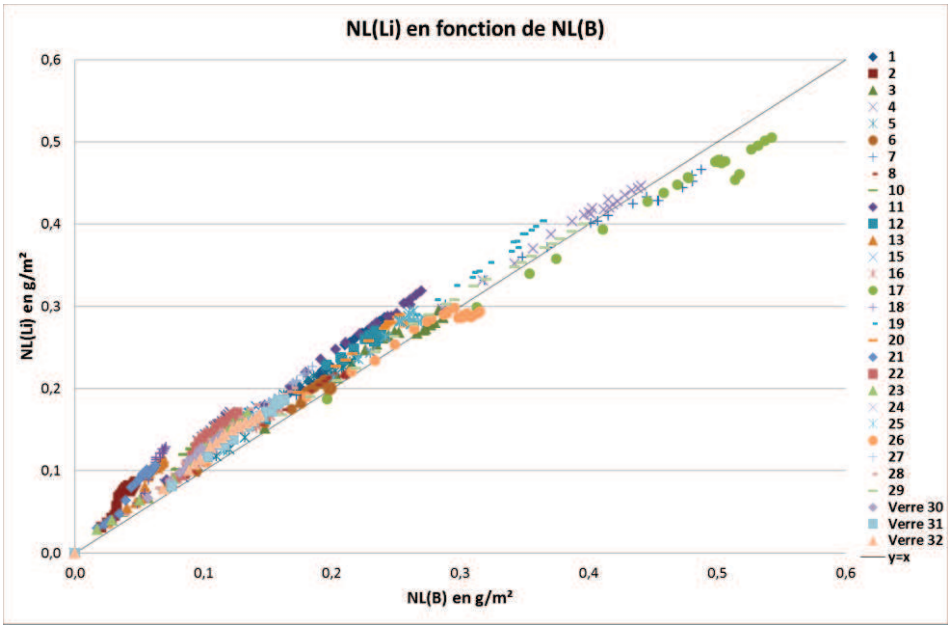


Figure 64 : Deux exemples d'évolution des NL où NL(Li) est supérieure à NL(B)

Dès les premiers jours d'altération, les NL(Li) sont supérieures aux NL(B) et l'explication est probablement que l'interdiffusion du Li est plus importante que pour les autres éléments pour ces verres. Cela va dans le sens d'une observation récemment rapportée [96]. D'ailleurs, la Figure 65 qui regroupe les concentrations de Na en solution à 553 jours pour chaque verre classé selon les rapports NL(Li)/NL(B) montre que les rapports NL(Li)/NL(B) les plus élevés sont pour les verres qui présentent les concentrations de Na en solution les plus faibles. Ce sont les verres les moins altérés qui ont les teneurs en sodium les plus faibles compte tenu du fait que le sodium semble globalement être un bon traceur. Cette observation est en accord avec une moindre interdiffusion du Na relativement au lithium.

Le traitement statistique développé précédemment est appliqué aux rapports NL(Li)/NL(B) afin de dégager des tendances sur les effets de composition pour expliquer pourquoi certains verres favorisent le passage de Li en solution. Les résultats des modèles à partir des compositions massiques et molaires sont présentés dans le Tableau 28 (effet significatif si l'amplitude est supérieure à 15). Le rapport NL(Li)/NL(B) à 553 jours est plus élevé pour les verres qui contiennent moins de Na_2O, plus de SiO_2, restePF et surtout plus de Al_2O_3 et de CaO.



verre	Rapport NL(Li)/NL(B) à 553 jours	[Na] à 553 jours
2	185	62
18	183	66
21	170	66
13	166	75
4	142	148
22	135	116
10	135	107
15	126	138
23	126	158
Verre 30	125	149
27	122	205
1	119	237
11	118	283
28	118	285
Verre 32	117	174
Verre 31	116	205
12	112	420
19	111	344
16	110	212
5	109	336
20	108	416
8	105	319
25	104	429
6	103	291
24	101	671
29	101	570
3	100	424
7	95	718
17	93	720
26	93	481

Figure 65 : Evolution des NL(Li) en fonction des NL(B) et tableau indiquant les [Na] à 553 jours pour chaque verre classé selon les rapports NL(Li)/NL(B)

Tableau 28 : Effets de composition sur les rapports NL(Li)/NL(B) à 553 jours autour de la moyenne des compositions des 27 verres de construction. Modèle en massique à gauche et en molaire à droite

massique	amplitude	pente	effet
SiO_2	15,4	134	effet +
B_2O_3	6,8	131	ordre de l'incertitude
Na_2O	-32,5	-697	effet --
Al_2O_3	26,4	805	effet ++
CaO	16,6	1129	effet ++
ZnO	-5,2	-317	ordre de l'incertitude
NiO+CoO	-5,4	-482	ordre de l'incertitude
Fe_2O_3	10,1	214	ordre de l'incertitude
MoO_3	2,0	85	ordre de l'incertitude
ZrO_2	8,0	299	ordre de l'incertitude
RestePF	38,5	324	effet +

molaire	amplitude	pente	effet
SiO_2	19,6	152	effet +
B_2O_3	9,0	108	ordre de l'incertitude
Na_2O	-29,2	-357	effet -
Al_2O_3	29,9	757	effet ++
CaO	19,3	1149	effet ++
ZnO	-8,8	-698	ordre de l'incertitude
NiO+CoO	-4,6	-561	ordre de l'incertitude
Fe_2O_3	8,9	270	ordre de l'incertitude
MoO_3	0,1	11	ordre de l'incertitude
ZrO_2	8,2	651	ordre de l'incertitude
RestePF	29,2	643	effet +

Même s'il n'est pas aisé au regard de ces résultats de tirer des tendances sur l'effet de la composition du verre sur le départ privilégié du lithium par rapport au bore, les données présentées ici vont dans le sens d'un constat établi par ailleurs : lors du mécanisme d'interdiffusion (échange prépondérant aux premiers instants entre les espèces (H^+, H_3O^+, H_2O…) de la solution et les alcalins du verre) le lithium est connu pour partir plus rapidement que le sodium [96]. De plus, il est constaté que ce départ privilégié augmente avec le taux de polymérisation du verre. Plus il y a de silicium et d'aluminium dans le verre et plus la mobilité du lithium est grande devant celle du bore et donc du sodium.

III.5.3 Le molybdène

La Figure 66 indique les évolutions des [Mo] (ICP-AES) en fonction du temps. La tendance générale est que les verres contenant le plus de Mo sont associés aux concentrations en Mo en solution les plus élevées.

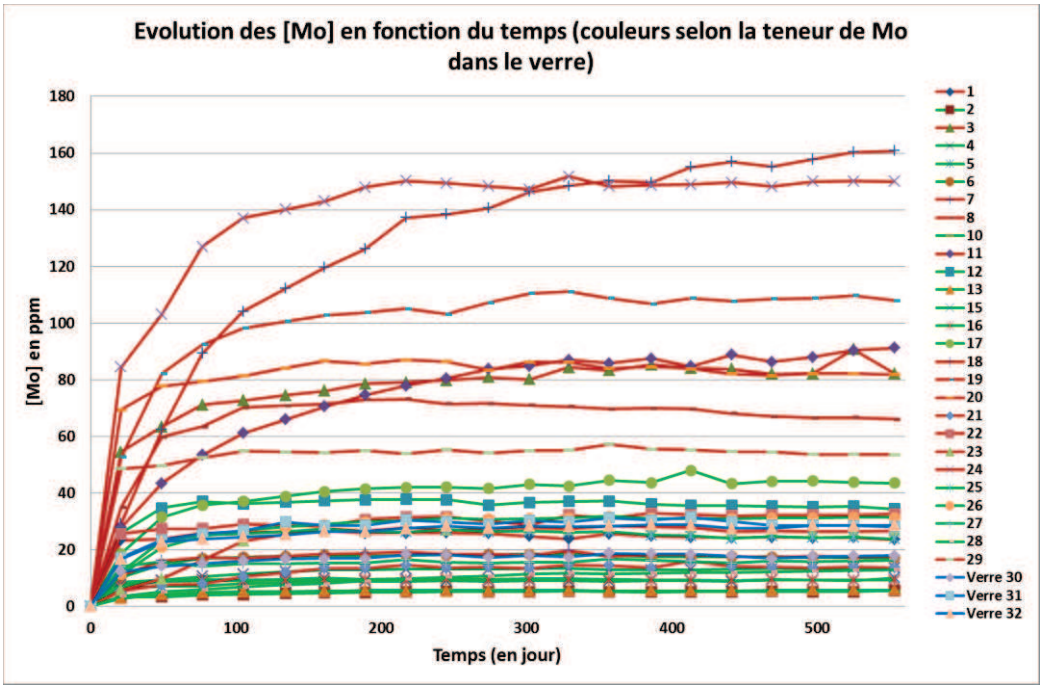
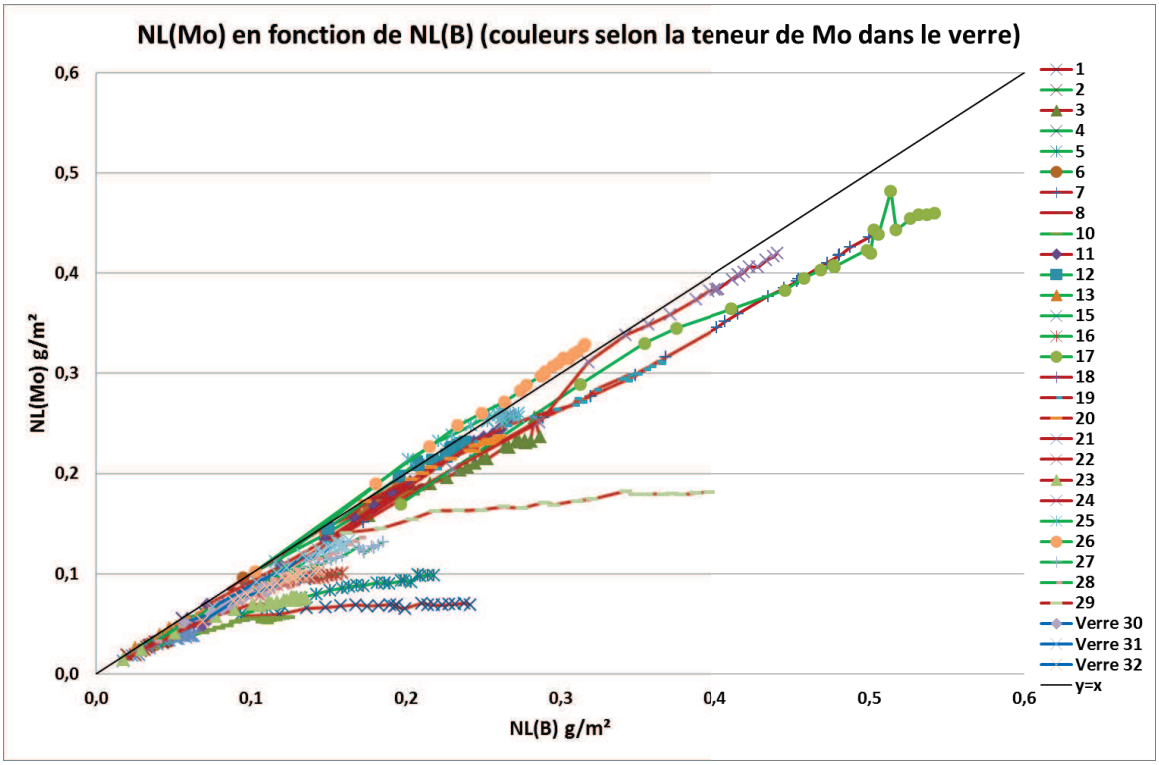


Figure 66 : Evolution des [Mo] en fonction du temps pour les 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7 (Les verres en rouge ont les teneurs en Mo les plus élevées, en vert les plus faibles et en bleu les intermédiaires.)

Les évolutions des NL(Mo) en fonction des NL(B) sont présentées Figure 67.



verre	Rapport NL(Mo)/NL(B) à 553 jours
1	29
2	78
3	83
4	84
5	45
6	93
7	87
8	88
10	46
11	95
12	96
13	87
15	76
16	63
17	85
18	71
19	85
20	91
21	61
22	74
23	56
24	95
25	94
26	104
27	71
28	80
29	46
Verre 30	76
Verre 31	79
Verre 32	72

Figure 67 : Evolution des NL(Mo) en fonction des NL(B) et rapport NL(Mo)/NL(B) à 553 jours pour les 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7 (Les verres en rouge ont les teneurs en Mo les plus élevées, en vert les plus faibles et en bleu les intermédiaires.)

Pour la plupart des verres, le Mo est libéré de manière quasi-congruente au B. Il est donc faiblement retenu dans la pellicule d'altération et peut donc être considéré comme un traceur de l'altération du verre. Cependant, pour d'autres verres, au bout de 553 jours d'altération, moins de 80% du Mo est libéré en solution. C'est le cas des verres 2, 15, 16, 18, 21, 22, 23, 27, 30, 31 et 32. Le Mo est même relâché en solution à moins de 50% pour les verres 1, 5, 10 et 29. Il est à noter qu'aucune tendance sur le comportement du molybdène n'a été observée vis-à-vis du pH (Figure 68). Cette remarque est aussi valable pour les NL(Mo) en fonction du pH.

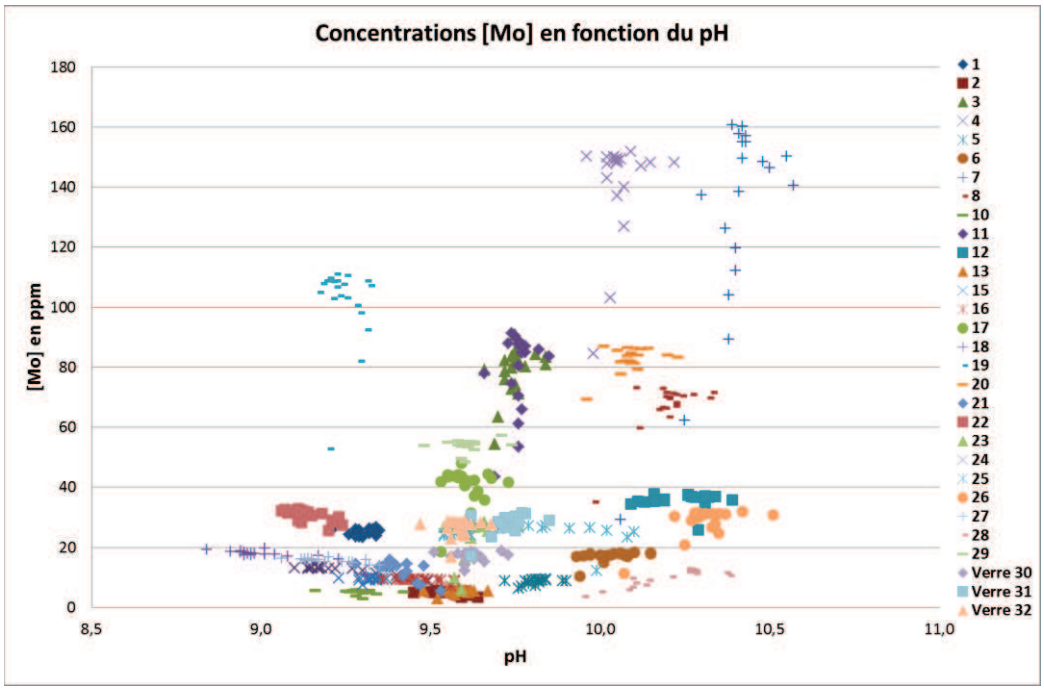


Figure 68 : Concentrations en Mo en fonction du pH pour chaque prélèvement des 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7

Un modèle a été développé pour déterminer les tendances statistiques des effets de composition à partir des rapports NL(Mo)/NL(B) à 553 jours et des compositions massiques et molaires. Les effets sont considérés comme significatifs si l'amplitude est supérieure à 9. La tendance statistique autour de la composition moyenne des 27 verres est une augmentation du rapport NL(Mo)/NL(B) si le verre possède plus de SiO_2 et restePF et surtout plus de CaO, NiO+CoO et ZrO_2 et surtout moins de Al_2O_3. La tendance semble également indiquer que le rapport étudié est plus grand si le verre contient moins de B_2O_3 et plus de Na_2O mais ces observations sont significatives en massique ou en molaire mais pas pour les deux en tenant compte des incertitudes de prédiction.

Tableau 29 : Effets de composition sur les rapports NL(Mo)/NL(B) à 553 jours autour de la moyenne des compositions des 27 verres de construction. Modèle en massique à gauche et en molaire à droite

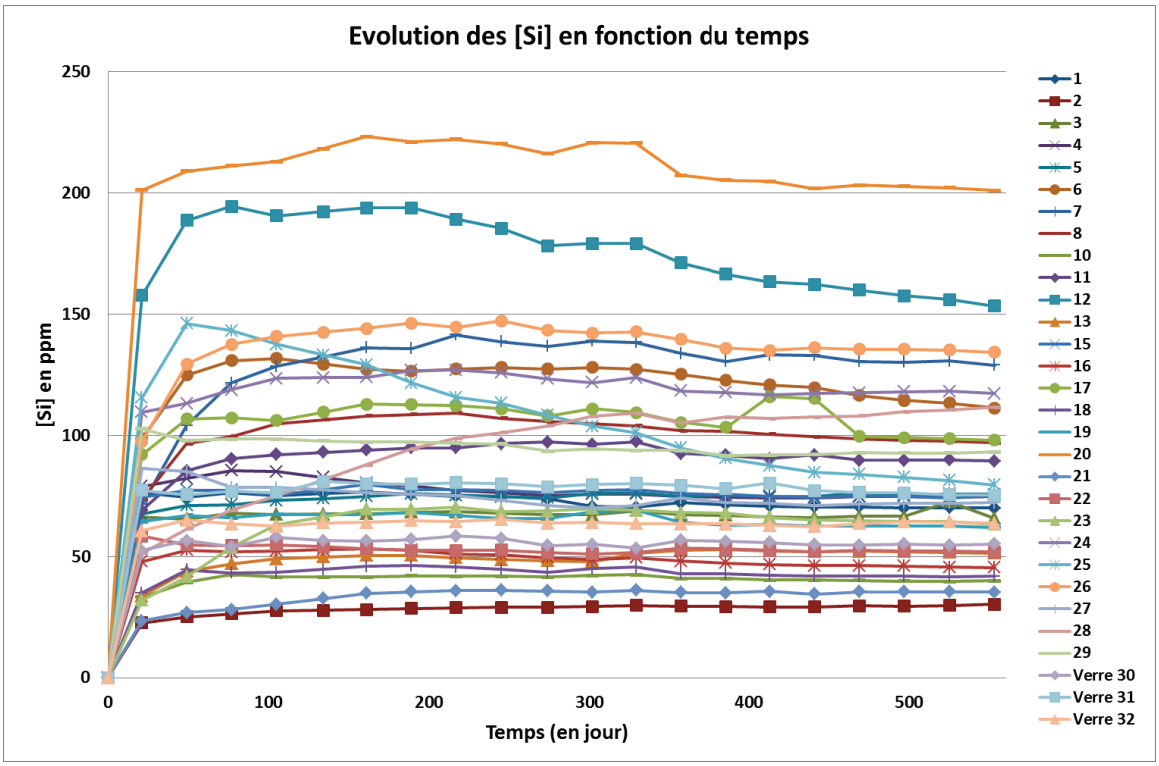
massique	amplitude	pente	effet
SiO_2	15	128	effet +
B_2O_3	-14	-263	effet -
Na_2O	6	124	ordre de l'incertitude
Al_2O_3	-18	-551	effet --
CaO	16	1068	effet ++
ZnO	-1	-84	ordre de l'incertitude
NiO+CoO	13	1156	effet ++
Fe_2O_3	2	37	ordre de l'incertitude
MoO_3	-4	-173	ordre de l'incertitude
ZrO_2	14	536	effet ++
RestePF	12	97	effet +

molaire	amplitude	pente	effet
SiO_2	12,2	94,7	effet +
B_2O_3	-8,4	-101,0	ordre de l'incertitude
Na_2O	10,5	128,5	effet +
Al_2O_3	-19,0	-481,0	effet --
CaO	18,3	1089,3	effet ++
ZnO	-2,8	-222,2	ordre de l'incertitude
NiO+CoO	20,8	2536,6	effet ++
Fe_2O_3	2,0	60,6	ordre de l'incertitude
MoO_3	-7,8	-829,8	ordre de l'incertitude
ZrO_2	9,1	718,3	effet ++
RestePF	15,9	350,2	effet +

Il est souvent considéré que lorsque le molybdène vient à ne pas être traceur au cours de l'altération du verre c'est à cause d'un effet pH. Cette idée semble être en désaccord avec les résultats statistiques de ce travail : il n'y a pas de relations entre rétention du molybdène et le pH, ni avec le sodium qui paraît être statistiquement l'élément qui joue le plus sur le pH. Les éléments qui statistiquement augmentent le plus la mobilité du Mo sont Ca, Ni+Co et Zr : en l'état actuel des connaissances, cela peut vouloir dire que ces éléments viennent se substituer au Mo lors de la formation d'une phase secondaire ou du gel, ou bien que ces éléments consomment un élément qui est susceptible de précipiter avec le molybdène.

III.5.4 Le silicium

Les concentrations de Si en solution (ICP-AES) atteignent globalement des concentrations à saturation entre 30 et 200 $mg.L^{-1}$ au bout de 100 jours (Figure 69). La tendance sur ces concentrations à saturation est une augmentation de leur valeur lorsque le pH est plus élevé (Figure 70). De plus, les rapports NL(Si)/NL(B) qui sont associés aux pourcentages massiques de silicium libéré en solution lors de l'altération sont compris entre 4 et 19 (Figure 69). Les résultats des traitements statistiques appliqués aux rapports NL(Si)/NL(B) à 553 jours et aux compositions en massique et en molaire sont regroupés dans le Tableau 30.



verre	Rapport NL(Si)/NL(B) à 553 jours
1	7
2	19
3	7
4	15
5	9
6	14
7	7
8	12
10	9
11	9
12	18
13	18
15	13
16	9
17	5
18	14
19	4
20	19
21	15
22	11
23	11
24	8
25	8
26	12
27	10
28	17
29	6
Verre 30	13
Verre 31	12
Verre 32	12

Figure 69 : Evolution des concentrations en Si en fonction du temps et rapport NL(Si)/NL(B) pour les 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7

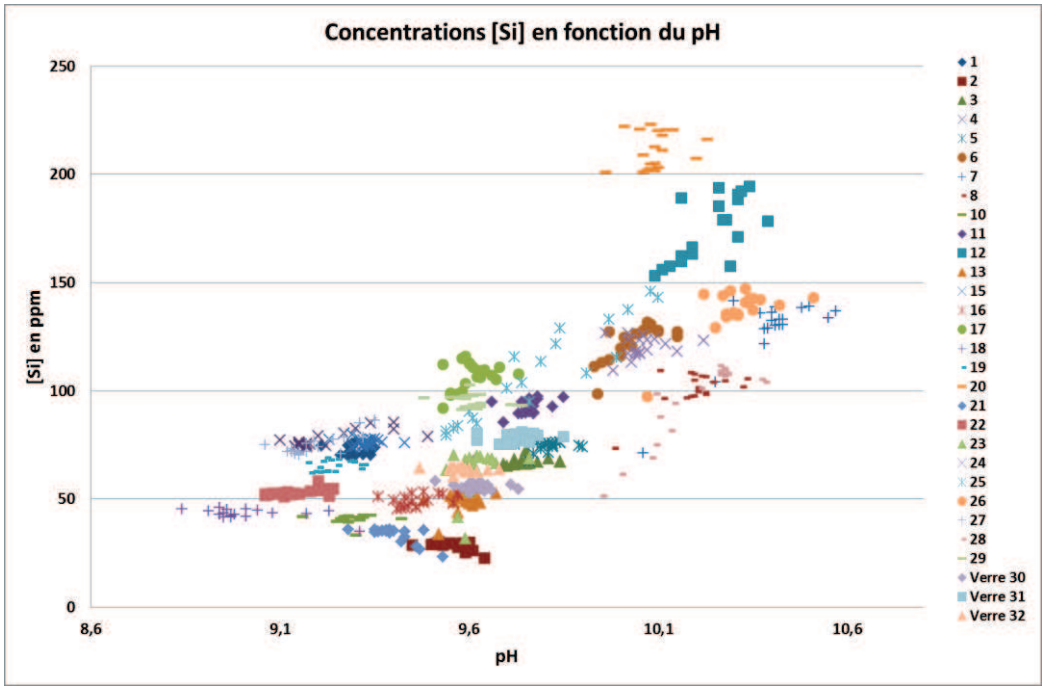


Figure 70 : Concentrations en Si en fonction du pH pour chaque prélèvement des 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7

Les tendances statistiques autour de la moyenne des verres de construction (le palier d'un effet significatif est placé à une amplitude de 3) sont une augmentation du rapport NL(Si)/NL(B) (donc une

diminution de la rétention du silicium) lorsque le verre contient plus de SiO_2 et moins de B_2O_3 et NiO+CoO. La tendance semble également indiquer que NL(Si)/NL(B) augmente si le verre contient moins de ZnO et plus de CaO et de RestePF mais ces observations sont significatives en massique ou en molaire mais pas pour les deux en tenant compte des incertitudes de prédiction.

Tableau 30 : Effets de composition sur les rapports NL(Si)/NL(B) à 553 jours autour de la moyenne des compositions des 27 verres de construction. Modèle en massique à gauche et en molaire à droite

massique	amplitude	pente	effet
SiO_2	4,4	38	effet +
B_2O_3	-5,0	-96	effet -
Na_2O	0,2	-4	ordre de l'incertitude
Al_2O_3	1,3	38	ordre de l'incertitude
CaO	2,6	174	ordre de l'incertitude
ZnO	-2,4	-146	ordre de l'incertitude
NiO+CoO	-3,1	-277	effet -
Fe_2O_3	1,1	23	ordre de l'incertitude
MoO_3	-0,6	-26	ordre de l'incertitude
ZrO_2	2,1	79	ordre de l'incertitude
RestePF	2,9	24	ordre de l'incertitude

molaire	amplitude	pente	effet
SiO_2	4,4	34,1	effet +
B_2O_3	-4,3	-51,7	effet -
Na_2O	-0,4	-4,9	ordre de l'incertitude
Al_2O_3	1,7	43,3	ordre de l'incertitude
CaO	4,6	271,4	effet +
ZnO	-3,6	-288,9	effet -
NiO+CoO	-2,6	-314,6	effet -
Fe_2O_3	0,8	23,3	ordre de l'incertitude
MoO_3	-1,6	-170,2	ordre de l'incertitude
ZrO_2	1,6	127,0	ordre de l'incertitude
RestePF	3,3	72,5	effet +

Il y a une relation directe entre concentration en silicium atteinte en solution et pH. Cela est lié à la solubilité du silicium.

En étudiant statistiquement le taux de rétention du silicium, il apparaît en revanche que ce paramètre n'est pas lié, au premier ordre, au pH (en toute rigueur au sodium) : plus il y a de bore et de Ni+Co et plus le silicium est retenu dans la pellicule d'altération, plus il y a de silicium et moins il est retenu. A part la rétention du silicium favorisée par la formation des phases secondaires contenant Ni et Co, il est difficile d'avancer d'autres explications.

III.5.5 Le calcium

Les évolutions en fonction du temps des concentrations en solution de Ca (dosage par ICP-AES) sont indiquées Figure 71.

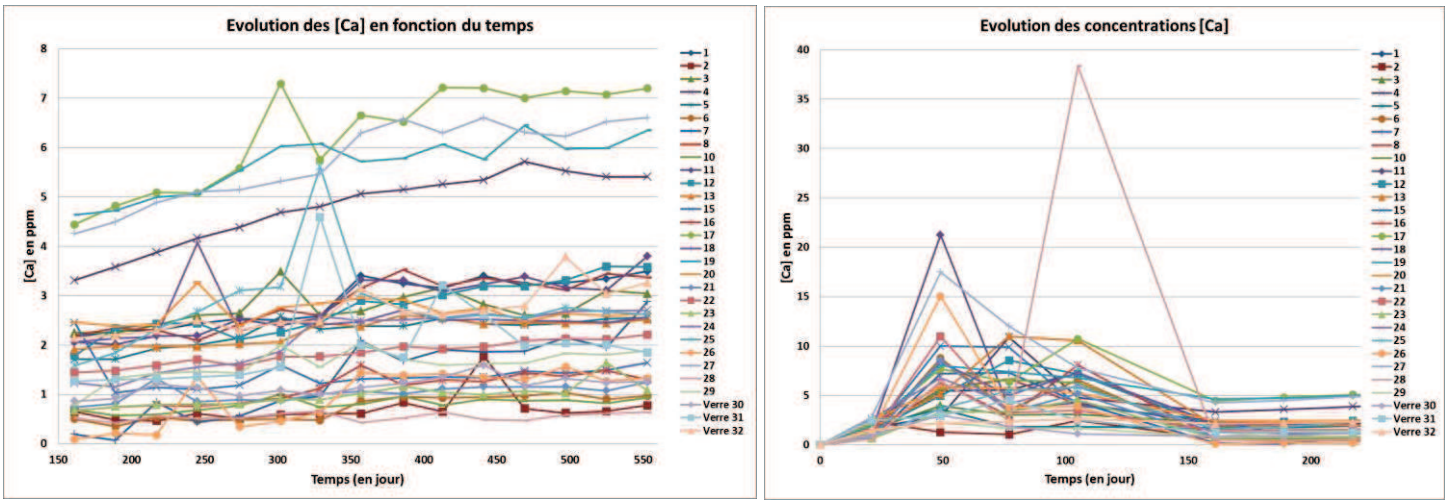


Figure 71 : Evolution des concentrations Ca en fonction du temps pour les 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7 (à partir de 150 jours à gauche et entre 0 et 220 jours à droite)

Il faut noter que les données sur le Ca analysées par le CNRS Solaize avant 150 jours n'ont pas été considérées car elles ne sont pas cohérentes avec les données analysées après 150 jours au laboratoire LCLT (Figure 71). Elles sont toutes inférieures à 8 $mg.L^{-1}$ à 553 jours d'altération et les concentrations en Ca des verres 4, 13, 18 et 27 sortent du lot puisqu'elles sont légèrement supérieures aux autres.

Les concentrations en calcium dans la solution sont tracées en fonction du pH dans le Figure 72. Il n'est pas observé de tendance claire même s'il semble que les concentrations [Ca] les plus élevées soient pour des pH faibles et inversement.

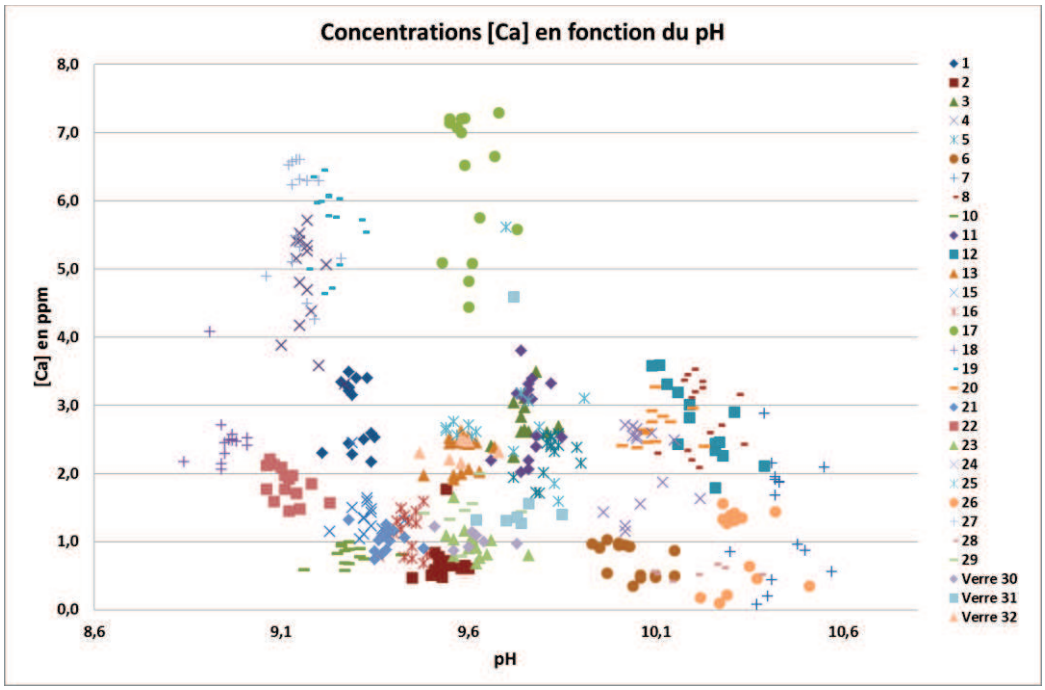
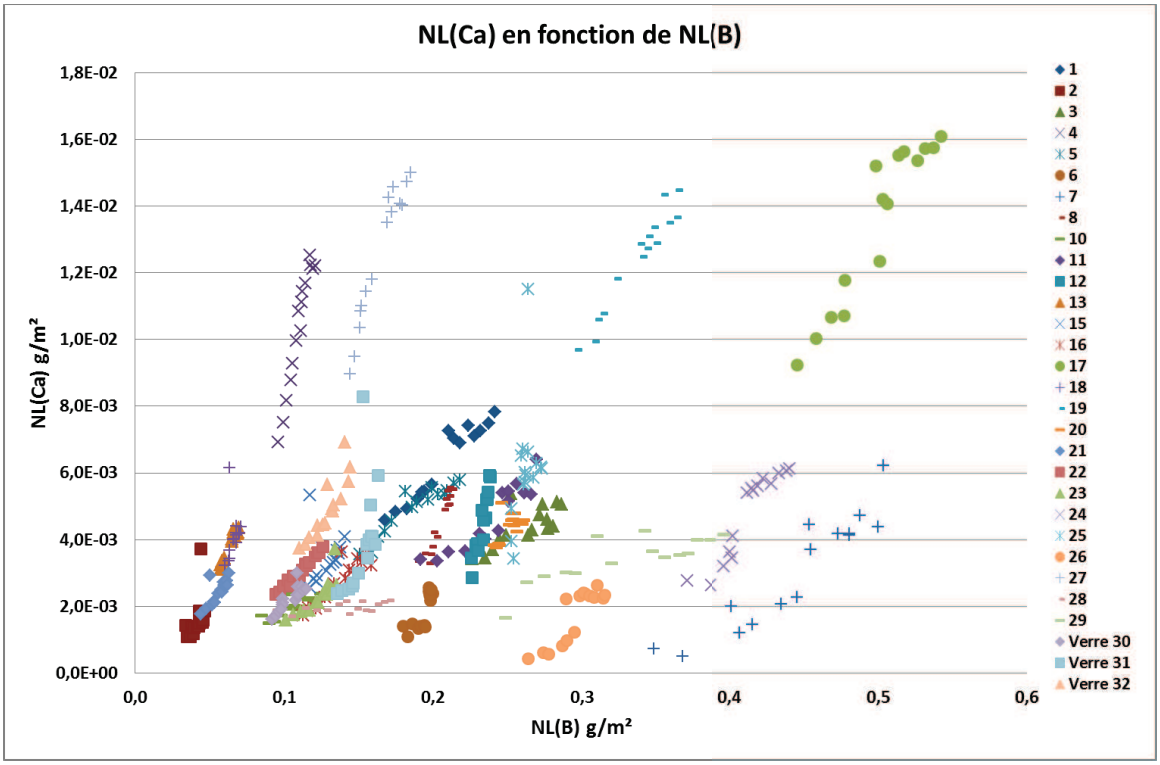


Figure 72 : Concentrations Ca en fonction du pH pour chaque prélèvement des 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7

La Figure 73 montre les évolutions des NL(Ca) en fonction des NL(B). Il est à remarquer que les évolutions des NL(Ca) sont globalement linéaires par rapport aux NL(B) (pente positive entre 0,004 et 0,241) et que leurs rapports à 553 jours varient entre 1 et 10. C'est en particulier le cas pour les verres 4, 13, 18 et 27 qui ont un rapport NL(Ca)/NL(B) supérieur à 6.



verre	Rapport NL(Ca)/NL(B) à 553 jours	Pente moyenne NL(Ca)=f(NL(B))
1	3	0,049
2	4	0,045
3	2	0,025
4	10	0,241
5	3	0,033
6	1	0,070
7	1	0,034
8	3	0,113
10	2	0,021
11	2	0,038
12	2	0,213
13	6	0,096
15	3	0,051
16	2	0,041
17	3	0,078
18	6	0,112
19	4	0,069
20	2	0,037
21	5	0,052
22	3	0,045
23	2	0,041
24	1	0,062
25	2	0,097
26	1	0,047
27	8	0,144
28	1	0,004
29	1	0,012
Verre 30	2	0,044
Verre 31	2	0,078
Verre 32	4	0,077

Figure 73 : Evolution des NL(Ca) en fonction des NL(B), rapport NL(Ca)/NL(B) à 553 jours et pente moyenne NL(Ca)=f(NL(B)) pour les 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7

Les résultats des traitements statistiques sur les pentes des courbes NL(Ca)=f(NL(B)) sont regroupés dans le Tableau 31. Les tendances statistiques autour de la composition moyenne des verres de construction sont une augmentation de la pente si le verre contient plus de ZrO_2. Les tendances ne sont globalement pas très significatives (effet significatif fixé à 0,04 en massique et 0,03 en molaire). Aucune variable ne se détache réellement pour expliquer les différences de pentes.

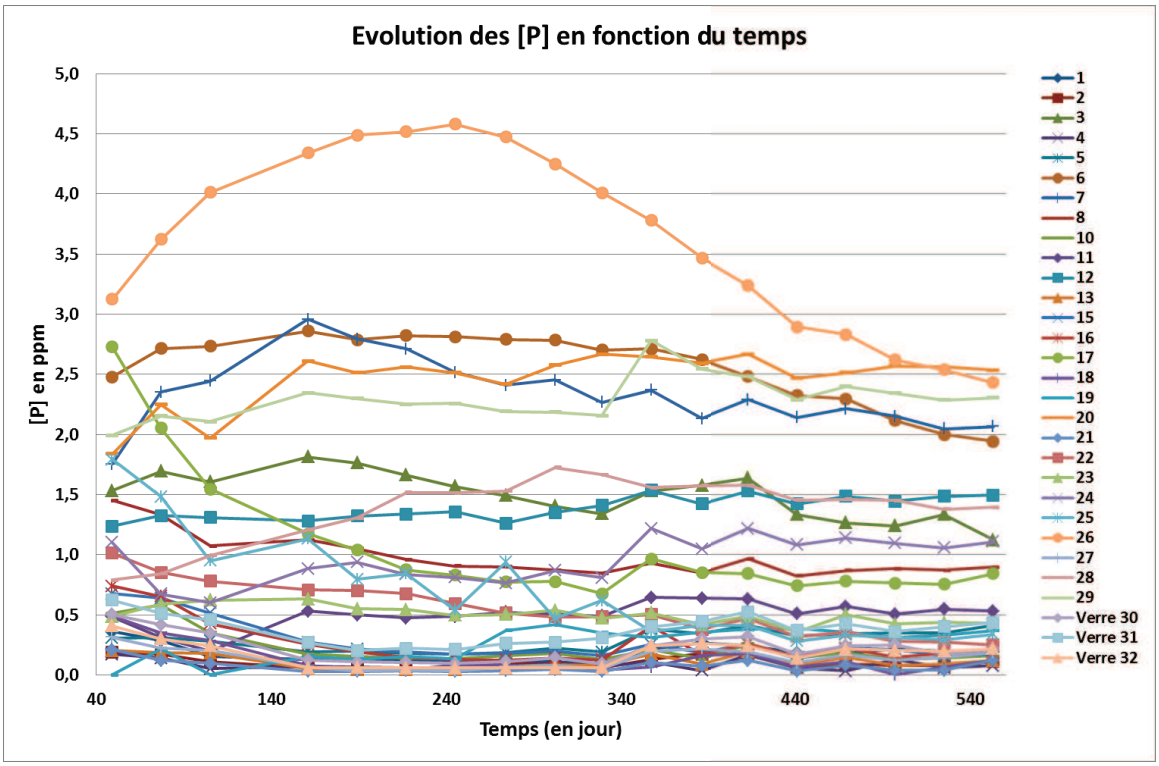
Tableau 31 : Effets de composition sur les pentes NL(Ca)=f(NL(B)) autour de la moyenne des compositions des 27 verres de construction. Modèle en massique à gauche et en molaire à droite

massique	amplitude	pente	effet
SiO_2	0,05	0,4	effet +
B_2O_3	-0,02	-0,5	ordre de l'incertitude
Na_2O	0,00	0,0	ordre de l'incertitude
Al_2O_3	-0,03	-0,9	ordre de l'incertitude
CaO	-0,03	-1,8	ordre de l'incertitude
ZnO	-0,01	-0,7	ordre de l'incertitude
NiO+CoO	0,00	-0,4	ordre de l'incertitude
Fe_2O_3	-0,01	-0,2	ordre de l'incertitude
MoO_3	-0,01	-0,6	ordre de l'incertitude
ZrO_2	0,04	1,4	effet +
RestePF	0,04	0,3	effet +

molaire	amplitude	pente	effet
SiO_2	0,03	0,2	ordre de l'incertitude
B_2O_3	0,02	0,2	ordre de l'incertitude
Na_2O	-0,02	-0,3	ordre de l'incertitude
Al_2O_3	-0,04	-0,9	effet -
CaO	0,03	2,0	effet +
ZnO	-0,04	-2,9	effet -
NiO+CoO	0,01	1,8	ordre de l'incertitude
Fe_2O_3	-0,03	-0,9	ordre de l'incertitude
MoO_3	-0,03	-2,7	ordre de l'incertitude
ZrO_2	0,03	2,5	effet +
RestePF	0,00	0,0	ordre de l'incertitude

III.5.6 Le phosphore

Les évolutions des concentrations de P (dosage par ICP-AES) en fonction du temps sont indiquées sur la Figure 74 (le P n'a pas été dosé avant le 49ème jour d'altération). Les concentrations de phosphore en solution sont inférieures à 5 mg.L^{-1}. Elles varient légèrement dans l'ensemble au cours de l'altération avec cependant des différences selon les verres.



verre	Rapport NL(P)/NL(B) à 553 jours
1	4
2	12
3	21
4	3
5	9
6	52
7	21
8	21
10	7
11	10
12	31
13	9
15	7
16	6
17	8
18	0
19	5
20	49
21	9
22	12
23	17
24	12
25	7
26	41
27	5
28	42
29	29
Verre 30	8
Verre 31	13
Verre 32	7

Figure 74 : Evolution des [P] en fonction du temps et rapport NL(P)/NL(B) à 553 jours pour les 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7

Comme le montre la Figure 75, la tendance est que les concentrations de P en solution augmentent avec le pH et inversement comme c'est le cas pour les concentrations de Si (Figure 70). Le P et le pH sont donc liés et il s'avère que les concentrations en P sont nettement influencées par le pH puisque les variations de pH (Figure 49) correspondent dans l'ensemble aux variations des concentrations en P (Figure 74). Compte tenu de l'influence des carbonates sur les variations de pH, notamment au début des essais, les concentrations en phosphore en solution peuvent être impactées par la solubilité du CO_2 dans le milieu.

Généralement, le phosphore précipite avec du calcium et des terres rares lors de l'altération. Bien que les verres du plan aient une teneur constante en P, le comportement du P est différent d'un verre à l'autre (Figure 76) :

- le phosphore peut être libéré en solution de manière proportionnelle au B (cas des verres 19, 20 et 29) ;
- le phosphore peut être libéré en solution de manière proportionnelle au B puis être retenu d'avantage dans la pellicule d'altération (cas des verres 3, 6, 7, 23, 26 et 28) ;
- Le phosphore peut être de plus en plus retenu dans la pellicule d'altération avant d'être libéré de manière proportionnelle au B (cas des verres 5, 12, 13, 24, 30, 31 et 32) ;

- Le phosphore peut être de plus en plus retenu dans la pellicule d'altération avant d'atteindre une concentration de saturation en solution (cas des verres 1, 2, 4, 8, 10, 11, 15, 16, 17, 18, 21 et 27) ;

- Le phosphore peut être de plus en plus retenu dans la pellicule d'altération (cas des verres 22 et 25).

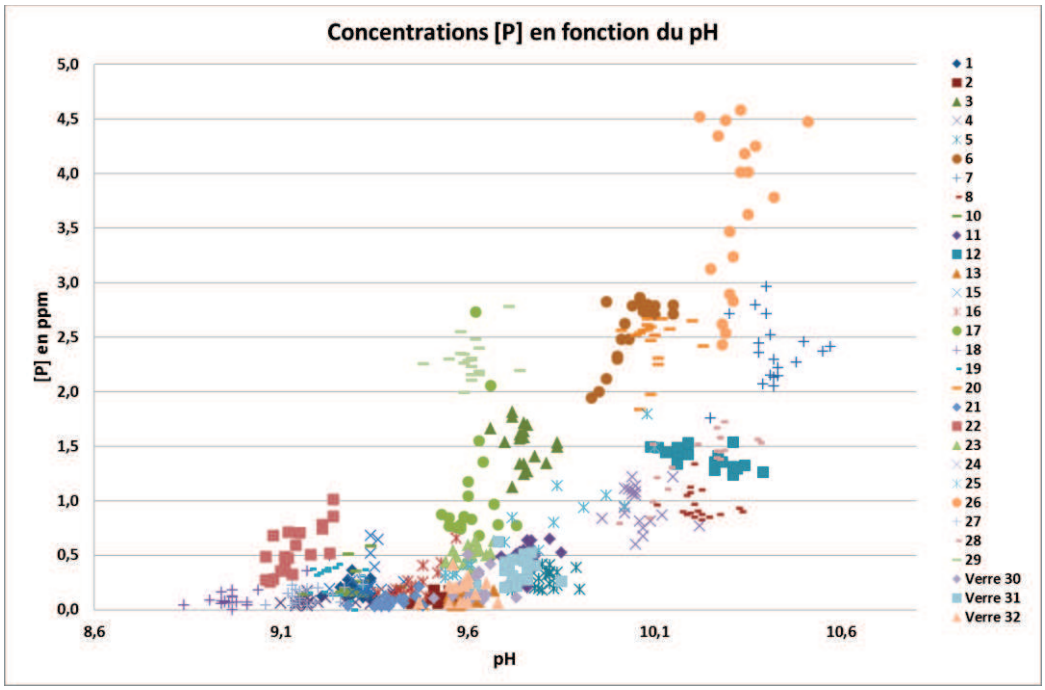


Figure 75 : Concentrations en P en fonction du pH pour chaque prélèvement des 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7

Il apparaît donc que selon la composition du verre, le P peut être retenu dans le gel d'altération dans une proportion associée à la composition du gel (cas où le P est libéré de manière proportionnelle au B). Il peut précipiter dans des phases secondaires probablement avec Ca et/ou des terres rares ce qui a tendance à faire diminuer le pH ou bien il peut recondenser dans le gel d'altération. C'est le cas où P est de plus en plus retenu dans la pellicule d'altération.

Etant donné que les profils sur le P sont différents, il est moins pertinent d'étudier les rapports NL(P)/NL(B) à 553 jours contrairement aux autres éléments. Cependant, il est à noter qu'ils varient entre 0 et 52%. Même si la rétention du P dans la pellicule d'altération est très élevée pour la plupart des verres, au moins 15% (en masse) du P est libéré en solution à 553 jours pour les verres 3, 6, 7, 8, 12, 20, 23, 26, 28 et 29.

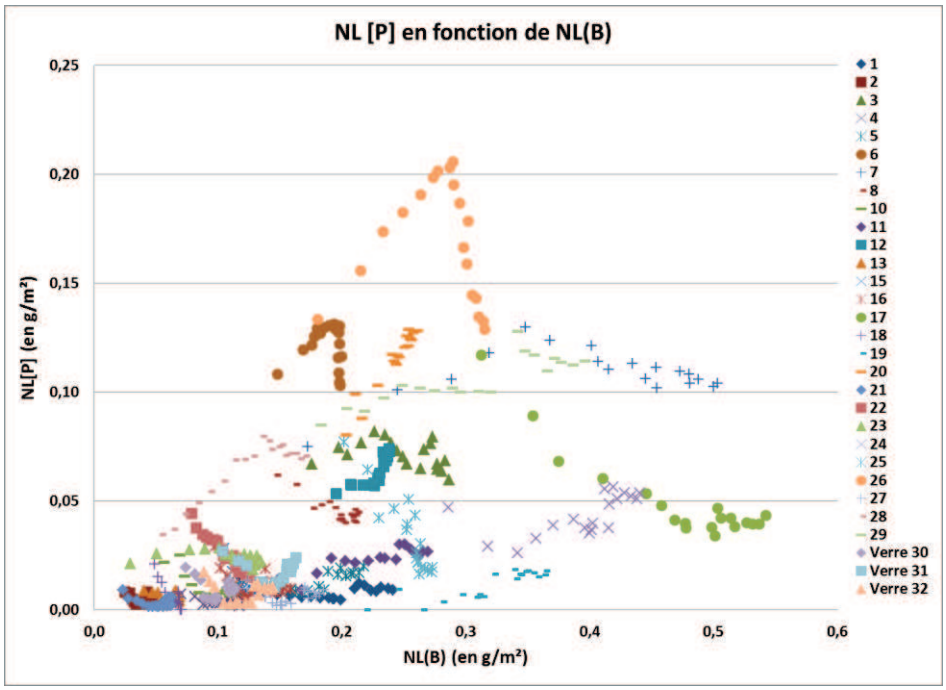


Figure 76 : Evolution des NL(P) en fonction des NL(B) pour les 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7

III.5.7 L'aluminium

Les évolutions des concentrations [Al] (dosage par ICP-AES) en fonction du temps sont présentées dans la Figure 77. Seules les données de la dernière campagne d'analyse au laboratoire LCLT sont exposées car les résultats précédents sont interférés avec le Mo et le Co. Pour l'ensemble des essais, les concentrations en aluminium restent inférieures à 0,45 $mg.L^{-1}$. Il est à noter que les verres contenant le plus d'Al correspondent aux expériences avec le plus d'Al en solution.

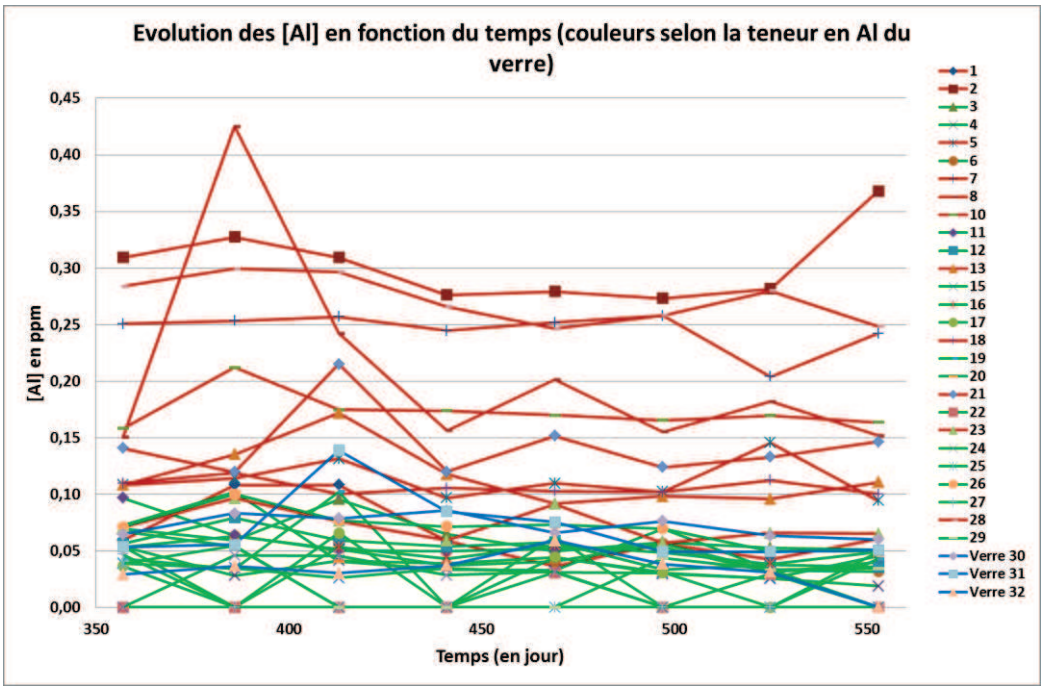


Figure 77 : Evolution des concentrations Al] en fonction du temps pour les 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7 (Les verres en rouge ont les teneurs en Al les plus élevées, en vert les plus faibles et en bleu les intermédiaires.)

III.5.8 Le chrome

La Figure 78 montre les évolutions des concentrations de chrome en solution (dosage par ICP-AES) en fonction du temps (le Cr n'a pas été dosé avant le 49ème jour d'altération). Mis à part le verre 30 qui contient 0,53%$_{massique}$ de Cr, l'ensemble des verres possèdent 0,11%$_{massique}$ de Cr. Les verres qui se détachent du lot sont les verres 8, 17 et 30 car ils libèrent le plus de Cr en solution. Les NL(Cr) sont tracées en fonction des NL(B) sur la Figure 79. Il faut noter que les NL(Cr) ont un comportement linéaire vis-à-vis des NL(B) dans l'ensemble (pente positive) et que les rapports NL(Cr)/NL(B) à 553 jours sont compris entre 0 et 42%. Contrairement au Ca (Figure 73), le Cr est libéré de manière proportionnelle au B depuis le début de l'altération puisque les droites NL(Cr)=f(NL(B)) passent par l'origine. La rétention du Cr est totale pour la plupart des verres mais ce n'est pas le cas des verres 1, 3, 8, 17, 23, 24 et 30 qui libèrent en solution au moins 10% (en masse) du Cr présent dans le verre.

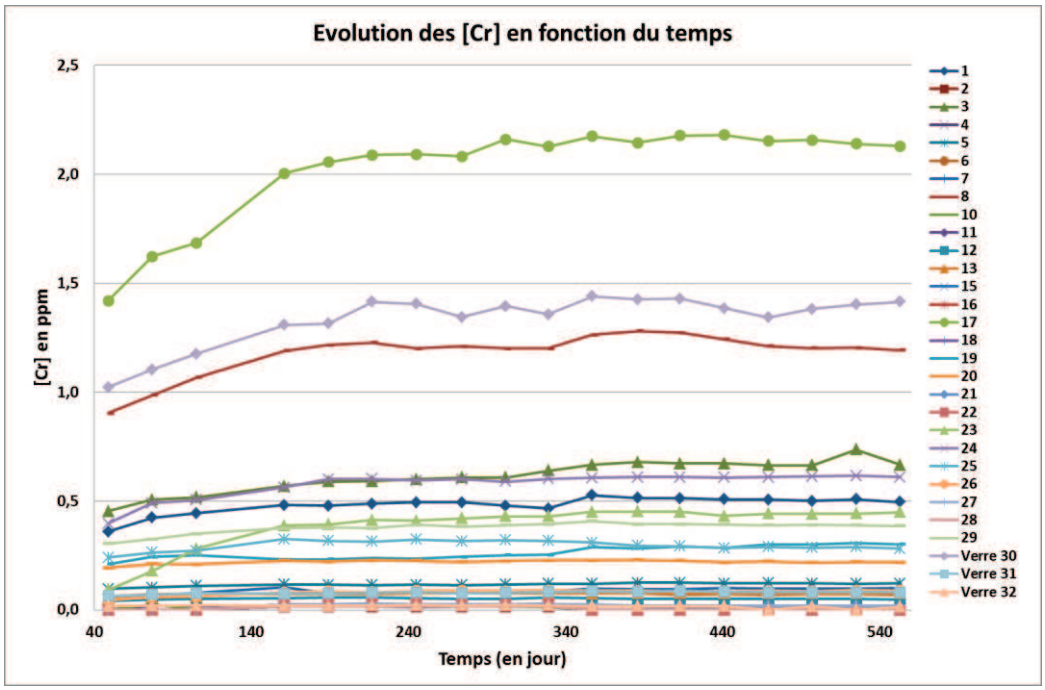
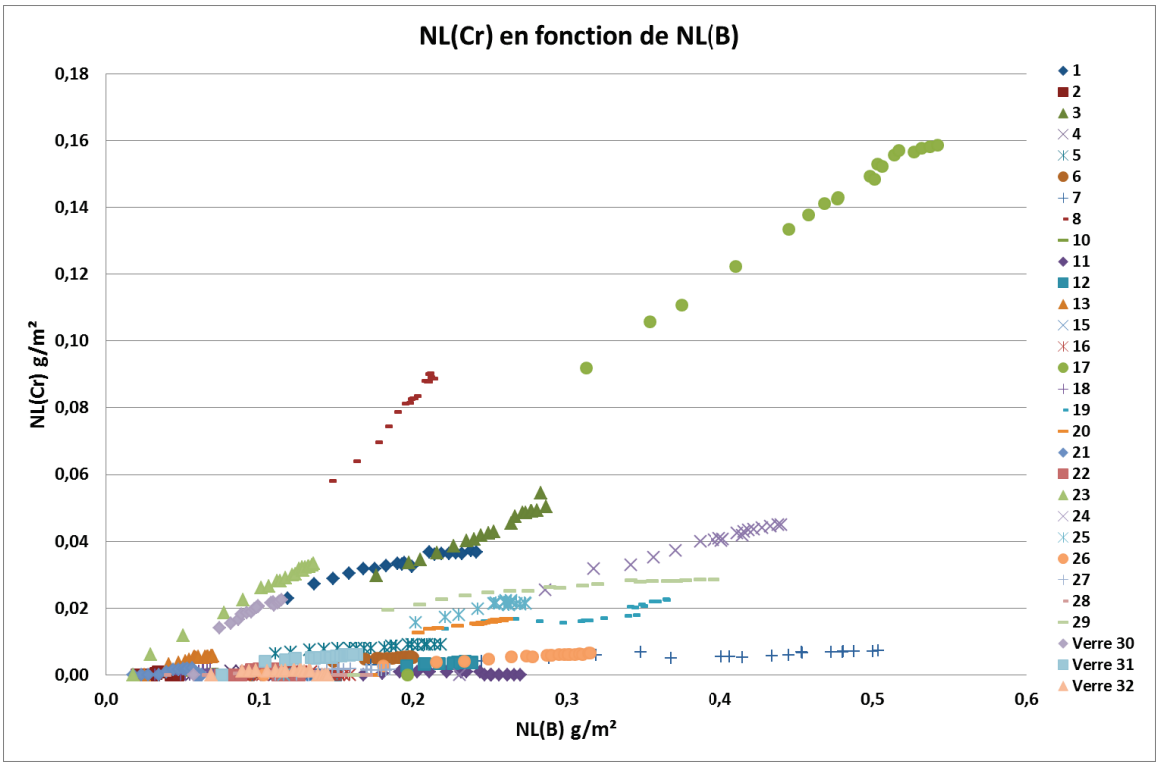


Figure 78 : Evolution des [Cr] en fonction du temps pour les 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7



verre	Rapport NL(Cr)/NL(B) à 553 jours
1	15
2	0
3	18
4	0
5	4
6	3
7	1
8	42
10	0
11	0
12	2
13	8
15	0
16	0
17	29
18	0
19	6
20	6
21	0
22	0
23	25
24	10
25	8
26	2
27	1
28	0
29	7
Verre 30	20
Verre 31	4
Verre 32	0

Figure 79 : Evolution des NL(Cr) en fonction des NL(B) et rapport NL(Cr)/NL(B) à 553 jours en pourcentage pour les 30 expériences d'altération en eau pure du plan R7T7

Un traitement statistique par régression linéaire a été réalisé à partir des rapports NL(Cr)/NL(B) à 553 jours et des compositions massiques et molaires. Les résultats présents dans le Tableau 32 indiquent

que les tendances statistiques autour de la composition moyenne (effet jugé significatif si l'amplitude est supérieure à 8) sont une augmentation du rapport en question lorsque la teneur en Na_2O augmente et si celles en Fe_2O_3 et RestePF diminuent. Il semble que le rapport NL(Cr)/NL(B) à 553 jours augmente aussi si les taux en B_2O_3, Al_2O_3, ZrO_2 augmentent ou si les teneurs en SiO_2 et ZnO diminuent dans le verre. Ces observations sont significatives en massique ou en molaire mais pas pour les deux en tenant compte des incertitudes de prédiction.

Tableau 32 : Effets de composition sur les rapports NL(Cr)/NL(B) à 553 jours autour de la moyenne des compositions des 27 verres de construction. Modèle en massique à gauche et en molaire à droite

massique	amplitude	pente	effet
SiO_2	-2	-18	ordre de l'incertitude
B_2O_3	1	17	ordre de l'incertitude
Na_2O	8	167	effet +
Al_2O_3	3	88	ordre de l'incertitude
CaO	1	75	ordre de l'incertitude
ZnO	0	-6	ordre de l'incertitude
NiO+CoO	-1	-58	ordre de l'incertitude
Fe_2O_3	-11	-232	effet -
MoO_3	-1	-38	ordre de l'incertitude
ZrO_2	5	194	ordre de l'incertitude
RestePF	-40	-334	effet -

molaire	amplitude	pente	effet
SiO_2	-9	-70	effet -
B_2O_3	8	94	effet +
Na_2O	10	124	effet +
Al_2O_3	8	199	effet +
CaO	4	226	ordre de l'incertitude
ZnO	-11	-876	effet --
NiO+CoO	-2	-291	ordre de l'incertitude
Fe_2O_3	-26	-800	effet --
MoO_3	7	688	ordre de l'incertitude
ZrO_2	16	1230	effet ++
RestePF	-21	-459	effet --

Le fait que la rétention du chrome soit proportionnellement dépendante de la quantité de verre altéré suggère que celui-ci participe à la formation d'une phase (phase secondaire ou partie du gel) en parallèle avec un ou plusieurs éléments non mobiles libérés au prorata de l'altération du verre. Ce ou ces éléments pourraient être le Fe et/ou des éléments du reste PF d'après l'analyse statistique ci-dessus.

III.5.9 Les autres éléments

Les éléments Mg, Ni, Co, Zn, Fe et Nd sont retenus en quasi-totalité dans la pellicule d'altération puisque les concentrations en solution sont respectivement inférieures à $5\ 10^{-2}$ $mg.L^{-1}$, $2\ 10^{-2}$ $mg.L^{-1}$, 10^{-2} $mg.L^{-1}$, $5\ 10^{-2}$ $mg.L^{-1}$, $3\ 10^{-2}$ $mg.L^{-1}$ et $5\ 10^{-2}$ $mg.L^{-1}$. Il est à noter que par analyse ICP-AES, Co interfère avec le Mo lors de la deuxième campagne d'analyse (à cause du choix des longueurs d'onde pour chaque élément).

En ce qui concerne le K, les concentrations restent inférieures à 5 $mg.L^{-1}$ mais ces résultats ne sont pas exploitables car du K est probablement introduit dans le milieu par l'électrode pH.

III.5.10 Bilan sur le comportement des éléments analysés autres que le bore

Les analyses des solutions permettent d'étudier les évolutions des concentrations et de déterminer si les éléments sont libérés en solution de manière congruente au B ou s'ils sont retenus au sein de la pellicule d'altération (gel ou phases secondaires) et dans quelles proportions.

En ce qui concerne les éléments mobiles du verre, le **sodium** est libéré en solution de manière quasi-congruente au bore lors de l'altération et une partie du sodium est retenue dans la pellicule d'altération à une teneur maximale de 20% massique pour certains verres. Le **lithium** est également un élément très mobile et il s'avère que les verres qui contiennent le moins de sodium libèrent le lithium en solution de manière plus importante que le bore. Cela est très probablement dû à une interdiffusion préférentielle du lithium aux premiers instants pour les verres peu chargés en sodium. Un traitement statistique sur les rapports NL(Li)/NL(B) à 553 jours indique que la tendance est d'avoir un coefficient de diffusion du lithium plus élevé pour les verres contenant moins de Na_2O, plus de SiO_2, plus de restePF et surtout plus de Al_2O_3 et CaO. Concernant le **molybdène**, la plupart des verres le libèrent de manière presque congruente au bore avec une légère tendance à sa rétention. Cependant, le molybdène est retenu à plus de 20% voire plus de 50% pour d'autres verres. Le traitement statistique réalisé sur les rapports NL(Mo)/NL(B) à 553 jours donne les tendances d'une augmentation du rapport pour les verres qui possèdent plus de SiO_2 et restePF et surtout plus de CaO, NiO+CoO et ZrO_2 et surtout moins de Al_2O_3.

Pour ce qui est du **silicium**, les concentrations en solution augmentent avec le pH et les pourcentages massiques libérés en solution sont compris entre 4 et 19. Le traitement statistique sur les rapports NL(Si)/NL(B) à 553 jours indiquent une tendance à l'augmentation de ce rapport si le verre contient plus de SiO_2 et moins de B_2O_3 et NiO+CoO.

Les évolutions des NL(**Ca**) sont dans l'ensemble linéaires par rapports aux NL(B) et la rétention du calcium est d'au moins 90% sur l'ensemble du plan. Le traitement statistique développé pour les pentes des courbes NL(Ca)=f(NL(B)) ne révèle pas de tendances très significatives mais il semble que cette pente augmente si le verre contient plus de ZrO_2.

En ce qui concerne le **phosphore**, les évolutions des concentrations en solution sont fortement liées au pH de la solution et plus ce dernier est élevé, plus la concentration en phosphore est élevée. Le phosphore peut précipiter dans des phases avec du calcium ou des terres rares lors de l'altération et il peut également s'intégrer au gel dans des proportions qui dépendent de la composition du verre. Les taux de rétention varient beaucoup d'un verre à l'autre (entre 50 et 100%).

Les évolutions des NL(**Cr**) sont linéaires par rapport aux NL(B) pour la plupart des verres et la rétention du chrome est comprise entre 60 et 100%. Le traitement statistique effectué donne comme tendance une augmentation du rapport NL(Cr)/NL(B) pour les verres qui possèdent plus de Na_2O et moins de Fe_2O_3 et RestePF.

Enfin les éléments **Mg, Ni, Co, Zn, Fe et Nd** sont retenus en quasi-totalité dans la pellicule d'altération et l'**aluminium** est fortement retenu avec moins de 0,45 $mg.L^{-1}$ en solution systématiquement. Les concentrations en aluminium les plus grandes sont obervées pour les verres contenant globalement le plus de Al_2O_3).

III.6 Résultats des caractérisations du solide

Après avoir étudié les solutions d'altération pour analyser les quantités d'éléments qui sont passées en solution, cette partie présente quelques caractérisations des verres. Ils ont été réalisés pour connaître leur état de surface et le profil des pellicules d'altération. Ainsi, des images MET des pellicules d'altération ont été prises sur les monolithes de verre et pour la poudre de verre d'une expérience, des profils en composition de surface de monolithes ont été obtenus en TOF-SIMS et des images MEB des surfaces de grains de verre ont été acquises.

III.6.1 Les résultats des caractérisations par MET

Lors des prélèvements à 329 jours d'altération sur les expériences du plan d'expérience eau pure, des quarts de pastille enfouis dans la poudre de verre ont été sortis. Ils ont été rincés légèrement à l'eau pure et les faces ont été repérées en fonction du positionnement vers le fond de la poudre ou vers la solution d'altération. Parmi ces quarts de pastille, il a été choisi de réaliser des lames FIB et des observations MET sur la face vers le fond de la poudre pour quatre échantillons altérés en eau pure pseudo-renouvelée :

- le verre 7 qui correspond au verre avec la plus grande vitesse vers 300 jours (5,1 10^{-4} $g.m^{-2}.j^{-1}$ sur 6 points entre 189 et 329 jours) ;
- le verre 17 qui a une grande vitesse d'altération (3,1 10^{-4} $g.m^{-2}.j^{-1}$ sur 6 points entre 189 et 329 jours) et la plus grande valeur d'épaisseur équivalente calculée (185 nm) à partir des concentrations en B en solution à 329 jours ;
- le verre 25 qui a la plus faible vitesse d'altération vers 300 jours (pour information : selon le calcul qui ne prenait pas en compte les pertes de B par prélèvement à l'époque du choix du verre 25, il aurait plutôt fallu prendre le verre 18) ;
- le verre 30 qui est le verre de référence.

Les images MET des échantillons 7, 17, 25 et 30 sont présentées respectivement sur la Figure 80, la Figure 81 et en Annexe 9. Il apparaît sur les images une zone propre au verre sain, une zone associée au gel d'altération avec parfois des parties aux contrastes différents dans cette zone (cf Annexe 9), la présence d'une couche de phases secondaires et les couches de métallisation et de protection au platine. Il faut noter que l'interface verre sain/gel est irrégulière. Elle présente une « rugosité » de l'ordre de 200 nm pour les verres 7 et 17 et d'une centaine de nm pour les verres 25 et 30 pour lesquels l'estimation est plus difficile. Malgré cette interface irrégulière, il est possible d'estimer les épaisseurs observées. Le Tableau 33 regroupe ces résultats.

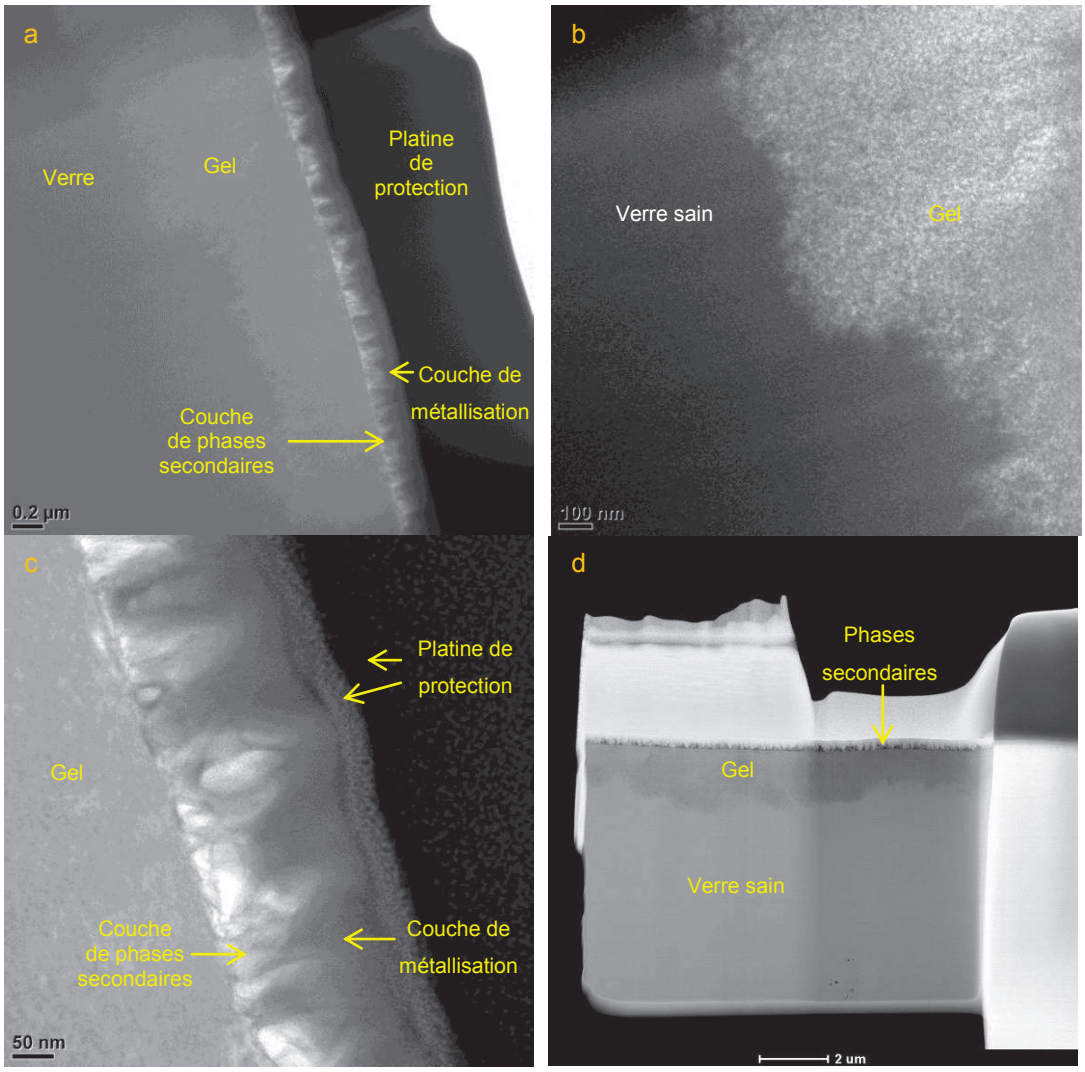


Figure 80 : Images MET champ clair (a, b et c) et fond noir annulaire à grand angle (d) pour le verre 7 du plan d'expérience altéré en eau pure (face côté fond du réacteur)

Tableau 33 : Epaisseurs de la pellicule d'altération calculées via les images MET ou les NL(B) à 329 jours

	Epaisseur Phases secondaires	Epaisseur Gel d'altération	Epaisseur équivalente calculée via les NL(B) à 329 jours
7	~10 nm → ~140 nm	~500 nm → ~1,2 µm	164 nm
17	~5 nm → ~130 nm	~650 nm → ~1,5 µm	185 nm
25	Quelques nm → ~ 50 nm	max ~ 220 nm	96 nm
Verre 30	0 nm	max ~ 160 nm	36 nm

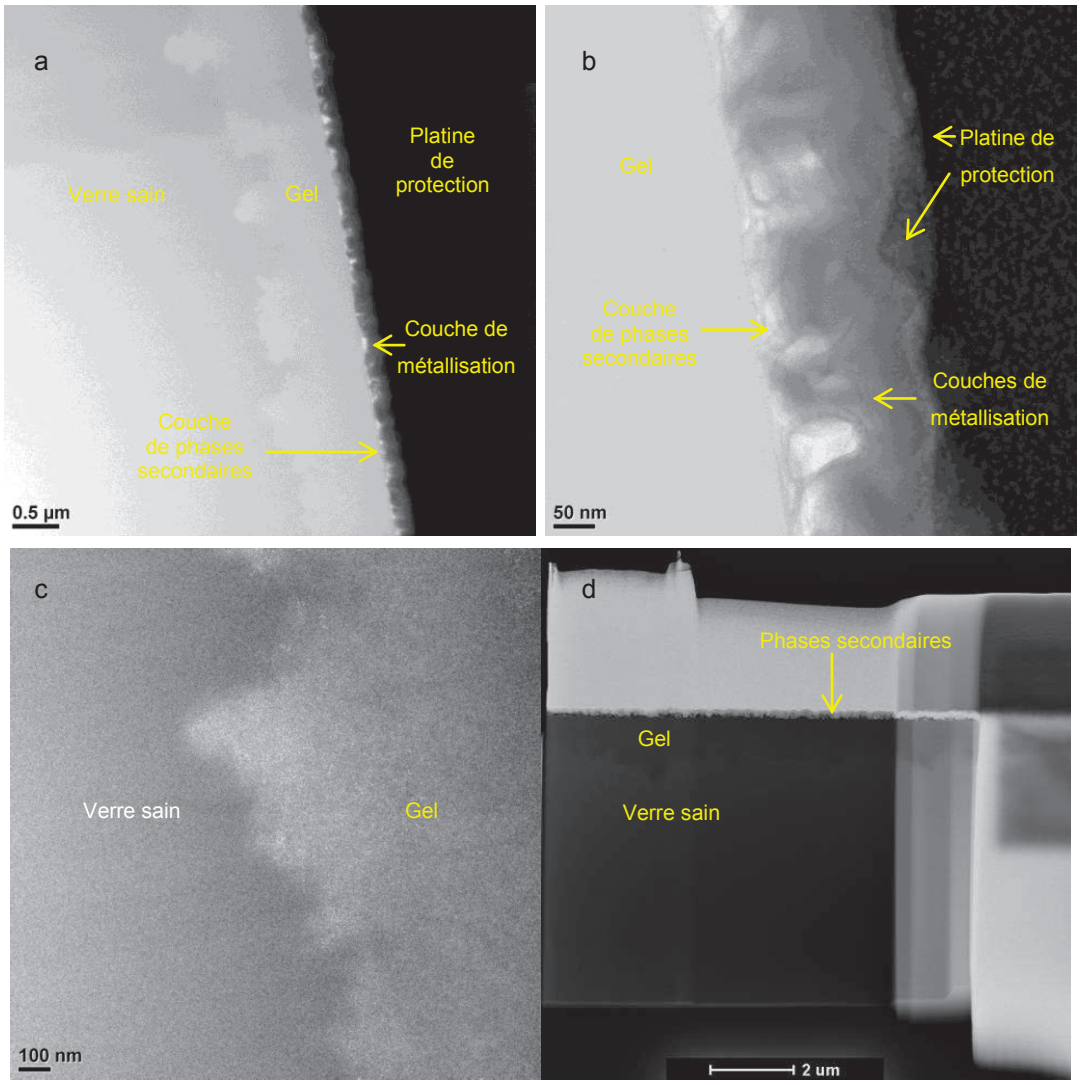


Figure 81 : Images MET champ clair (a, b et c) et fond noir annulaire à grand angle (d) pour le verre 17 du plan d'expérience altéré en eau pure (face côté fond du réacteur)

Les épaisseurs mesurées via les images MET sur les monolithes de verre sont de l'ordre de 3 à 8 fois plus élevées que celles estimées via les pertes de bore en solution pour les verres 7 et 17. Les observations vont dans le même sens pour les verres 25 et 30 même si les écarts sont moins nets et plus difficiles à estimer étant donné les faibles épaisseurs et les interfaces irrégulières. Les différences qui atteignent presque un ordre de grandeur sur les verres 7 et 17 sont à éclaircir car si l'épaisseur réelle de la pellicule d'altération est bien plus grande que ce que les pertes de B laissent penser, le verre est altéré en une plus grande quantité et une partie du B est retenue dans la pellicule.

Pour étudier cette différence d'altération, des images MEB ont été acquises sur des sections polies de grains de verre (cf III.6.3) et des analyses MET ont été réalisées sur des lames minces de grains de verre issus de l'expérience 17 en eau statique (cf Annexe 5) qui ont été enrobés dans de la résine LR White venue remplacer la solution d'altération. La Figure 82 montre deux images MET de grains du verre 17 altéré en conditions statiques dont les résultats sont similaires aux expériences en eau pure pseudo-renouvelée. L'échantillon présente des sortes de « dents » (environ 200*600 nm²) qui

correspondent à un grain de verre (granulométrie 40-63 µm) qui a éclaté lors de la préparation de la lame mince. Les zones de verre sain, gel d'altération et phases secondaires se retrouvent et les épaisseurs estimées sont d'environ 80 nm pour le gel et 70 nm pour les phases secondaires.

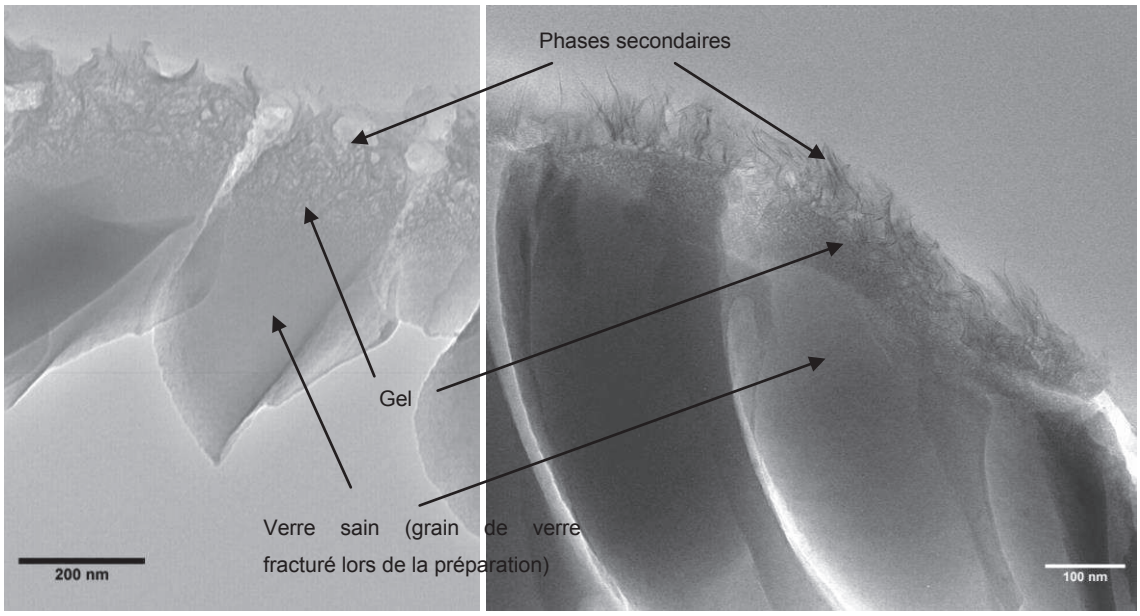


Figure 82 : Images MET de grains du verre 17 altéré 19 mois en eau statique

Ces analyses MET montrent qu'il y a bien une différence significative entre les épaisseurs de la pellicule d'altération du monolithe et de la poudre du verre 17. De plus, l'épaisseur mesurée sur les images MET des grains du verre 17 (gel vers 80 nm et phases secondaires vers 70 nm) est plus proche de l'ordre de grandeur de l'épaisseur calculée via les pertes de B en solution (environ 185 nm à 329 jours et 200 à 553 jours) que ne l'est l'épaisseur mesurée sur les images MET du monolithe du verre 17 (0,6 à 1,5 µm à 329 jours). L'explication de la différence monolithe/grain de verre n'est pas connue mais il est possible qu'elle soit une conséquence de la différence de traitement thermique entre le monolithe qui est recuit et la poudre de verre qui est issu du broyage du verre coulé sur plaque.

Les caractérisations MET montrent que l'interface verre sain/gel des monolithes de verre altéré est irrégulière et que l'épaisseur de la pellicule d'altération est plus élevée pour les monolithes que pour les grains de verre. La surface proposée par les monolithes étant négligeable devant celle des grains de verre, il est normal que l'épaisseur calculée via les pertes de B en solution soit de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la pellicule des grains de verre.

III.6.2 Les résultats des analyses TOF-SIMS

Des profils TOF-SIMS ont été réalisés sur les mêmes faces des mêmes monolithes de verre qui ont été analysés au MET. Afin de corriger des effets de matrices et des pertes d'intensité de la source d'analyse, les données TOF-SIMS sont renormées sur la zone verre sain/gel par rapport à l'élément Zr qui est considéré comme étant constant dans ces zones. De plus, les profils sont renormés par rapport à la valeur dans le verre sain afin que l'intensité associée au verre sain soit à 100. De cette manière, des effets parasites sont corrigés et les profils indiquent la proportion de l'élément étudié par rapport au verre sain. Il faut signaler que l'analyse TOF-SIMS se fait sur une surface de 80*80 µm² (abrasion sur 300*300 µm²) et ne reflète donc pas l'intégralité de la surface du verre si la pellicule d'altération est inhomogène. Pour avoir une idée sur la reproductibilité d'un profil d'une même surface, un deuxième profil est réalisé sur le verre 7. La Figure 83 montre les profils de Zr et B pour les différents verres selon le traitement des données présenté précédemment. Les verres n'ont pas la même épaisseur de phases secondaires selon les profils associés à Zr. L'interface entre deux zones correspond à une zone de mélange si l'interface est irrégulière. Cela se traduit sur les profils TOF-SIMS par des interfaces qui s'étalent sur plusieurs nm d'épaisseur. Pour déterminer l'ordre de grandeur de l'épaisseur de l'interface, la valeur en nm est prise à la profondeur associée à l'intensité moyenne de la chute d'intensité.

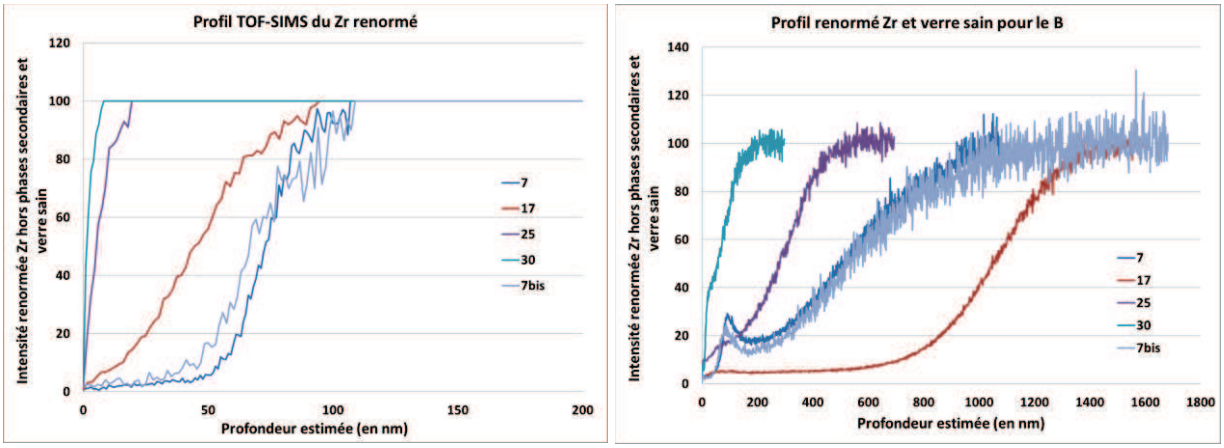


Figure 83 : Profils TOF-SIMS renormé Zr hors phases secondaires et renormé verre sain du Zr (à gauche) et du B (à droite) pour les verres 7, 17, 25 et 30 (face côté fond du réacteur)

Les deux profils sur le verre 7 sont similaires et montrent que les observations sont probablement représentatives de l'ensemble de la face de l'échantillon étudié. En particulier, il est à noter la présence d'un pic de B à 90 nm sur le profil TOF-SIMS du verre 7 (Figure 83). Cette rétention de B peut être expliquée par la précipitation de phases de type borate à la surface du verre altéré [46]. Le verre 7 a le pH le plus élevé vers 10,5. La précipitation de borate est donc la plus plausible puisque les précipitations de borates sont favorisées à pH élevé. Il est difficile de savoir quelle quantité de B est retenue dans cette phase à partir de ce profil TOF-SIMS puisque la matrice de l'échantillon analysée au niveau du pic de B n'est pas la même que celle analysée pour le verre sain. Cependant,

même si les éléments n'ont pas le même rendement d'ionisation, lorsque les intensités associées à l'ensemble des éléments principaux qui sont dans les phases secondaires sont comparées à celle du pic de B, il s'avère que le pic de B est très faible. En termes d'intensités détectées, l'intensité du pic de B représente 40% de celle du B dans le verre sain là où les intensités de Si, Mg, Ni et Co représentent respectivement 220, 1110, 1600 et 1900% des intensités de ces éléments dans le verre sain. Ainsi, il a été fait l'hypothèse que la rétention de B est négligeable vis-à-vis des quantités de B passées en solution pour le verre 7. Il faut noter que cette hypothèse n'a pas pu être précisément vérifiée. En outre, un profil TOF-SIMS du verre présentant le deuxième pH le plus élevé n'a pas pu être réalisé pour savoir s'il présente également un pic de B à l'interface gel/phases secondaires.

La Figure 84 montre les profils TOF-SIMS de quelques éléments pour les verres 7, 17, 25 et 30 pour lesquels les intensités sont renormées hors phases secondaires par le Zr et sont renormées par rapport au verre sain. Il n'est pas possible de calculer un coefficient de diffusion à travers la pellicule d'altération étant donné que les interfaces sont irrégulières (cf III.6.1). Cependant, les épaisseurs de chaque couche peuvent être estimées en prenant la profondeur associée à l'intensité moyenne de la chute d'intensité due à l'interface. Le Tableau 34 regroupe les épaisseurs calculées et indique les valeurs déterminées via les images MET et les pertes de B en solution.

Tableau 34 : Epaisseurs de la pellicule d'altération calculées via les images MET, les NL(B) à 329 jours et les profils TOF-SIMS (en bleu)

	Epaisseur Phases secondaires	**Epaisseur Gel d'altération**	**Epaisseur équivalente calculée via les NL(B) à 329 jours**
7	~10 nm → ~140 nm ~ 75 nm	~500 nm → ~1,2 µm ~ 525 nm	164 nm
17	~5 nm → ~130 nm ~ 50 nm	~650 nm → ~1,5 µm ~ 1 µm	185 nm
25	Quelques nm → ~ 50 nm ~ 15-20 nm	max ~ 220 nm ~ 280 nm	96 nm
Verre 30	0 nm ~ 5 nm	max ~ 160 nm ~ 75 nm	36 nm

Les épaisseurs du gel et des phases secondaires calculées en TOF-SIMS et via les images MET sont similaires. Cela confirme que les monolithes de verres ont réellement des pellicules d'altération plus épaisses que ce que les pertes de B en solution laissent penser.

D'après les profils TOF-SIMS, les éléments des phases secondaires sont principalement Mg, Zn, Ni, Co, Mn et secondairement Si, K, Cs et Fe. Il faut noter que les profils du Zn pour les verres 7 et 17 sont différents des autres principaux éléments des phases secondaires (Mg, Ni, Co et Mn) car le Zn est présent en plus forte quantité sur les premiers nanomètres des profils contrairement aux autres qui s'appauvrissent sur les premiers nanomètres. Cette observation sur le comportement du Zn va dans le sens des différences entre les variables Ni+Co et Zn soulevées par les traitements statistiques sur les NL(B) à 553 jours (cf III.2) et les vitesses entre 357 et 553 jours (cf III.3).

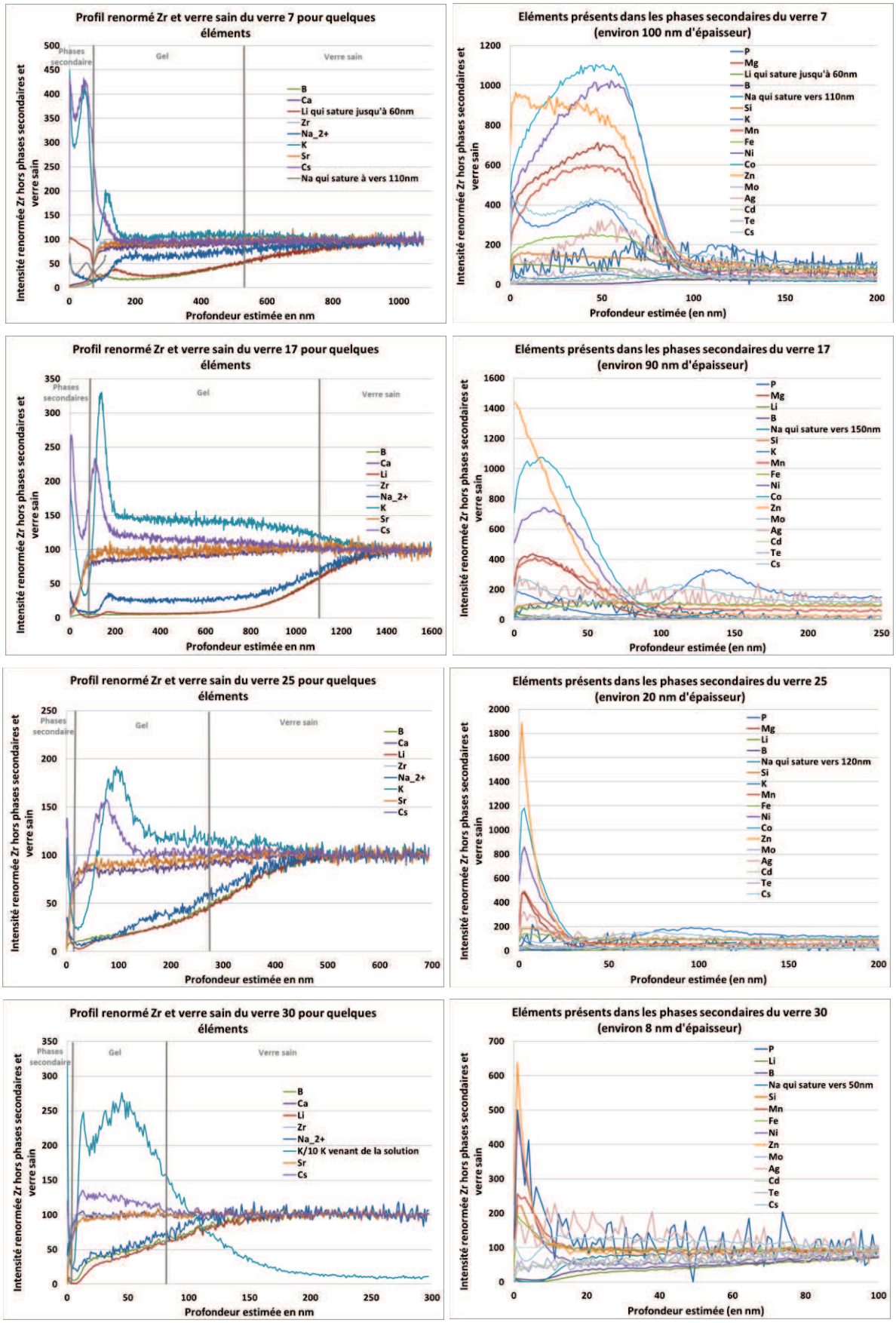


Figure 84 : Profils TOF-SIMS renormé Zr hors phases secondaires et renormé verre sain pour quelques éléments des verres 7, 17, 25 et 30 (face côté fond du réacteur)

En ce qui concerne les alcalins, l'ion Na^+ sature le détecteur vers 50-100 nm de profondeur et le sodium peut donc uniquement être suivi par l'espèce ionique Na_2^+. Le profil de Li^+ est superposable à celui du B dans la pellicule d'altération sauf à l'interface gel/phases secondaires du verre 7 et 17 où Li est partiellement retenu et dans le gel du verre 30 où Li est légèrement moins retenu que B (cela est en accord avec une libération de Li en solution plus élevée que B pour le verre 30 ; cf III.5.2). En outre, une rétention à l'interface gel/phases secondaires de K et parfois Cs apparaît également sur les profils. Les phases secondaires s'appauvrissent en ces deux éléments en allant vers la surface avant de s'enrichir à nouveau sur les derniers nanomètres (même comportement pour Na tant qu'il ne sature pas le détecteur dans le cas du verre 7). L'explication de ces comportements reste indéterminée puisqu'il est difficile d'imaginer la rétention de ces seuls alcalins sans autres éléments. Il est possible que ce soit une trace due à la solution d'altération si l'échantillon a été mal rincé mais dans ce cas il devrait y avoir une trace de l'ensemble des éléments de la solution d'altération. Les différences entre Zn et Ni/Co/Mn/Mg ainsi que ces comportements de K et Cs laissent penser que les phases secondaires sont composées de couches de différentes natures.

Pour le verre 30 qui ne contient pas de K dans sa composition, la Figure 84 montre que le K de la solution (provenant des mesures de pH) s'infiltre dans le gel et dans le verre sain sur une profondeur d'environ 150-200 nm qui correspond à l'épaisseur de la pellicule d'altération. Le potassium interdiffuse donc avec des éléments du verre jusqu'au verre sain.

En ce qui concerne le phosphore (Figure 85), les profils des verres 7 et 17 indiquent la présence d'une phase secondaire avec du P mais il est difficile de déterminer les autres éléments qui la constituent. Ils ne font peut-être pas partie de la phase avec P mais les éléments Te, Mo et Cd sont indiqués sur la Figure 85 car ils ont des pics d'intensité les plus proches du pic de P. La présence de cette phase est en accord avec les observations de la partie III.5.6 montrant une précipitation plus nette de la phase avec P pour le verre 17 (NL(P) qui diminue lorsque NL(B) augmente avant de stagner) que pour le verre 7 (NL(P) qui augmente lorsque NL(B) augmente avant de stagner).

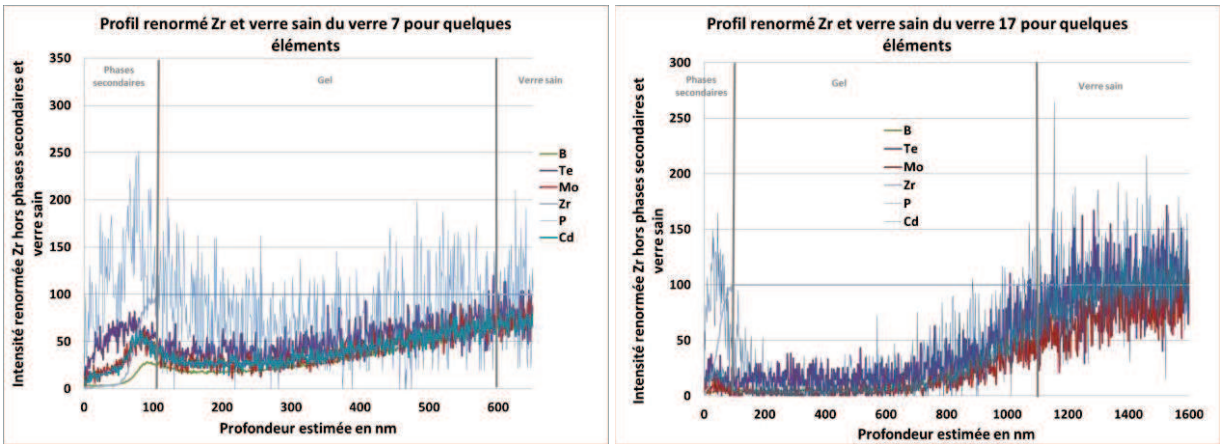


Figure 85 : Profils TOF-SIMS renormé Zr hors phases secondaires et renormé verre sain pour P et quelques éléments des verres 7 et 17 (face côté fond du réacteur)

Les profils TOF-SIMS réalisés sur les mêmes monolithes qui ont servi aux caractérisations MET confirment les épaisseurs mises en évidence par MET pour les monolithes. Les interfaces verre sain/gel étant irrégulières, il n'est pas possible de calculer des coefficients de diffusion via les profils TOF-SIMS. En ce qui concerne les phases secondaires, les éléments qui ressortent principalement sur les profils sont Zn, Mg, Ni, Co et Mn avec un comportement différent pour Zn qui laisse penser qu'il forme une autre phase sans les autres éléments précédents. Les comportements de K et Cs laissent également penser que les phases secondaires sont constituées par un empilement de couches de natures différentes. Le verre 7 qui a le pH le plus élevé présente une légère rétention du B à l'interface gel/phases secondaires. L'hypothèse est la précipitation en très faible quantité d'une phase type borate bien qu'elle n'ait pas pu être précisément quantifiée ni vérifiée sur d'autres verres présentant un pH élevé. Les profils des verres 7 et 17 indiquent la précipitation d'une phase avec du phosphore sans permettre la détermination des autres éléments la constituant. Enfin, le profil du K pour le verre 30 qui n'en contient pas, montre que le potassium de la solution pénètre dans le gel et interdifffuse jusqu'au verre sain.

III.6.3 Les résultats des observations par MEB

Les états de surface de grains de verre d'une partie des expériences du plan en eau pure pseudo-renouvellée sont observés au MEB. Les images sont représentées dans différentes figures (Figure 86, Figure 87, Figure 88, Figure 89, Figure 90 et Figure 91). Elles sont associées aux photographies des poudres de verre dans le réacteur expérimental (Annexe 10 et Annexe 11). Les poudres de verre des expériences du plan présentent (Annexe 10) soit un aspect de prise en masse des grains avec des agglomérats sous formes de plaques (cas des verres 4, 7, 8, 17, 19, 24, 25 et 26), soit un aspect de petits agglomérats sur un fond de poudre non agglomérée (cas des verres 1, 3, 6, 10 ,11, 13 et 23), soit un aspect de poudre non agglomérée (cas des verres 2, 5, 12, 15, 16, 18, 20, 21, 22, 27, 28, 29, 30, 21 et 32).

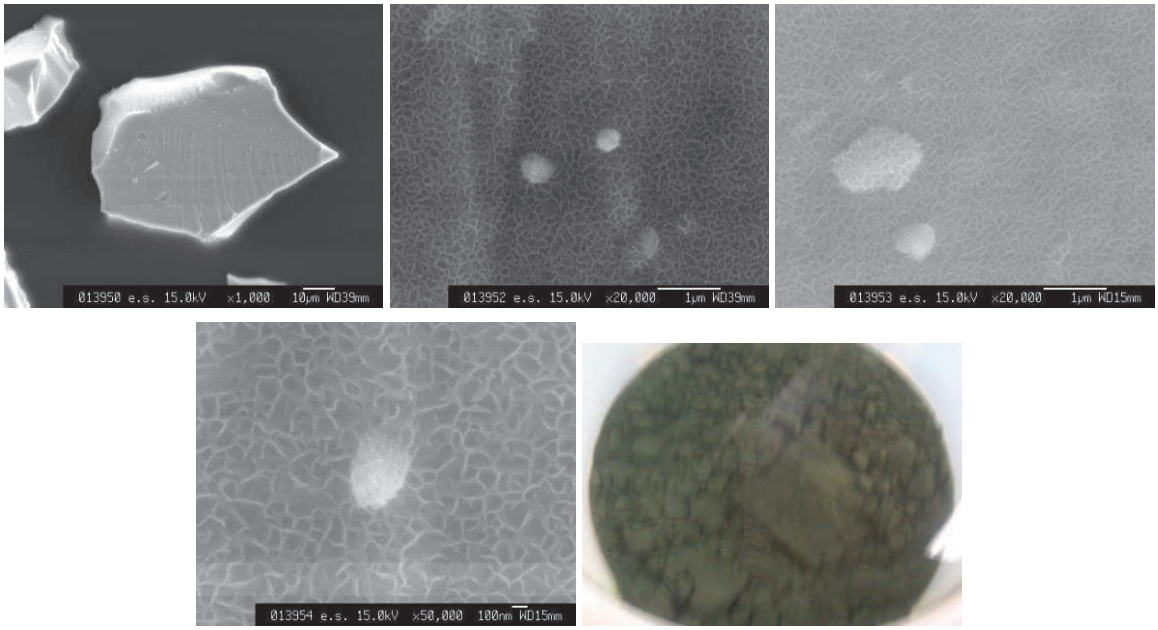


Figure 86 : Images MEB de grains de verre et photographie de l'expérience 7 altéré 16 mois en eau pure pseudo-renouvellée

Les images de la Figure 86 qui représentent les verres dont la poudre prend en masse sous forme de plaques, montrent que la surface des grains de verre est recouverte par des phases de type phyllosilicate. Ces phases, présentes en grande quantité, forment quelques « pelotes » ou bien recouvrent d'autres phases formant des petites boules non caractérisées mais qui sont usuellement associées à des phases contenant des terres rares.

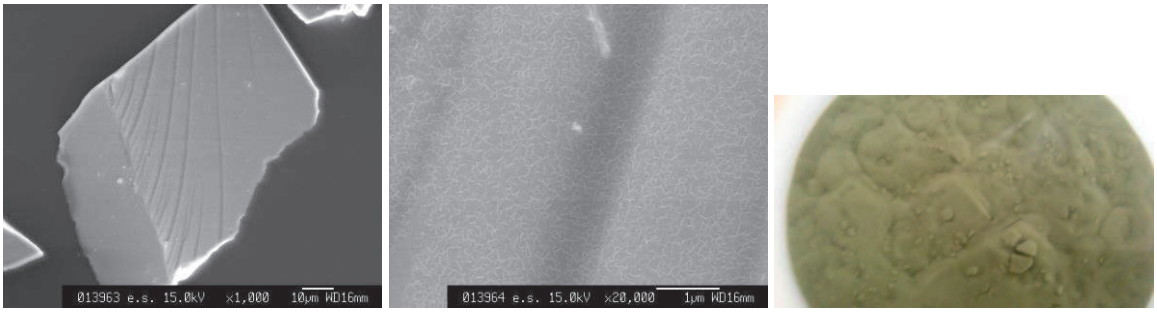


Figure 87 : Images MEB de grains de verre et photographie de l'expérience 10 altéré 16 mois en eau pure pseudo-renouvellée

La Figure 87 regroupe des images de l'expérience 10 qui représente les verres avec de petits agglomérats sur un fond de poudre non agglomérée. Les images MEB indiquent que la surface des grains est recouverte entièrement par une couche de phyllosilicate peu dense.

Enfin, les images MEB des verres représentant le groupe dont la poudre de verre n'est pas agglomérée sont montrées dans les figures qui suivent (Figure 88, Figure 89, Figure 90 et Figure 91).

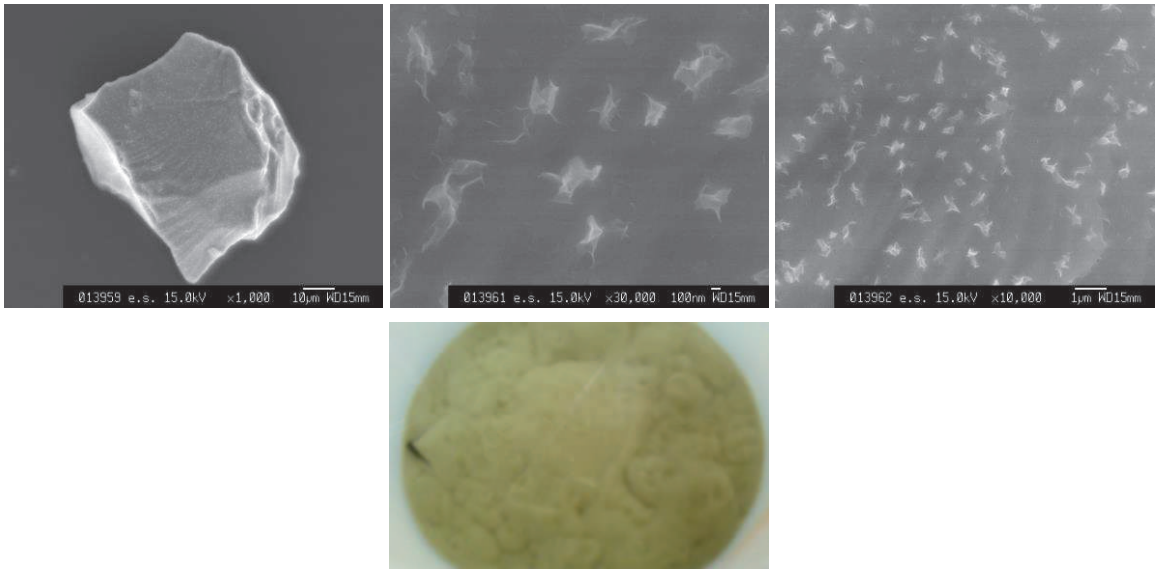


Figure 88 : Images MEB de grains de verre et photographie de l'expérience 15 altéré 16 mois en eau pure pseudo-renouvellée

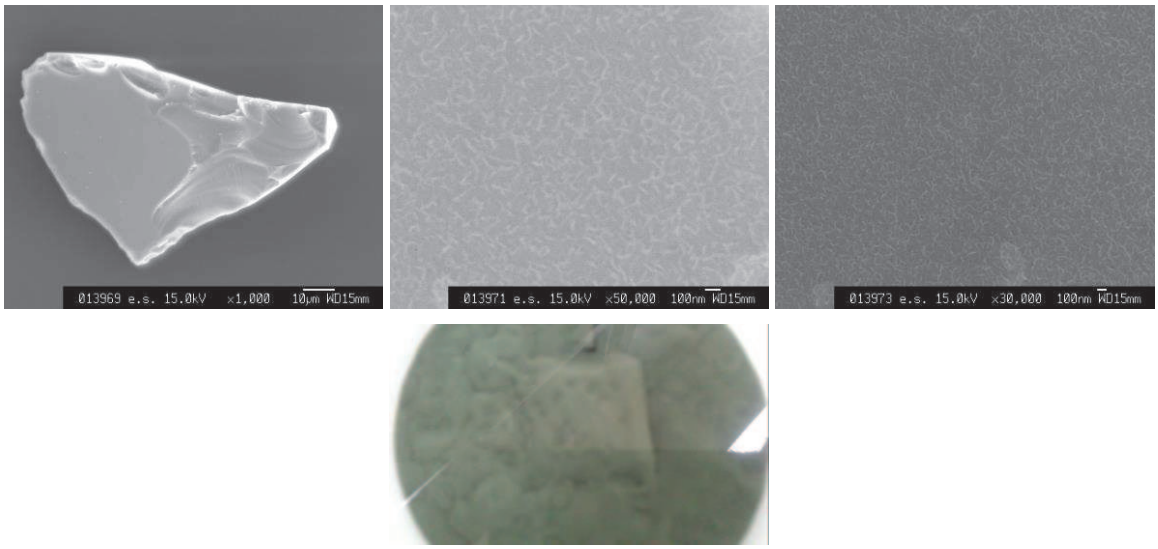


Figure 89 : Images MEB de grains de verre et photographie de l'expérience 18 altéré 16 mois en eau pure pseudo-renouvellée

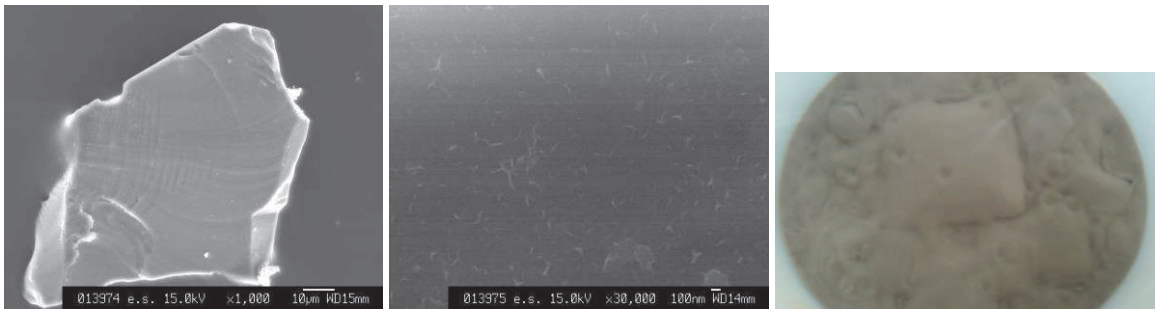


Figure 90 : Images MEB de grains de verre et photographie de l'expérience 20 altéré 16 mois en eau pure pseudo-renouvellée

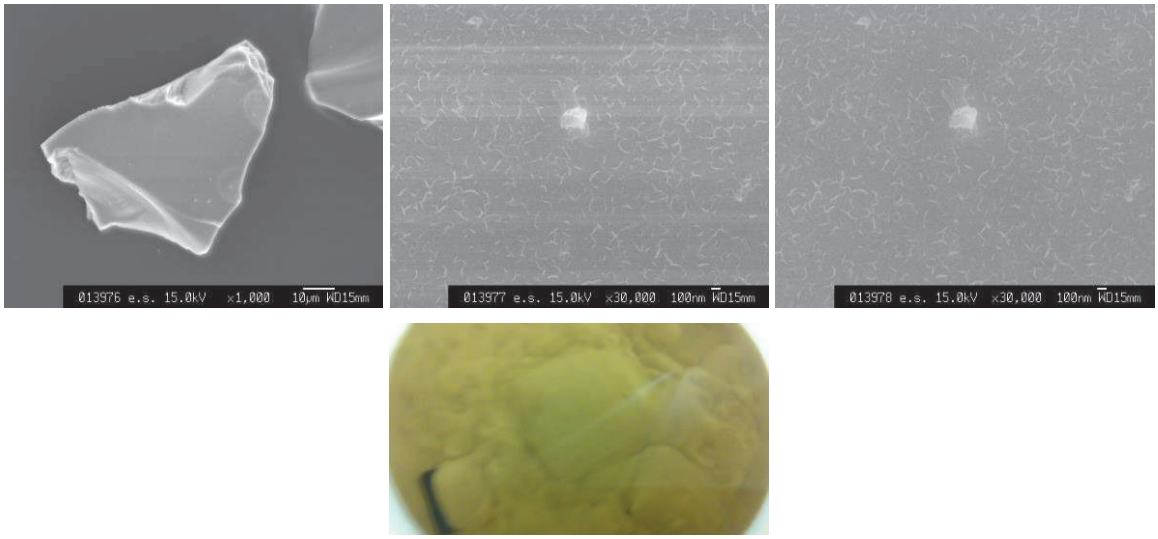


Figure 91 : Images MEB de grains de verre et photographie de l'expérience 30 altéré 16 mois en eau pure pseudo-renouvellée

Ces dernières figures montrent que les surfaces des grains de verre ne sont pas entièrement recouvertes par une couche de phases secondaires. Chacune présente un état différent de l'avancement du recouvrement de la surface par les phyllosilicates.

Les images MEB montrent que l'agglomération des grains de verre est due à la présence de phyllosilicates à la surface de la poudre et qu'une plus grande quantité de phases entraîne une plus grande prise en masse des grains de verre.

Les images MEB qui suivent (Figure 92, Figure 93 et Annexe 12) ont été réalisées sur les sections polies de grains de verre pour vérifier les épaisseurs des pellicules d'altération et les comparer à celles calculées via le MET, le TOF-SIMS et les pertes de B en solution. Les échantillons préparés concernent les verres 7, 17 et 29 avec de la poudre de verre prise au-dessus et au-dessous des expériences. Ceci a été fait afin de voir s'il existe une différence entre les grains près du réservoir de solution et ceux qui sont au fond du réacteur expérimental.

Pour les verres 7 et 29, les épaisseurs de la pellicule d'altération sont difficiles à déterminer à cause de la résine qui se confond avec le gel d'altération. Cependant, les épaisseurs en jeu aussi bien pour les grains du dessus que du dessous sont bien inférieures à l'ordre de 500 nm - 1 µm qui est l'épaisseur mise en évidence sur le monolithe du verre 7 par le MET et le TOF-SIMS. C'est également le cas pour la grande majorité (environ 95-99 %) des grains observés pour le verre 17. Seul un faible pourcentage des grains du verre 17 présente une altération bien plus grande de quelques µm et quelques rares grains sont entièrement fissurés. Les grains fissurés sont probablement des pollutions provenant d'autres expériences via le tamisage, les outils de prélèvement ou encore le polissage. Cependant, la présence de grains bien plus altérés du verre 17 reste inexpliquée mais il peut également s'agir d'une pollution ou bien des grains de la première couche de grains du dessus de la poudre qui pourraient s'altérer d'avantage que les autres à cause de leur position la plus proche du

grand volume de solution. Dans ce dernier cas, les quelques grains fortement altérés observés pour les grains prélevés au-dessous pourraient avoir été prélevés accidentellement ou bien avoir été transférés au-dessous de la poudre lors du prélèvement de monolithes à 1 an. Quoi qu'il en soit, il faut noter que le faible pourcentage de ces grains de verre ne modifie pas de manière significative les quantités d'éléments qui passent en solution.

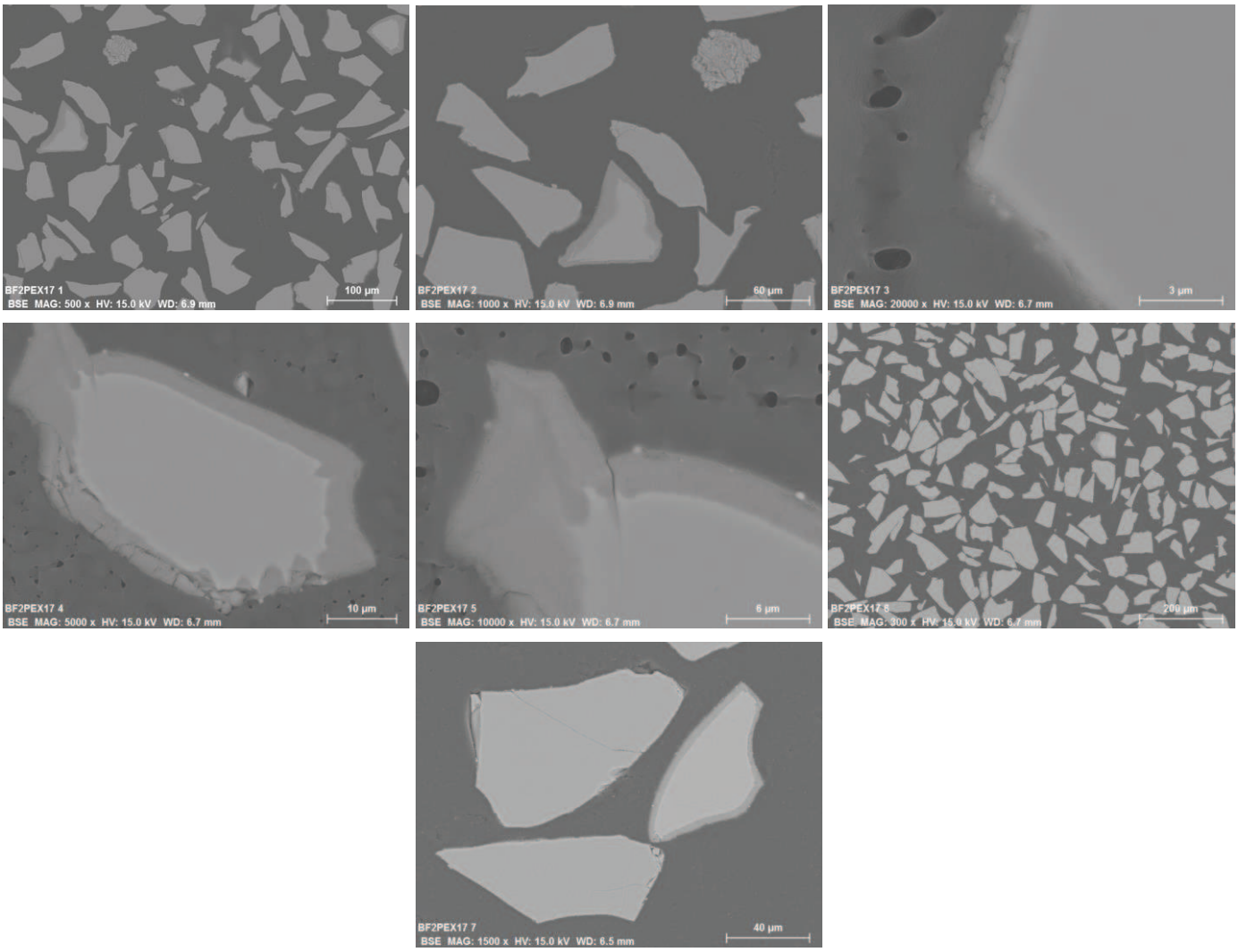


Figure 92 : Images MEB de sections polies de grains de verre issus du dessus de l'expérience 17 altéré 20 mois en eau pure pseudo-renouvellée

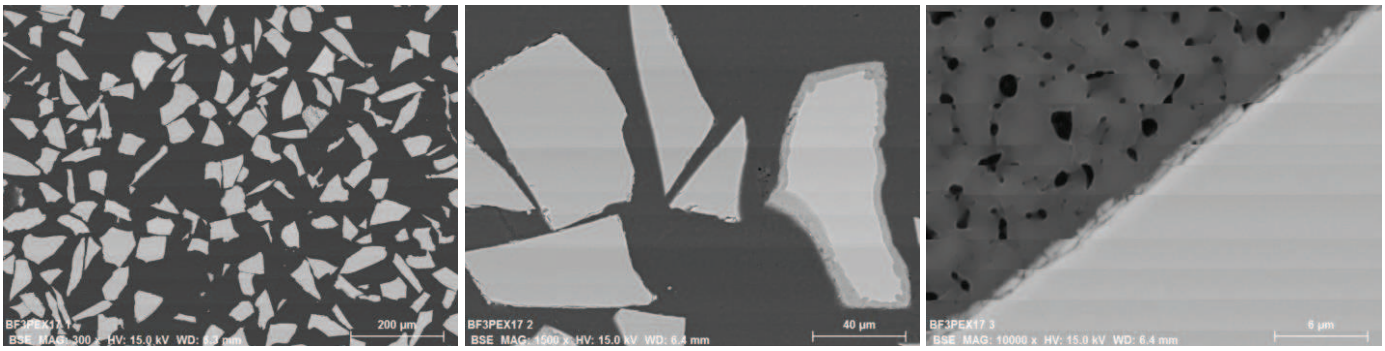


Figure 93 : Images MEB de sections polies de grains de verre issus du dessous de l'expérience 17 altéré 20 mois en eau pure pseudo-renouvellée

Les images MEB révèlent que la prise en masse de la poudre de verre est liée à la quantité de phases secondaires qui précipitent à la surface du verre. De plus, elles confirment la différence d'épaisseurs de la pellicule d'altération qui existe entre les grains de verre et les monolithes de verre.

III.6.4 Bilan sur les résultats des caractérisations du solide

Les caractérisations du solide ont mis en évidence que l'interface verre sain/gel est irrégulière (analyses MET) et il n'est donc pas possible d'estimer des coefficients de diffusion à travers la pellicule d'altération via les profils TOF-SIMS étant donné la présence d'une zone de mélange. De plus, les monolithes de verre présentent une pellicule d'altération plus élevée que les grains de verre (presque d'un ordre de grandeur pour le verre 17 selon les caractérisations MET, MEB et TOF-SIMS). Les estimations des épaisseurs équivalentes via les pertes en B en solution sont plus proches des épaisseurs caractérisées sur les grains de verre altérés.

Les profils TOF-SIMS indiquent que les principaux éléments des phases secondaires sont Zn, Mg, Ni, Co et Mn. Le Zn a un comportement différent des autres éléments cités selon les allures des profils. Ceci est en accord avec les traitements statistiques sur les NL(B) et les vitesses d'altération qui différencient les variables Ni+Co et Zn.

Enfin les images MEB permettent de relier l'agglomération des poudres sous les formes de plaques ou de boules à la quantité de phases secondaires qui précipitent à la surface du verre.

III.7 Bilan du chapitre sur le plan d'expérience des verres type R7T7

Le plan d'expérience développé dans cette thèse comporte 12 variables (SiO_2, B_2O_3, Na_2O, Al_2O_3, CaO, ZnO, NiO + CoO, Fe_2O_3, MoO_3, ZrO_2, Reste PF et Platinoïdes) et 5 constantes (MgO, K_2O, Li_2O, Cr_2O_3 et P_2O_5). A partir des gammes de variations et des conditions imposées afin que le verre soit homogène et représentatif du domaine de composition R7T7, 27 compositions sont synthétisées afin de construire les modèles prédictifs et 3 verres sont réalisés en plus pour pouvoir comparer cette étude à d'autres et servir de données de validation externes aux modèles. Il faut noter que ces verres ont été élaborés sans les platinoïdes en renormant leurs compositions car les platinoïdes n'ont pas d'effets sur les vitesses d'altération et que les élaborations des verres en leur présence n'étaient pas réalisables. Les homogénéités de ces verres ainsi que leurs compositions réelles ont été contrôlées, les expériences d'altération ont été lancées (en eau pure, 50°C, un rapport S/V = 200 cm^{-1} et un pseudo-renouvellement de 2 mL/mois) et mensuellement, le pH est mesuré et les solutions d'altération sont analysées pour suivre les évolutions des variables et des constantes du plan.

Les différences des résultats expérimentaux sont globalement d'un ordre de grandeur et elles sont dues à des effets de composition. Les NL(B) varient entre 0,05 et 0,54 $g.m^{-2}$ avec une incertitude à 95% expérimentale de 15%, les vitesses sont comprises entre 2 10^{-5} et 2,8 10^{-4} $g.m^{-2}.j^{-1}$ (incertitude à 95% expérimentale moyenne de 1,7 10^{-5} $g.m^{-2}.j^{-1}$) et les pH sont entre 9 et 10,4 (plus ou moins 0,1). Les pH des solutions d'altération sont influencés par la composition du verre et la dissolution du CO_2 de l'air ambiant dans la solution. La vitesse de carbonatation des solutions est proportionnellement dépendante à l'étanchéité du réacteur avec comme ordre de grandeur, une entrée en solution de 1,08 10^{-4} moles de CO_2 pour 1 g d'eau évaporée du réacteur.

En ce qui concerne les traitements statistiques, il manque des données de validation externe qui entrent strictement dans les conditions du plan d'expérience pour pouvoir valider les modèles prédictifs et la dépendance non linéaire vis-à-vis des variables ou des produits de variables des grandeurs étudiées comme la vitesse d'altération limite les conclusions des traitements statistiques. Une des difficultés rencontrées est le choix de l'échéance à laquelle comparer les données expérimentales avec les prédictions sur des données externes à celles de construction. De manière générale, si la distribution des réponses suit une loi normale, il faut de l'ordre d'une vingtaine de données externes pour valider statistiquement un modèle puisque les coefficients de Fisher évoluent peu à partir de 20 observations. Cependant, les modèles développés permettent de prédire les variations autour d'une composition donnée et de dégager des tendances d'effets de composition :

- Les effets de composition principaux qui sont mis en évidence par les traitements statistiques à partir des compositions massiques et molaires sont une augmentation des NL(B) à 553 jours si le verre contient plus de B_2O_3, de Na_2O et surtout plus de NiO+CoO et si le verre contient moins de

ZrO_2. De plus, il faut noter que les tendances relatives semblent bien prédites par le modèle sur les NL(B).

• Les principales influences qui apparaissent sur les vitesses avec les modèles à partir des compositions massiques et molaires sont une augmentation de la vitesse résiduelle si la quantité de B_2O_3, Na_2O et surtout de ZnO sont plus élevées dans le verre et si ce dernier contient moins de SiO_2.

• En supposant que la vitesse de carbonatation de la solution n'est pas limitante pour la mise à l'équilibre du pH, le traitement statistique des données associé aux pH mesurés et aux compositions indique que le pH en solution augmente principalement quand le verre contient plus de sodium.

Il est possible que la vitesse de dissolution du CO_2 dans la solution ait un impact prépondérant sur la valeur du pH à l'équilibre et que cela entraîne des variations des grandeurs étudiées (comme les NL(B) ou la vitesse) qui ne seraient pas uniquement dues à des effets de compositions. Cependant, selon les données complémentaires fournies en Annexe 6, l'impact d'un pH différent sur les NL(B) et les vitesses reste faible et compris dans les incertitudes associées à ces grandeurs.

Les caractérisations du solide montrent que l'interface verre sain/gel est irrégulière (analyses MET) et les coefficients de diffusion à travers la pellicule d'altération ne sont donc pas estimables via les profils TOF-SIMS. En outre, la pellicule d'altération est plus importante pour les monolithes que pour les grains de verre (presque d'un ordre de grandeur pour le verre 17 selon les caractérisations MET, MEB et TOF-SIMS). L'hypothèse pour expliquer ce phénomène est qu'il s'agit d'une conséquence de la différence de traitement thermique entre le monolithe recuit et la poudre de verre issue du broyage du verre coulé sur plaque. Les estimations des épaisseurs équivalentes via les pertes en B en solution sont plus proches des épaisseurs caractérisées sur les grains de verre altérés.

Les principaux éléments des phases secondaires sont Zn, Mg, Ni, Co et Mn selon les profils TOF-SIMS. Les allures des profils montrent que le Zn a un comportement différent des autres éléments cités. Ceci est en accord avec les traitements statistiques sur les NL(B) et les vitesses d'altération qui différencient les variables Ni+Co et Zn.

Chapitre IV : Effets du milieu environnant contenant du magnésium sur l'altération du verre

Les travaux du plan d'expérience concernent des expériences d'altération en eau pure. Ce chapitre introduit des expériences d'altération dans une solution qui tient compte des conditions du milieu environnant le futur colis de verre stocké en profondeur. Ainsi, des expériences sont réalisées en présence d'eau du COx synthétique afin d'étudier l'altération du verre dans une situation se rapprochant des conditions de stockage dans la couche du Callovo-Oxfordien. Des expériences sont effectuées sur la précipitation de phases magnésiennes au cours de l'altération du verre. L'intérêt porté au magnésium s'explique par sa présence en concentration de l'ordre de grandeur de 100 $mg.L^{-1}$ dans les eaux souterraines du Callovo-Oxfordien et par le rôle capital de la précipitation de phases secondaires sur l'altération d'un verre (cf I.2).

IV.1 Expériences d'altération en eau du COx

Il est nécessaire de comprendre comment se déroule l'altération du verre en condition de stockage géologique dans le cadre de la gestion des déchets nucléaires et il faut donc s'intéresser au champ proche du stockage. En particulier, l'eau du COx (Callovo-Oxfordien) fait partie du champ proche et sa composition contribue aux phénomènes d'altération du verre. Ainsi, des expériences d'altération du verre dans de l'eau du COx synthétique (cf Annexe 4) sont effectuées pour 5 compositions du plan d'expérience afin d'étudier les effets de l'eau du COx sur l'altération et d'obtenir des informations sur les effets de la composition du verre sur l'altération en eau du COx (cf composition Tableau 10).

IV.1.1 Conditions expérimentales

Les conditions des 5 expériences d'altération en eau du COx en régime résiduel sont présentées dans le Tableau 35.

Tableau 35 : Conditions expérimentales des 5 expériences d'altération en eau du COx

Nombre d'expérience	Solution altérante	Débit Q/S	Température	Rapport S/V	Volume de solution	Remarques
5 (verres du plan d'expérience 8, 5, 17, 20 et 30)	Eau du COx synthétique	$1,5\ 10^{-8}$ m/j (2 mL/mois)	50°C	200 cm^{-1}	240 mL	- Pas d'agitation - Pas de PCO_2 imposée - Ajustements mensuels des taux de Mg et Ca - Masse de verre proche de 40 g

Les 5 verres utilisés sont sélectionnés pour pouvoir observer des verres qui s'altèrent plus ou moins vite et qui sont susceptibles de former plus ou moins de phases secondaires a priori. Les 5 verres utilisés sont donc:

- 8 (verre en bornes hautes pour les variables Al, Ca, Zn et Ni+Co) ;
- 15 (verre en bornes basses pour les variables Al, Ca, Zn et Ni+Co) ;
- 17 (verre avec la plus grande vitesse résiduelle prédite par l'ancien plan) ;
- 20 (verre avec la plus faible vitesse résiduelle prédite par l'ancien plan) ;
- 30 (le verre de référence Tc42c).

Il faut noter que les expériences ne sont pas agitées pour que les monolithes de verres (4 quarts d'un monolithe 25*25*3 mm^3) restent enfouis dans la poudre de verre et que les grains de verre ne s'abiment pas par frottement lors de l'agitation. De plus, bien qu'elle ait un rôle sur les équilibres dans la situation de stockage en profondeur, la pression de CO_2 n'est pas imposée ici pour pouvoir comparer les données avec les expériences d'altération en eau pure effectuées sur les mêmes verres. Il est également à préciser que des ajustements mensuels des taux de Mg et Ca sont réalisés afin de compenser les quantités de Mg et Ca consommées lors de l'altération et de rester représentatif des propriétés de l'eau du COx.

Les conditions des expériences d'altération (50°C, 200 cm^{-1}, pas de pCO_2 imposée…) de 5 verres en eau du COx sont prévues pour atteindre le régime résiduel dans un délai maximal de 1,5 ans, pour comparer les résultats avec ceux en eau pure et pour que la solution d'altération conserve des teneurs en Mg et Ca proches des concentrations initiales de l'eau du COx.

IV.1.2 Les analyses de solution des expériences en eau du COx

Des prélèvements mensuels de solution d'altération sont effectués et permettent de suivre les évolutions des compositions des solutions par chromatographie ionique ou par ICP-AES. En particulier, les concentrations en Mg et Ca sont suivies et ajustées mensuellement à la teneur initiale de l'eau du COx et le B permet d'obtenir des informations sur l'altération du verre.

IV.1.2.1 Consommation mensuelle de Mg et Ca

Les évolutions de concentrations en Mg et Ca pour les 5 expériences en eau du COx analysées en chromatographie ionique sont présentées dans la Figure 94 (les analyses ICP-AES confirment les observations sur les données de chromatographie ionique). Il faut rappeler que mensuellement, la

teneur en Mg en solution est ajustée à 99,6 $mg.L^{-1}$ par un ajout d'une solution de $MgCl_2$ et que la concentration en Ca est ajustée à 396,8 $mg.L^{-1}$ par des ajouts d'une solution de $CaCl_2$.

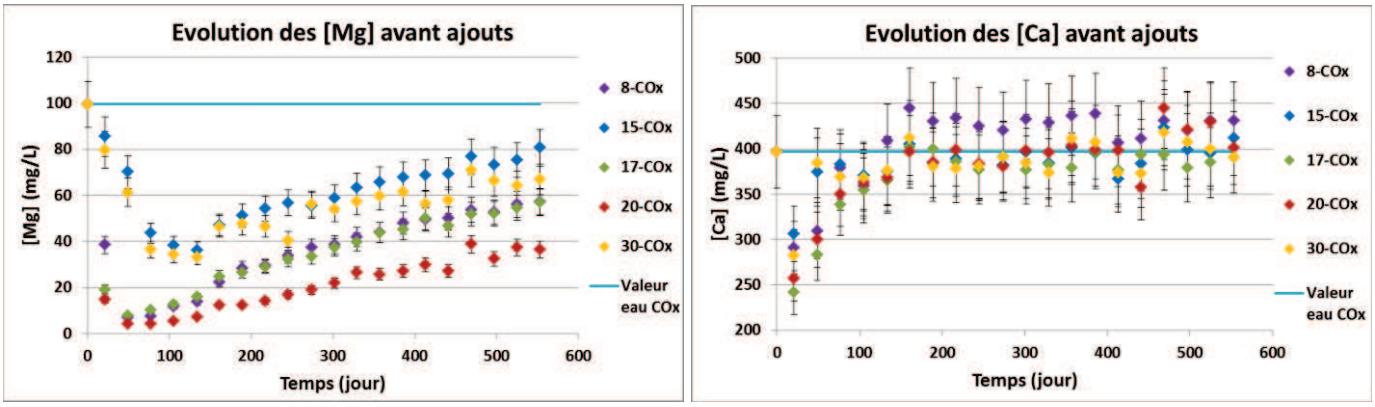


Figure 94 : Evolution en fonction du temps des [Mg] (à gauche) et [Ca] (à droite) prises avant les ajustements mensuels (barre d'erreur à 10%)

Pour les 5 expériences, une partie du Mg est systématiquement consommée. Les quantités de Mg consommé varient d'une expérience à l'autre et elles peuvent être classées dans l'ordre croissant suivant : 15-COx < 30-COx < (8-COx = 17-COx) < 20-COx. Lors des 130 premiers jours d'altération, Mg est consommé mensuellement dans des quantités relativement similaires. En particulier, les expériences 15-COx et 30-COx d'un côté ainsi que 8-COx, 17-COx et 20-COx d'un autre peuvent être respectivement regroupées car leurs quantités de Mg consommées sont très proches. A partir de 130 jours, les quantités de Mg consommées diminuent faiblement entre chaque prélèvement pour les 5 expériences (en moyenne environ 0,07 $mg.L^{-1}.j^{-1}$). Les expériences 15-COx et 30-COx d'une part et 8-COx et 17-COx d'autre part ont toujours un comportement similaire du point de vue de la consommation de Mg. Bien que la quantité de Mg consommée diminue comme pour les autres expériences, l'expérience 20-COx consomme toujours plus de Mg que les autres expériences.

Concernant le calcium, une partie est consommée entre chaque prélèvement pour les 5 expériences en eau du COx sur les 130 premiers jours d'altération. Par la suite, dès 160 jours d'altération, les concentrations de Ca restent proches de la valeur de consigne à 396,8 $mg.L^{-1}$ et donc le Ca n'est plus ou très peu consommé.

Pour suivre les évolutions de concentration en Mg et Ca (Figure 95) entre deux prélèvements mensuels, une dizaine de prélèvements de solution ont été effectués (tous les 2-3 jours environ) et analysés par chromatographie ionique entre 189 et 217 jours d'altération (prélèvements 7 et 8) jours d'altération. Pour cet intervalle, les concentrations de Ca évoluent peu alors que celles de Mg diminuent. Ainsi, le Ca n'est pas consommé contrairement au Mg qui est consommé dans des proportions différentes selon le verre avec le classement des consommations dans l'ordre croissant suivant : 15-COx < 30-COx < (8-COx = 17-COx) < 20-COx. Les consommations de Mg entre deux échéances mensuelles semblent plus rapides aux premiers instants qui suivent l'ajout et ralentir progressivement par la suite sans atteindre un seuil de concentration sur la période étudiée.

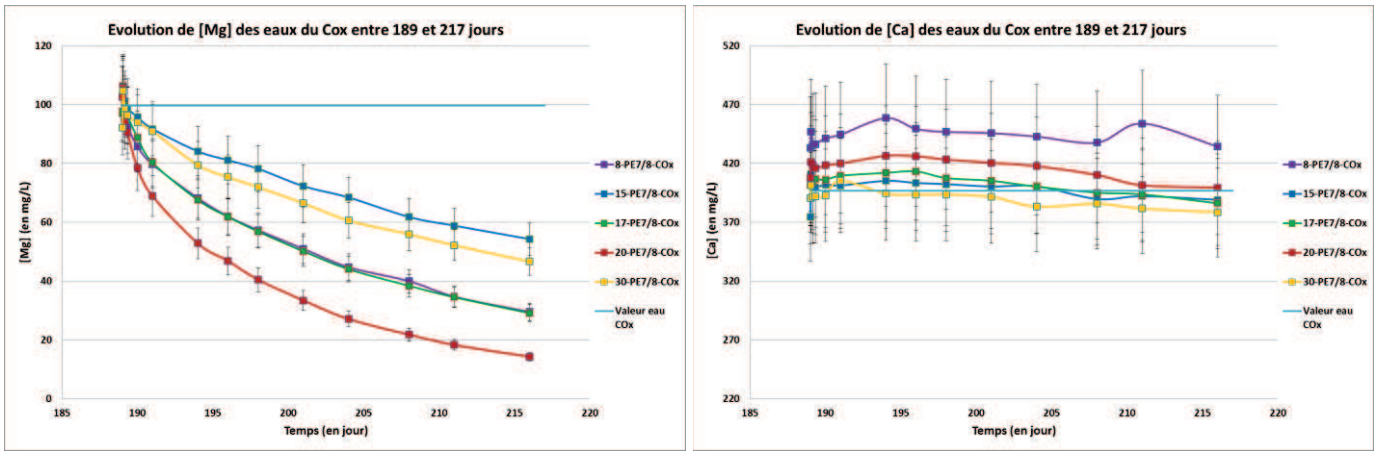


Figure 95 : Evolution entre 189 et 217 jours des [Mg] (à gauche) et [Ca] (à droite) pour les expériences en eau du COx (barre erreur à 10%)

Les évolutions des concentrations en Mg sont liées au pH comme il sera vu ultérieurement (cf IV.1.2.2). En ce qui concerne le changement de comportement vers 130 jours et l'arrêt de la consommation de Ca, ce phénomène est peut-être dû au manque en solution d'un élément intervenant dans une phase secondaire. Aucun des éléments analysés dont les résultats sont présentés par la suite ne conviendrait à cette situation. Par contre, il est possible que les carbonates présents initialement en eau du COx (dissous en solution à environ 230 mg/L lors du bullage pour faire diminuer le pH) manquent vers 130 jours pour continuer à précipiter le Ca si la vitesse de dissolution du CO_2 en solution n'est pas suffisante pour fournir le CO_2 à la réaction. Les caractérisations du solide réalisées ne permettent pas de mettre en évidence de manière nette la présence de ces phases carbonates même si une phase compatible avec la calcite a été observée sur l'analyse MEB+EDS du verre 20-COx (cf Annexe 13). Cette phase est peut-être apparue lors du séchage de l'échantillon après prélèvement. Il est à noter que le logiciel JCHESS n'est pas adapté pour traiter des solutions aussi complexes que les eaux du COx d'autant plus que les analyses de solution sur les anions n'ont pas été effectuées dans cette étude.

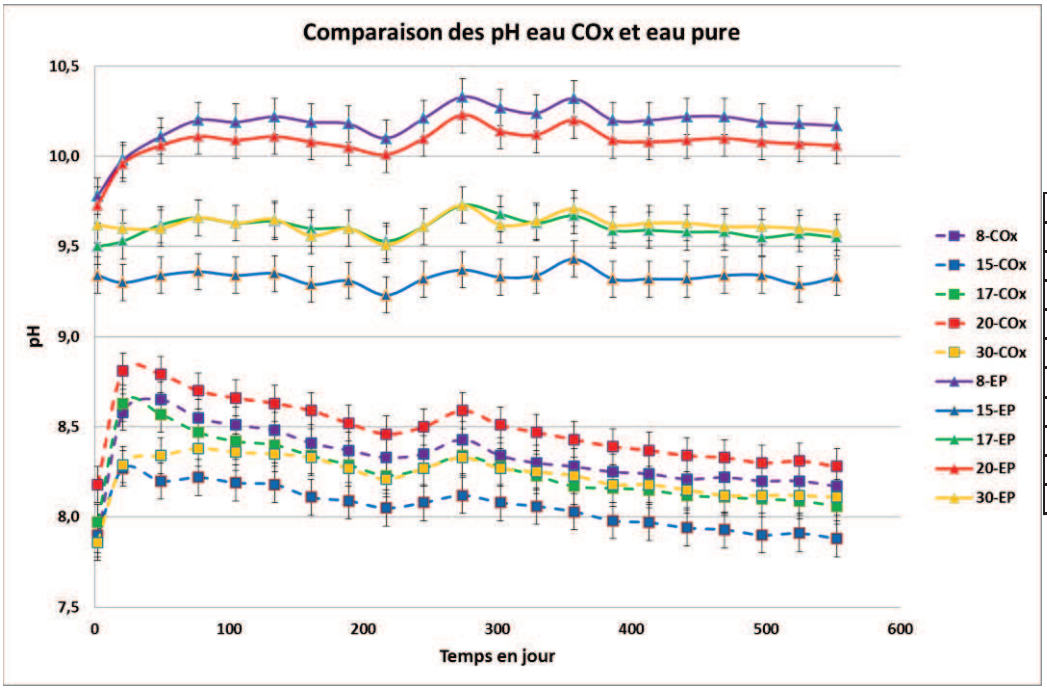
Mensuellement, les teneurs de Ca et Mg des expériences en eau du COx sont ajustées respectivement à 396,8 $mg.L^{-1}$ et 99,6 $mg.L^{-1}$. Le Ca est consommé mensuellement sur les 130 premiers jours d'altération et ne présente pas par la suite de variations de concentrations significatives. L'hypothèse avancée est liée à la présence de carbonates initialement dissous en solution qui peuvent précipiter avec le Ca et au fait que la dissolution du CO_2 n'est pas assez rapide pour apporter le CO_2 nécessaire à la précipitation. Concernant la consommation de Mg, les 130 premiers jours représentent un régime particulier où les consommations mensuelles augmentent ou bien restent constantes alors qu'à partir de 160 jours, elles diminuent successivement à chaque échéance. Entre 189 et 217 jours, les concentrations en Ca n'évoluent pas alors que celles en Mg diminuent progressivement sans atteindre de palier. Les consommations de Mg sont différentes d'un verre à l'autre et peuvent être classées de manière croissante : 15-COx < 30-COx < (8-COx = 17-COx) < 20-COx.

IV.1.2.2 Les évolutions de pH

Les pH ont été mesurés à 50°C avant chaque prélèvement pour les expériences en eau pure et en eau du COx. Les évolutions sont présentées dans la Figure 96 avec les valeurs des pH à 553 jours. Les pH des eaux du COx augmentent sur les quelques premiers jours d'altération et diminuent continûment à partir de 21 jours pour 8-COx, 15-COx, 17-COx et 20-COx et à partir de 100 jours pour 30-COx. De manière générale, les pH des solutions d'eau du COx peuvent être classés dans l'ordre croissant : 15-COx < (30-COx = 17-COx) < 8-COx < 20-COx. Ce classement se retrouve globalement en eau pure où seuls les verres 8 et 20 sont inversés.

Les pH du suivi entre 189 et 217 jours sont indiqués sur la Figure 97. Ils évoluent peu bien que la tendance soit une légère diminution pour les 5 verres.

Les précipitations de phases sont associées à des diminutions de pH. Par conséquent pour les eaux du COx, les précipitations des phases qui consomment Ca et Mg sur les 130 premiers jours et Mg par la suite sont en accord avec les diminutions de pH observées. Dans l'ensemble, les consommations de Mg sont plus élevées pour les pH les plus élevés. Le pH du verre 30 devrait cependant être plus proche du comportement du verre 15 que des verres 8 et 17 pour valider totalement cette observation sur les consommations de Mg. La différence de comportement du verre 30 est peut-être due au fait qu'il ne contient pas de Mg contrairement aux autres.



verre	pH 553 jours
8-EP	10,2
15-EP	9,3
17-EP	9,6
20-EP	10,1
30-EP	9,6
8-COx	8,2
15-COx	7,9
17-COx	8,1
20-COx	8,3
30-COx	8,1

Figure 96 : Evolution en fonction du temps des pH et valeurs à 553 jours pour les expériences en eau du COx et en eau pure (barre d'erreur à +ou- 0,1)

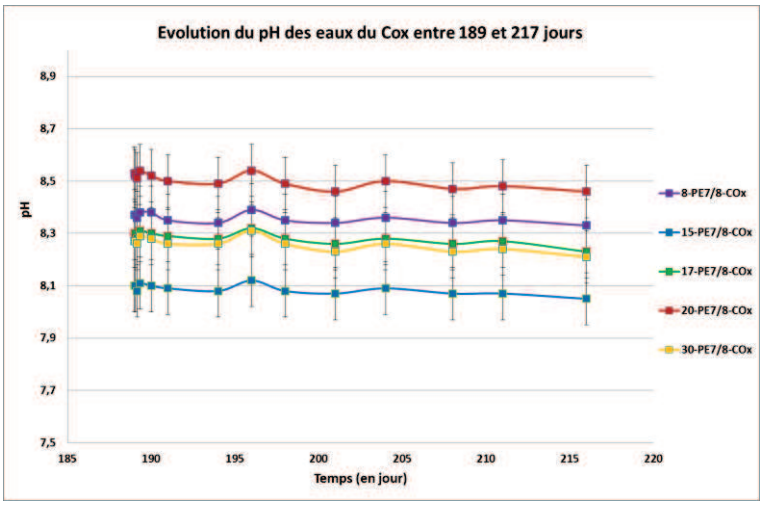
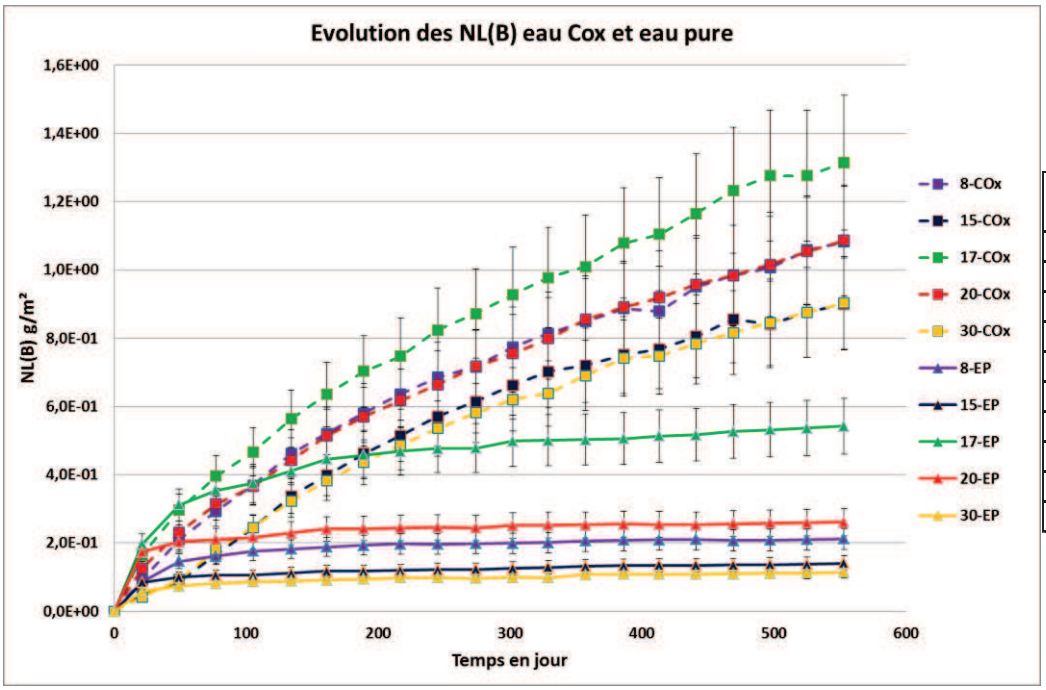


Figure 97 : Evolution entre 189 et 217 jours des pH pour les expériences en eau du COx (barre d'erreur à +ou- 0,1)

Dans l'ensemble les classements des pH sont les mêmes en eau pure et en eau du COx. A partir de 100 jours, les pH des eaux du COx diminuent continûment et cette observation est associée à la précipitation de phases magnésiennes. Les quantités de Mg consommées correspondent aux pH les plus élevés et inversement. Le verre 30 est l'exception puisque la quantité de Mg précipitée est inférieure à celle du verre 17 alors que le pH est similaire.

IV.1.2.3 Les évolutions des NL(B)

Les évolutions des NL(B) (ICP-AES) pour les expériences en eau pure et en eau du COx sont présentées dans la Figure 98. Les quantités de verre altéré sont plus élevées pour les expériences en eau du COx par rapport aux eaux pures d'environ un ordre de grandeur. De plus, les effets de composition ont les mêmes conséquences sur les deux milieux d'altération puisque le classement des NL(B) dans l'ordre croissant est le même : 30-COx < 15-COx < 8-COx < 20-COx < 17-COx.



verre	NL(B) (g/m²) 553 jours
8-EP	0,212
15-EP	0,141
17-EP	0,542
20-EP	0,261
30-EP	0,115
8-COx	1,082
15-COx	0,900
17-COx	1,315
20-COx	1,086
30-COx	0,903

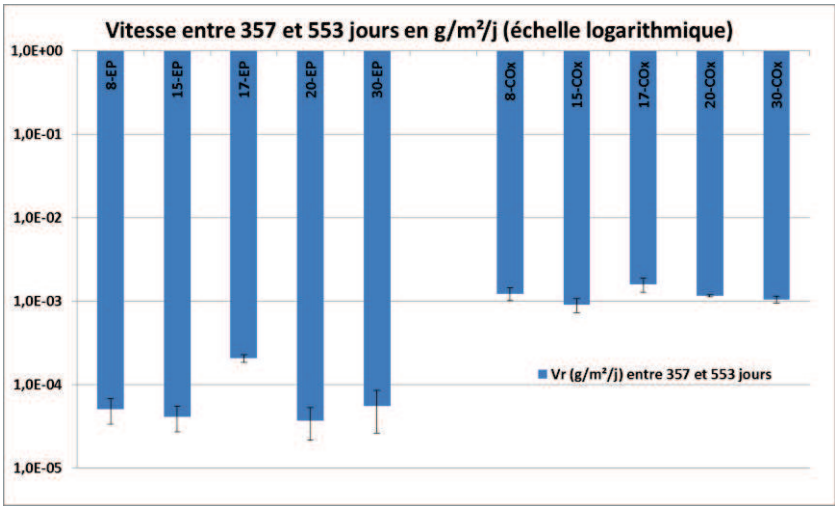
Figure 98 : Evolution en fonction du temps des NL(B) et valeurs à 553 jours pour les expériences en eau du COx et en eau pure (barre d'erreur à 15%)

Il faut noter qu'en eaux du COx, les NL(B) des verres 15 et 30 d'un côté et 8 et 20 de l'autre sont identiques.

IV.1.2.4 Les vitesses entre 357 et 553 jours

Les vitesses d'altération calculées entre 357 et 553 jours à partir des NL(B) sont indiquées dans le Tableau 36. Les vitesses d'altération en eau du COx sont globalement d'un ordre de grandeur supérieures à celles en eau pure. De plus, les mêmes effets de compositions se retrouvent dans les deux milieux puisque les classements des verres selon les vitesses sont les mêmes (avec le verre 17 qui ressort comme étant le verre qui s'altère le plus vite).

Tableau 36 : Vitesses résiduelles entre 357 et 553 jours et leurs intervalles de confiance à 95% pour les 5 verres altérés en eau pure et en eau du COx



verre	Vr (g/m²/j) entre 357 et 553 jours	intervalle de confiance à 95%
8-EP	5,1E-05	1,7E-05
15-EP	4,2E-05	1,4E-05
17-EP	2,1E-04	2,2E-05
20-EP	3,8E-05	1,6E-05
30-EP	5,6E-05	2,9E-05
8-COx	1,2E-03	2,2E-04
15-COx	9,1E-04	1,7E-04
17-COx	1,6E-03	2,9E-04
20-COx	1,2E-03	4,0E-05
30-COx	1,1E-03	1,0E-04

IV.1.2.5 Les comportements des autres éléments

Les évolutions des éléments autres que B, Mg et Ca sont présentées dans cette partie.

IV.1.2.5.1 Le sodium

Les évolutions des concentrations Na (ICP-AES) en solution en fonction du temps et du pH sont représentées sur la Figure 99.

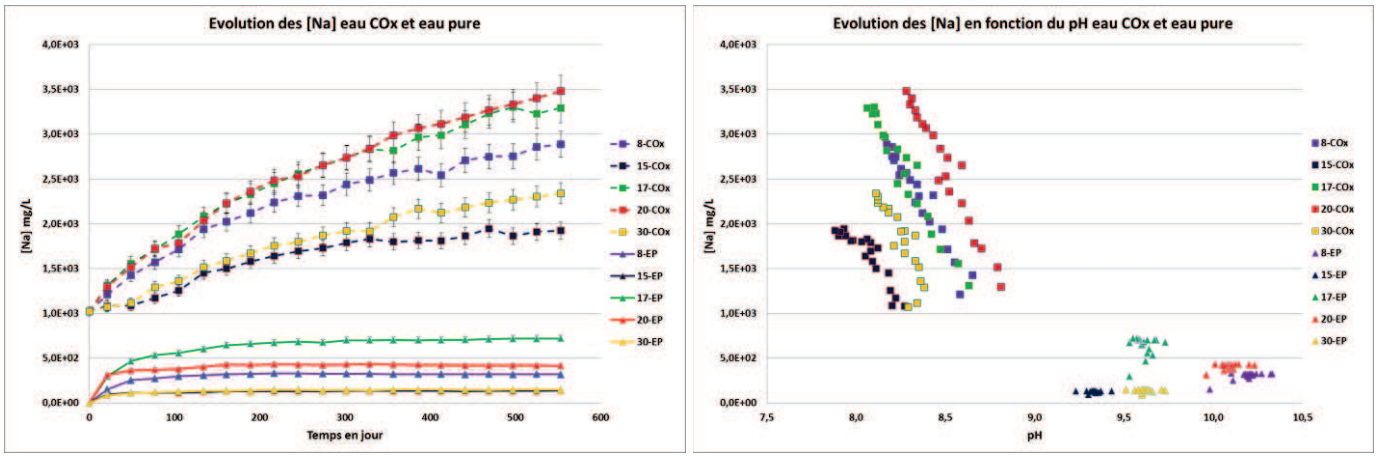
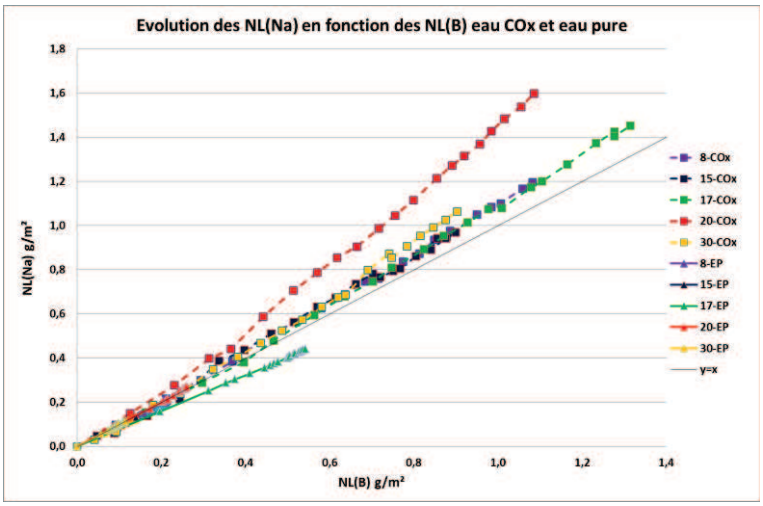


Figure 99 : Evolution des [Na] en fonction du temps (à gauche) et du pH (à droite) pour les expériences en eau du COx et en eau pure (barre d'erreur à 5%)

Les concentrations en Na augmentent avec le temps et le classement en eau pure des verres qui libèrent le plus de Na est le même qu'en eau du COx mis à part le verre 20 pour lequel les concentrations en Na sont identiques à celles de l'expérience 17-COx (or la teneur en Na de 20-EP est inférieure à 17-EP).

Sur la Figure 100, les NL(Na) sont tracées en fonction des NL(B) et les rapports NL(Na)/NL(B) à 553 jours sont regroupés dans un tableau. Il est à noter que le sodium est libéré dans des proportions similaires au bore. Les expériences en eau du COx libèrent le sodium dans une proportion légèrement plus grande (10 à 20 % de plus) que le bore sauf pour l'expérience 20-COx qui libère beaucoup plus de Na que de B (50% de plus). Au contraire, pour les eaux pures, la tendance entre B et Na est une libération presque congruente avec une légère rétention du Na (environ 10%) sauf pour 17-EP par laquelle le sodium est retenu à environ 20% dans la pellicule d'altération.



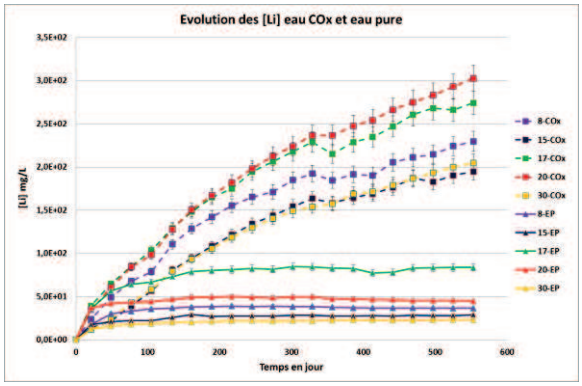
verre	Rapport NL(Na)/NL(B) à 553 jours
8-EP	93
15-EP	93
17-EP	81
20-EP	103
30-EP	99
8-COx	111
15-COx	108
17-COx	111
20-COx	147
30-COx	118

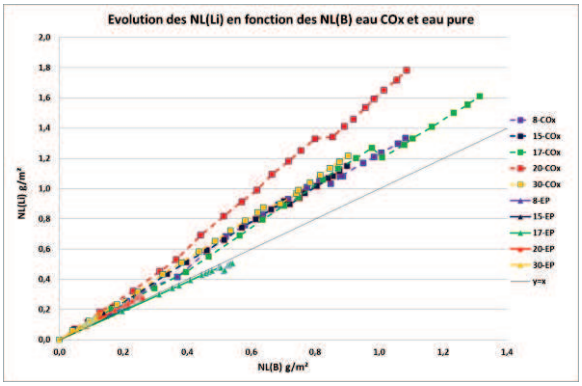
Figure 100 : Evolution des NL(Na) en fonction des NL(B) et valeurs à 553 jours du rapport NL(Na)/NL(B) (en %) pour les expériences en eau du COx et en eau pure

Par conséquent, la tendance est une libération en solution du Na plus élevée que celle du B pour les eaux du COx contrairement aux eaux pures où la tendance est plutôt à une légère rétention du Na.

IV.1.2.5.2 Le lithium

Les évolutions des [Li] (ICP-AES) en fonction du temps ainsi que celles des NL(Li) en fonction des NL(B) sont regroupées dans la Figure 101.





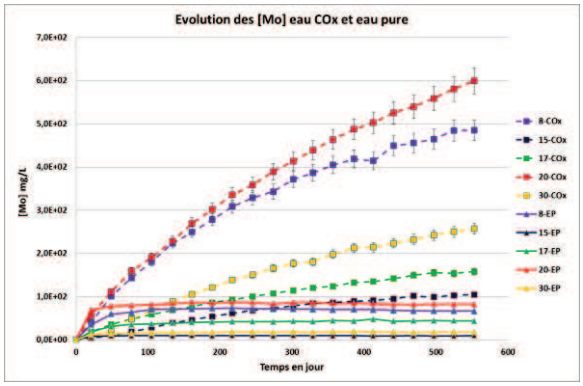
verre	Rapport NL(Li)/NL(B) à 553 jours
8-EP	105
15-EP	126
17-EP	93
20-EP	108
30-EP	125
8-COx	123
15-COx	128
17-COx	122
20-COx	164
30-COx	135

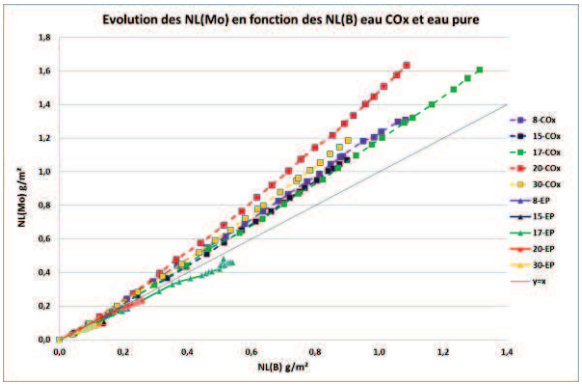
Figure 101 : Evolution des [Li] en fonction du temps (à gauche), évolution des NL(Li) en fonction des NL(B) (au centre) et valeurs à 553 jours du rapport NL(Li)/NL(B) (en %) (à droite) pour les expériences en eau du COx et en eau pure (barre d'erreur à 5%)

La libération du lithium lors de l'altération est faite en proportions plus élevées que le bore pour toutes les expériences en eau du COx (entre 20% et 65%) en particulier pour 20-COx qui correspond au pourcentage le plus élevé. Les écarts ne sont pas aussi grands en ce qui concernent les eaux pures (jusqu'à 25% maximum).

IV.1.2.5.3 Le molybdène

La Figure 102 montre les évolutions des concentrations en Mo (ICP-AES) en fonction du temps ainsi que celles des NL(Mo) en fonction des NL(B).





verre	Rapport NL(Mo)/NL(B) à 553 jours
8-EP	88
15-EP	76
17-EP	85
20-EP	91
30-EP	76
8-COx	121
15-COx	119
17-COx	122
20-COx	150
30-COx	131

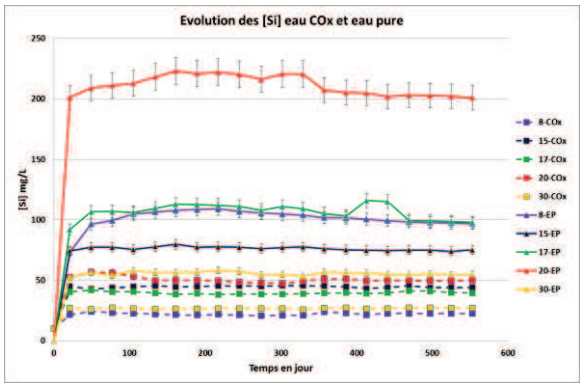
Figure 102 : Evolution des [Mo] en fonction du temps (à gauche), évolution des NL(Mo) en fonction des NL(B) (au centre) et valeurs à 553 jours du rapport NL(Mo)/NL(B) (en %) (à droite) pour les expériences en eau du COx et en eau pure (barre erreur à 5%)

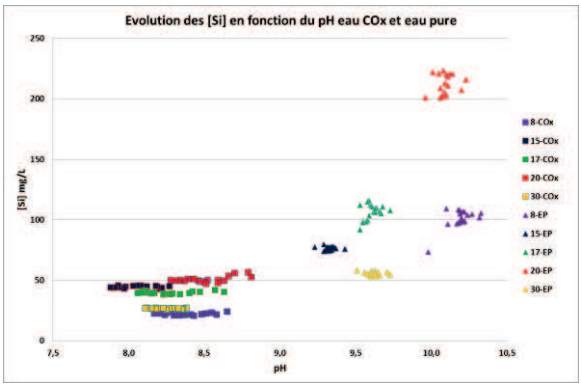
Contrairement aux eaux pures pour lesquelles la tendance est une rétention du Mo (entre 10 et 25 %) dans la pellicule d'altération, le Mo est libéré en solution en proportion plus grande que le B (20 à 50 % de plus) pour les solution d'eau du COx.

Les comparaisons des NL des principaux éléments pour les expériences en eau du COx et en eau pure sont regroupées en Annexe 14. Comme les précédentes figures l'indiquent, le bore est systématiquement libéré dans des proportions moindres que les autres éléments les plus mobiles du verre (Na, Li et Mo) pour les expériences en eau du COx contrairement à celles en eau pure.

IV.1.2.5.4 Le silicium

Les évolutions des concentrations de Si (ICP-AES) en fonction du temps et du pH sont indiquées sur la Figure 103. Les concentrations de Si atteintes sont plus faibles pour les eaux du COx que les eaux pures et cela est en accord avec les pH plus faibles et de plus grandes quantités de phases qui précipitent.





verre	Rapport NL(Si)/NL(B) à 553 jours
8-EP	12
15-EP	13
17-EP	5
20-EP	19
30-EP	13
8-COx	0
15-COx	1
17-COx	1
20-COx	1
30-COx	1

Figure 103 : Evolution des [Si] en fonction du temps (à gauche) et du pH (au centre) et valeurs à 553 jours du rapport NL(Si)/NL(B) (en %) (à droite) pour les expériences en eau du COx et en eau pure (barre d'erreur à 5%)

IV.1.2.5.5 Le phosphore

La Figure 104 représente les évolutions des [P] (ICP-AES) en fonction du temps et du pH ainsi que les évolutions des NL(P) en fonction des NL(B).

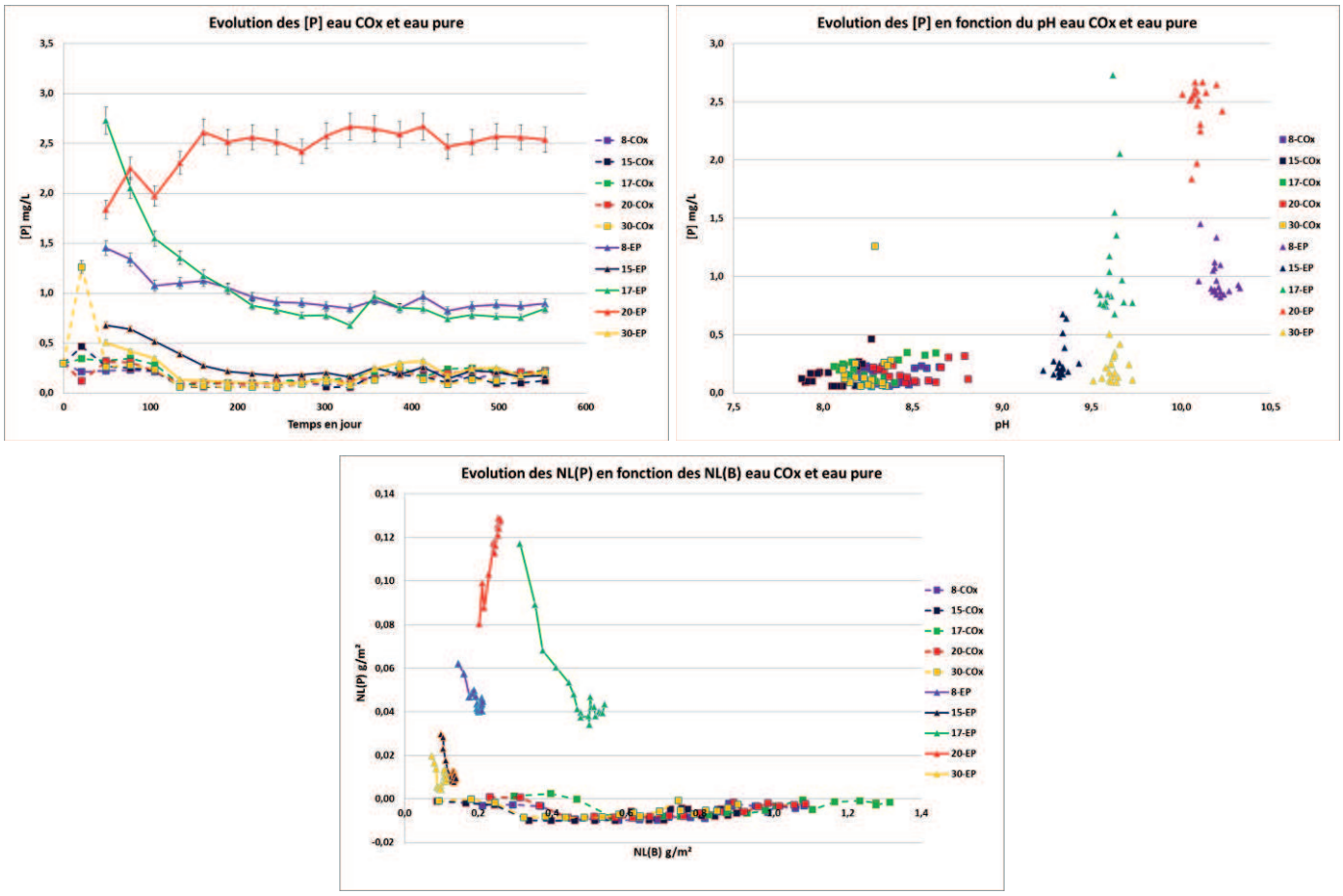


Figure 104 : Evolution des [P] en fonction du temps (en haut à gauche) et du pH (en haut à droite) et évolution de NL(P) en fonction des NL(B) (en bas) pour les expériences en eau du COx et en eau pure (barre d'erreur à 5%)

En ce qui concerne les solutions d'eau du COx, le phosphore est entièrement retenu dans la pellicule d'altération. Ce n'est pas le cas des solutions d'eau pure pour lesquelles du P passe en solution avant de précipiter en partie (seuls les NL(P) du 20-EP augmentent avec les NL(B) sur l'intervalle étudié).

IV.1.2.5.6 L'aluminium

Les évolutions des concentrations [Al] (ICP-AES) en fonction du temps sont présentées sur la Figure 105. L'aluminium est retenu en grande partie dans la pellicule d'altération aussi bien pour les solutions d'eau du COx que les solutions d'eau pure (Les analyses ICP-AES sur l'aluminium avant 350 jours ne sont pas utilisables car il y a des interférences entre les longueurs d'onde choisies pour Mo, Al et Co).

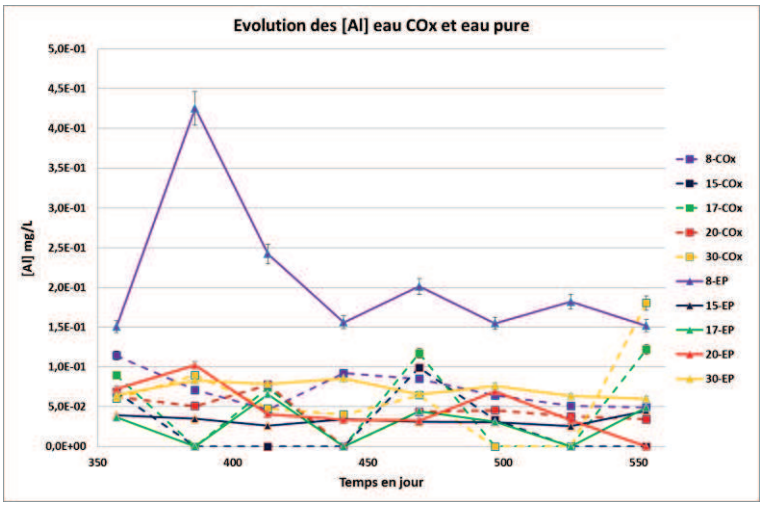
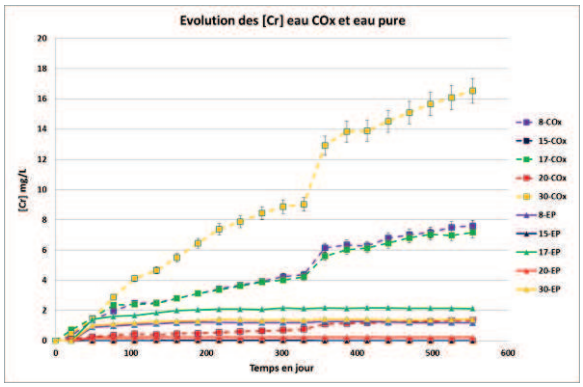
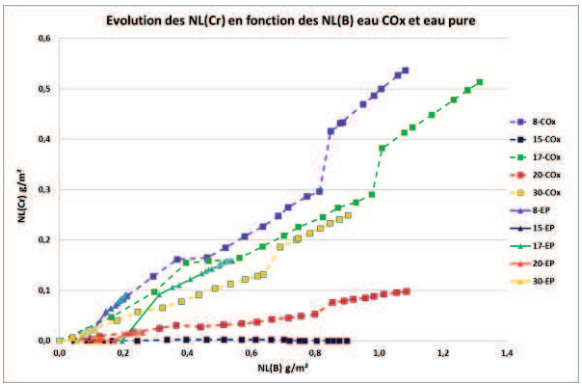


Figure 105 : Evolution des [Al] en fonction du temps pour les expériences en eau du COx et en eau pure (barre d'erreur à 5%)

IV.1.2.5.7 Le chrome

Les évolutions des [Cr] (ICP-AES) en fonction du temps ainsi que les évolutions des NL(Cr) en fonction de NL(B) sont présentées sur la Figure 106.





verre	Rapport NL(Cr)/NL(B) à 553 jours
8-EP	42
15-EP	0
17-EP	29
20-EP	6
30-EP	20
8-COx	50
15-COx	0
17-COx	39
20-COx	9
30-COx	28

Figure 106 : Evolution des [Cr] en fonction du temps (à gauche), évolution des NL(Cr) en fonction des NL(B) (au centre) et valeurs à 553 jours du rapport NL(Cr)/NL(B) (en %) (à droite) pour les expériences en eau du COx et en eau pure (barre d'erreur à 5%)

Que ce soit en eau du COx ou en eau pure, le Cr est un élément très retenu pour les verres 15 et 20 (maximum 10% libéré par rapport au B) et qui est libéré avec le même pourcentage de rétention par rapport au B entre 0 et 553 jours pour les verres 8 (environ 60% de rétention), 17 (environ 60-70% de rétention) et 30 (70-80% de rétention).

Les éléments Li, Mo et Na sont plus mobiles que le B pour les expériences altérées en eau du COx. Le phosphore et l'aluminium sont entièrement retenus dans la pellicule d'altération alors que le chrome est retenu entre 60 et 90%. Il est libéré avec le même taux de rétention par rapport au bore sur l'ensemble de la période étudiée.

IV.1.3 Les caractérisations du solide pour les expériences en eau du COx

Des analyses MEB, MET et TOF-SIMS ont été réalisées sur les expériences en eau du COx pour connaître l'état de surface du verre, l'épaisseur de la pellicule d'altération et les profils des éléments à travers les couches d'altération.

Les images MEB de la Figure 107 permettent d'observer les phases secondaires présentes à la surface des 5 verres altérés en eau du COx.

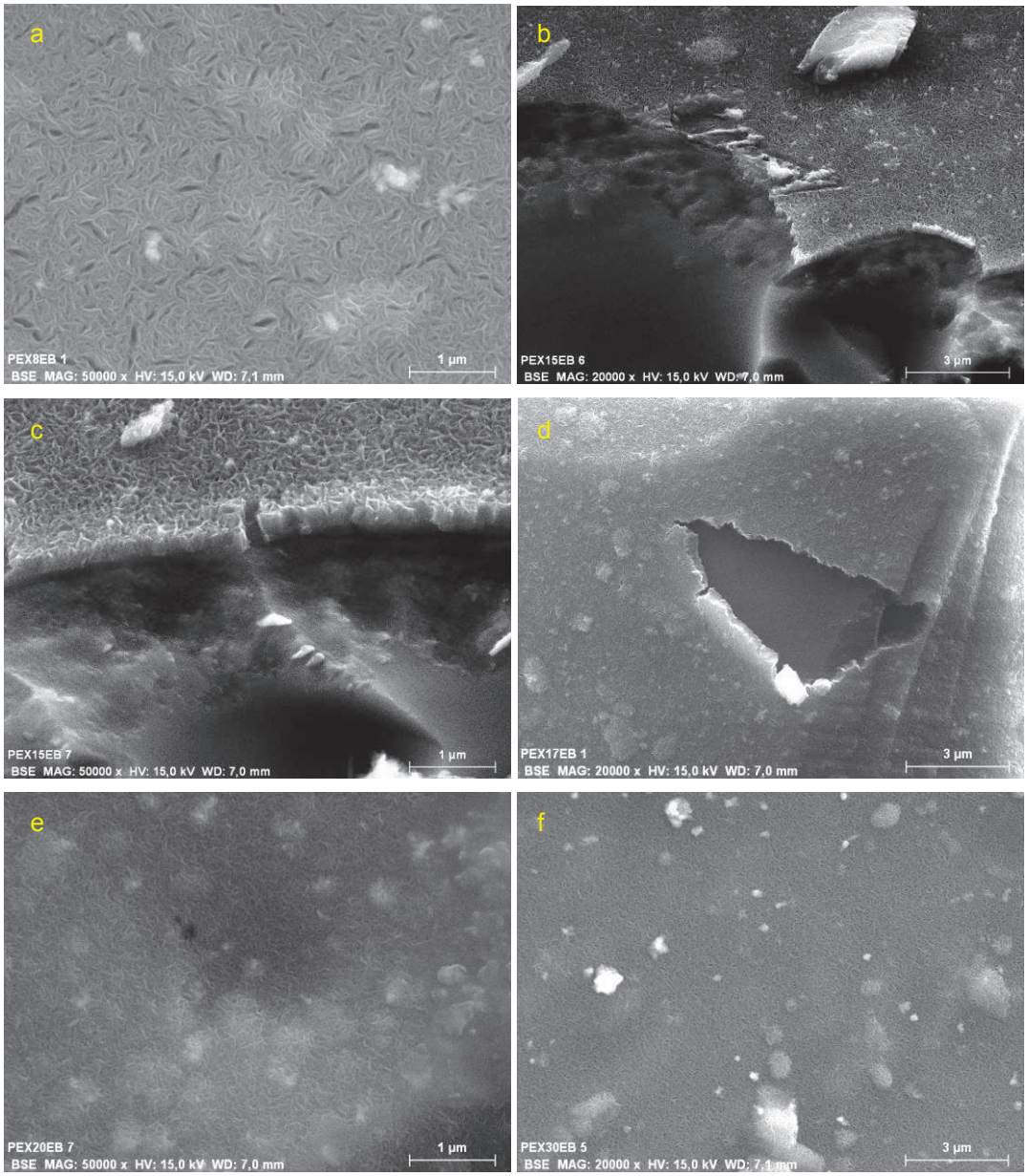


Figure 107 : Images MEB des grains de verre des expériences en eau du COx à 1 an d'altération (8-COx (a), 15-COx (b et c), 17-COx (d), 20-COx (e) et 30-COx (f))

Pour les 5 expériences en eau du Cox, les phases observées forment des pelotes isolées réparties sur la surface et il est également observé des phases qui ont la forme d'une boule. Ces phases sont

respectivement compatibles avec des phyllosillicates et des phases contenant des terres rares d'après ce qui est habituellement observé sur des verres altérés (cf I.2). Les images de la figure 90 (b et c) correspondent à un grain de verre de l'expérience 15-COx dont une partie a été arrachée et qui permet de visualiser le gel d'altération ainsi que le verre sain présents sous la couche de phases secondaires.

Les images MET des pellicules d'altération des monolithes des expériences 17-COx et 30-COx sont respectivement présentées Figure 108 et Figure 109. Les interfaces entre le verre sain et le gel sont irrégulières et l'amplitudes des irrégularités varient sur environ 100 nm pour ces deux monolithes.

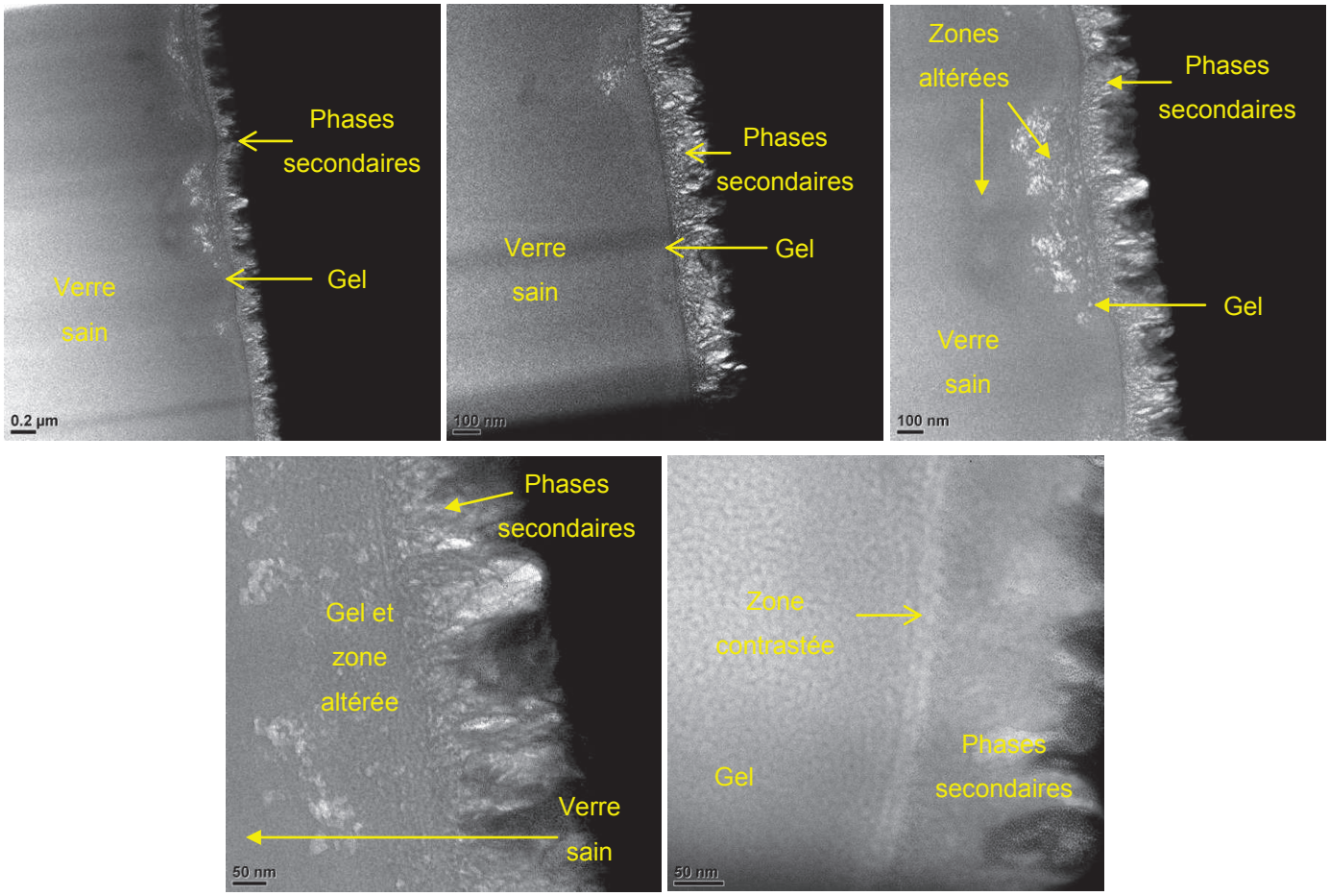


Figure 108 : Images MET champ clair d'un monolithe de l'expérience 17-COx

Il est observé l'enchaînement des couches verre sain, gel et phases secondaires avec une zone d'environ 20 nm entre le gel et les phases secondaires. Des zones altérées différemment à l'interface avec le verre sain sont indéterminées pour l'expérience 17-COx. Cette observation indique une altération privilégiée du verre sur certaine zone de la surface dont l'origine peut être attribuée à différentes causes comme une nucléation localisée des phases secondaires à la surface au-dessus, une hétérogénéité de composition dans le réseau vitreux ou encore des rayures générées lors du polissage.

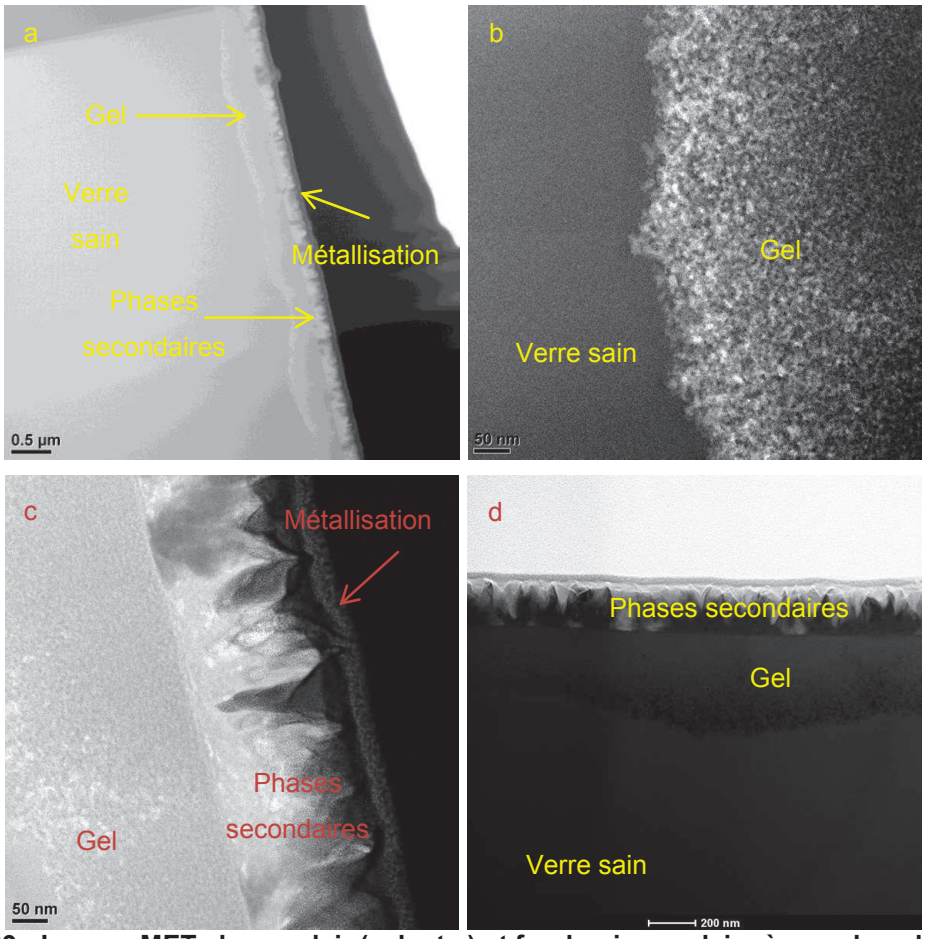


Figure 109 : Images MET champ clair (a, b et c) et fond noir annulaire à grand angle (d) d'un monolithe de l'expérience 30-COx

Les profils TOF-SIMS des verres 17 et 30 altérés en eau pure et en eau du COx sont regroupés dans les Figure 110 et Figure 111.

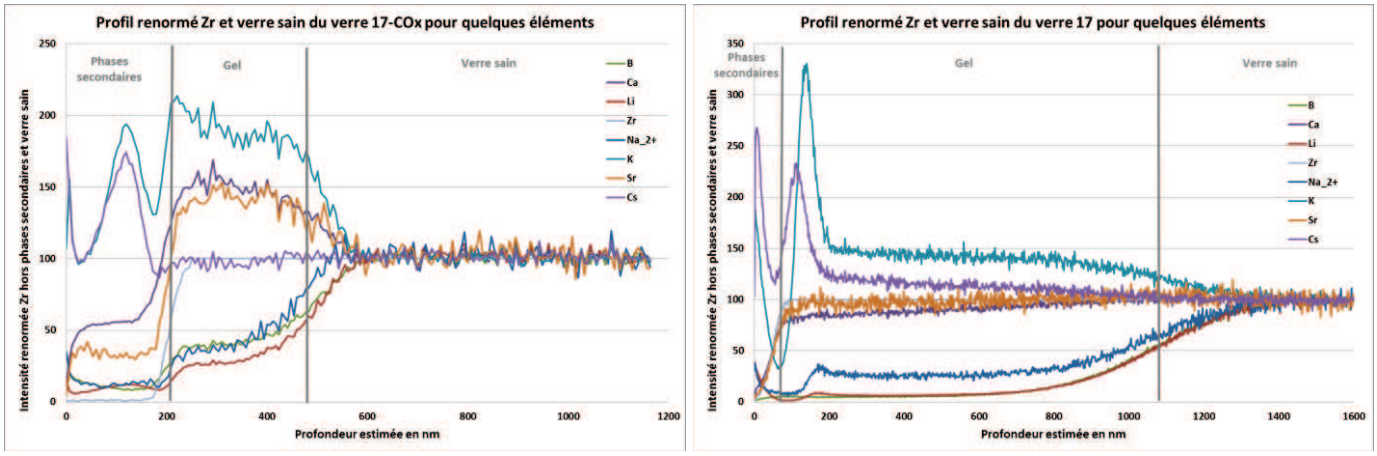


Figure 110 : Profils TOF-SIMS pour quelques éléments du verre 17 altéré en eau du COx (à gauche) et en eau pure (à droite)

Les profils de l'expérience 17-COx indiquent un enrichissement du gel en Ca, Sr et K. Le Li est plus mobile que le B à travers la pellicule d'altération comme l'indique les NL (cf Annexe 13). De plus, la

marche d'intensité observée à l'interface gel/phases secondaires pour B et Li peut laisser penser à une zone partielle de mélange avec le verre sain, le gel et les phases secondaires.

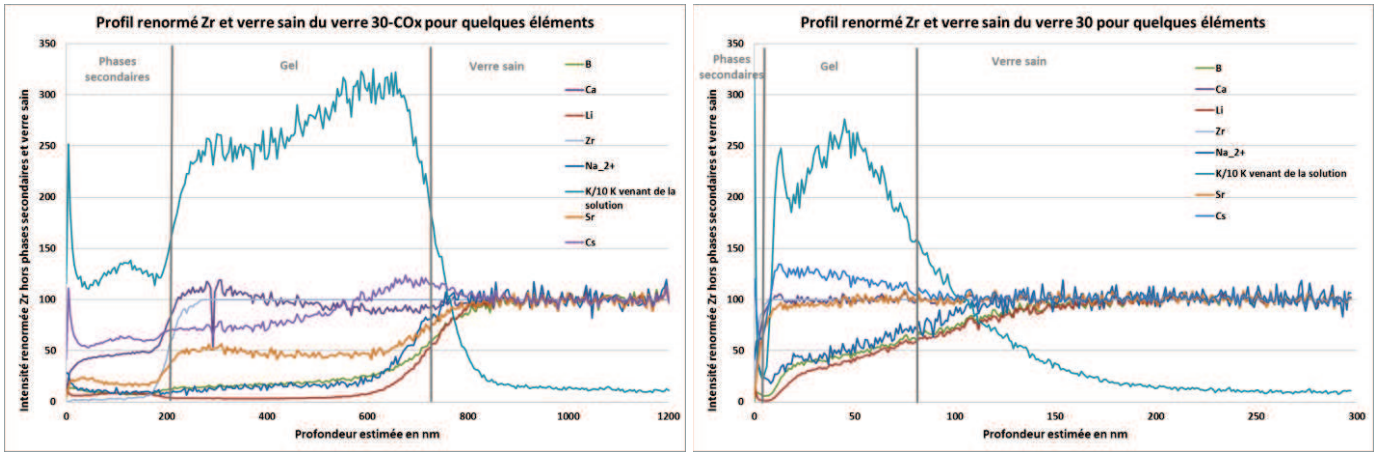


Figure 111 : Profils TOF-SIMS pour quelques éléments du verre 30 altéré en eau du COx (à gauche) et en eau pure (à droite)

En ce qui concerne les phases secondaires des expériences en eau du COx, les profils des principaux éléments sont présents dans la Figure 112.

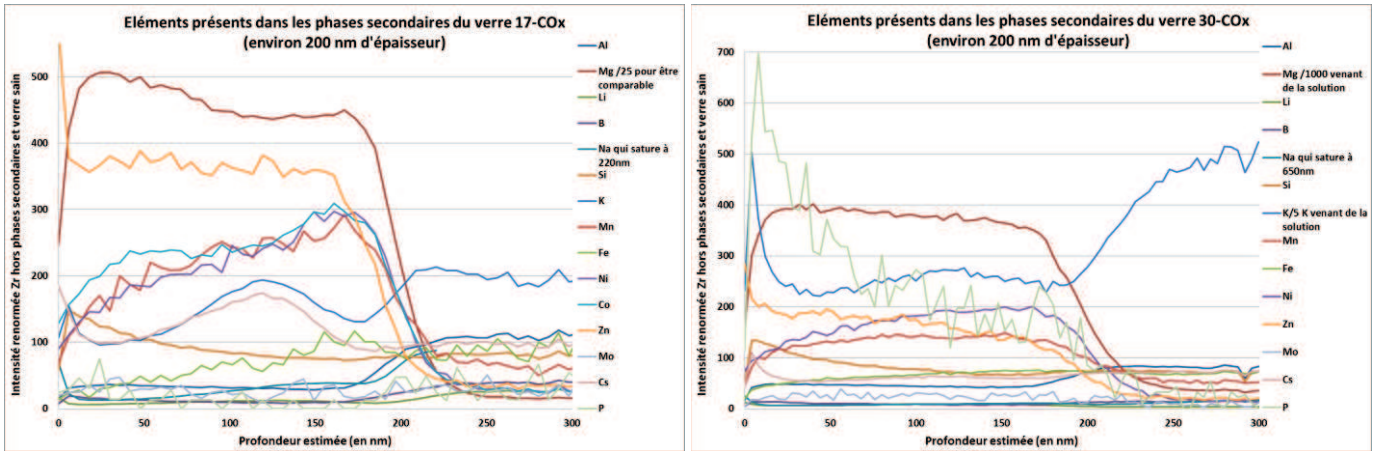


Figure 112 : Profils TOF-SIMS pour quelques éléments des phases secondaires du verre 17 (à gauche) et 30 (à droite) altéré en eau du COx

Les profils de K et Cs au niveau des phases secondaires laissent penser qu'elles sont constituées de plusieurs couches de nature différente. Le profil du Zn se distingue de celui de Ni, Co ou Mn puisque son intensité ne diminue pas à l'approche de la surface de l'échantillon. Au contraire, l'intensité du Zn augmente au niveau des premiers nm tout comme le profil de certains alcalins comme K, Cs ou Na. Il est à noter que les intensités associées au Mg sont proches des valeurs de saturation du détecteur (vers 90000-95000 coups).

Les épaisseurs des couches estimées pour les verres 17 et 30 altérés en eau pure et en eau du COx sont indiquées sur le Tableau 37.

Tableau 37 : Tableau regroupant les épaisseurs de la pellicule d'altération calculées via les images MET, les NL(B) à 329 jours et les profils TOF-SIMS (en bleu) pour les verres 17 et 30

	Epaisseur Phases secondaires	Epaisseur Gel d'altération	Epaisseur équivalente calculée via les NL(B) à 329 jours
17-EP	~5 nm → ~130 nm ~ 50 nm	~650 nm → ~1,5 µm ~ 1 µm	185 nm
17-COx	~200 nm ~ 200 nm	~80 nm → ~250 nm ~ 250-300 nm	366 nm
30-EP	0 nm ~ 5 nm	max ~ 160 nm ~ 75 nm	36 nm
30-COx	~170 nm ~ 200 nm	~300 nm → ~430 nm ~ 550 nm	236 nm

Les épaisseurs calculées via le TOF-SIMS et le MET sont similaires sauf pour l'épaisseur du gel de 30-COx qui est légèrement supérieure d'environ 100 nm. Les épaisseurs estimées via les NL(B) sont inférieures aux épaisseurs mesurées via les caractérisations du solide sauf pour l'expérience 17-COx pour laquelle elle est du même ordre de grandeur. En ce qui concerne les différences entre eau pure et eau du COx, la tendance attendue est une épaisseur d'altération plus grande pour les solutions d'eau du COx que pour les solutions d'eau pure étant donné que les quantités de verre sont plus élevées pour les eaux du COx. C'est le cas pour le verre 30 mais pas pour le verre 17 puisque l'épaisseur du gel de 17-COx est significativement inférieure à celle de 17-EP et correspond au seul échantillon où l'épaisseur calculée via les NL(B) est proche de celle mesurée par caractérisation MET et TOF-SIMS. L'explication de cette observation reste indéterminée mais il est possible que le monolithe de l'expérience 17-COx s'altère comme la poudre associée contrairement aux autres expériences. L'enrichissement du gel d'altération en Ca et Sr uniquement pour 17-COx a peut-être un lien avec ce comportement.

Les caractérisations du solide des 5 monolithes de verre altérés en eau du COx montrent la présence de phases secondaires sur environ 200 nm d'épaisseur (probablement des phyllosilicates et quelques phases avec des terres rares en comparant leurs morphologies avec des phases similaires précédemment identifiées) et d'un gel dont l'épaisseur d'un échantillon peut varier à 100 nm près avec parfois des zones plus altérées que d'autres. Les phases secondaires semblent composées de différentes couches d'après les profils TOF-SIMS de K, Cs et des différences entre celui du Zn et des autres métaux de transition comme Ni, Co ou Mn. Contrairement au gel du verre 30-COx, celui du verre 17-COx est enrichi en Ca et Sr et son épaisseur caractérisée via le MET et le TOF-SIMS est du même ordre de grandeur que l'épaisseur estimée par les NL(B). L'expérience 17-COx est associée au seul monolithe dont l'épaisseur de la pellicule d'altération est du même ordre que celle estimée pour la poudre de verre mais l'explication de ce résultat reste à trouver.

IV.1.4 Bilan sur les expériences d'altération en eau du COx

En eau du COx, les verres s'altèrent d'environ un ordre de grandeur de plus par rapport à l'eau pure et cette augmentation de l'altération dans ce milieu est attribuée notamment à la formation de phases secondaires silicatée magnésiennes. De plus, la comparaison des altérations de 5 verres en eau pure et en eau du COx indique que les effets apportés par la variation de la composition des verres restent identiques dans les deux milieux : les classements des verres les plus altérés et des verres qui s'altèrent le plus rapidement sont les mêmes en eau pure et en eau du COx. Lors de ces essais, les teneurs en Ca et Mg des eaux du COx sont ajustées mensuellement (respectivement à 396,8 $mg.L^{-1}$ et 99,6 $mg.L^{-1}$). Le calcium est consommé sur les 130 premiers jours d'altération puis les concentrations en calcium évoluent peu par la suite probablement à cause du manque de carbonates en solution vers 130 jours. Ces 130 premiers jours correspondent à une consommation mensuelle croissante ou constante de magnésium alors qu'elle diminue aux échéances qui suivent en gardant à chaque échéance pour les 5 verres, le même classement de quantité de Mg consommée. La consommation de Mg est plus élevée pour les pH les plus hauts à l'exception du verre 30 et les pH des solutions diminuent en continu dès le $100^{ème}$ jour d'altération en eau du COx. En ce qui concerne les éléments mobiles du verre, le bore est libéré en quantité moindre que le lithium, le sodium et le molybdène pour une raison qui reste encore inexpliquée.

En ce qui concerne les caractérisations du solide, la présence d'environ 200 nm d'épaisseur de phases secondaires est mise en évidence. Les profils TOF-SIMS montrent que cette zone est composée de couches de différentes natures : K, Cs, Mg, Zn et les autres métaux de transition dont le comportement est différent du Zn. Il y a des phases dont les morphologies sont compatibles avec des phyllosilicates et des phases contenant des terres rares (peut-être des phosphates de terres rares). Un gel d'altération est également observé avec une épaisseur variant sur une amplitude proche de 100 nm et des zones plus ou moins altérées sur certains échantillons. Ce gel n'est pas identique d'un verre à l'autre puisque contrairement à l'échantillon 30-COx, le gel du verre 17-COx a une composition contenant d'avantage de Ca et Sr et il a une épaisseur qui se différencie des autres verres. En effet, la pellicule d'altération du 17-COx est la seule à avoir une épaisseur du même ordre de grandeur que celle estimée via les NL(B). L'explication de cette observation reste à trouver probablement en essayant de mieux comprendre pourquoi il y a des différences entre les épaisseurs d'altération des monolithes et des poudres de verre dans certains cas.

IV.2 Suivi cinétique de l'impact de la précipitation d'une phase magnésienne sur l'altération du verre

Lors de l'altération du verre par une solution contenant du magnésium (comme les eaux souterraines en équilibre avec les minéraux du Callovo-Oxfordien qui en contiennent environ 100 $mg.L^{-1}$), des phases secondaires magnésiennes précipitent et influence la cinétique d'altération du verre. Ces phases secondaires consomment des éléments comme le silicium provenant de l'altération du verre. Le silicium peut alors venir directement de la solution mais aussi de la pellicule d'altération. De ce fait, les équilibres thermodynamiques sont modifiés ainsi que les propriétés de la pellicule d'altération : l'altération du verre est modifiée. Ainsi pour prédire le comportement à long terme des verres nucléaires borosilicatés en conditions de stockage géologique, il faut connaître la nature des phases qui peuvent se former, les conditions de formation, les processus thermodynamiques et cinétiques de nucléation/croissance associés à la précipitation des phases secondaires afin de les prendre en compte dans les modèles de prédiction de comportement à long terme.

Il a donc été décidé d'étudier de manière paramétrique la précipitation d'une phase secondaire apparaissant lors de l'altération d'un verre en s'intéressant notamment à sa cinétique de formation, à l'impact de sa précipitation sur la cinétique d'altération du verre et en cherchant le ou les mécanisme(s) limitant(s). Ainsi, il a été choisi d'étudier la formation d'une phase magnésienne induite par l'apport de magnésium en solution (le verre ne contenant pas de magnésium).

Ces essais et leurs conclusions font l'objet d'une publication intitulée « SON68 glass dissolution driven by magnesium silicate precipitation » et publiée dans Journal of Nuclear Materials (« Volume 442, Issues 1–3, November 2013, Pages 17–28 »).

IV.2.1 Conditions expérimentales

Le verre utilisé pour les expériences de cette étude est le verre de référence inactif SON68 (sans les platinoïdes) qui est le verre 30 du plan d'expérience développé durant la thèse (Tableau 38).

Les différentes expériences réalisées l'ont été :

- à différents pH (avec un même taux initial de magnésium en solution) ;
- avec différents ajouts de magnésium en solution à pH libre ;
- avec différents apports de silicium en solution (pour voir si l'apport de silicium dans la solution permet une consommation du magnésium sans conséquence sur l'altération du verre).

De plus, un ajout de magnésium a été fait dans une solution d'altération après avoir retiré la poudre de verre et un autre a été réalisé dans une expérience avec un autre rapport surface de verre sur volume de solution.

Tableau 38 : Composition en $\%_{massique}$ d'oxyde du verre 30

Oxyde	Teneur (en %massique)	Oxyde	Teneur (en %massique)
SiO_2	45,85	AgO	0,03
B_2O_3	14,14	CdO	0,03
Na_2O	10,22	SnO_2	0,02
Al_2O_3	5	TeO_2	0,23
CaO	4,07	Cs_2O	1,12
ZnO	2,53	BaO	0,62
NiO	0,43	Ce_2O_3	0,97
Fe_2O_3	3,03	Pr_2O_3	0,46
MoO_3	1,78	La_2O_3	0,94
ZrO_2	2,75	Nd_2O_3	2,03
MnO_2	0,39	Li_2O	1,99
SrO	0,35	Cr_2O_3	0,53
Y_2O_3	0,2	P_2O_5	0,29

En tout, 20 expériences ont été réalisées dans des conteneurs en téflon de type Savillex® placés dans une étuve à 50°C. De la poudre de verre est mise en présence de 10 mL d'eau déionisée (résistivité de 18,2 MΩ.cm) en utilisant un rapport S/V (surface de verre sur volume de solution) de 200 cm^{-1} (sauf pour l'expérience à 400 cm^{-1}). La fraction granulométrique de verre utilisée est 20-40 µm et la surface spécifique moyenne des grains de verre a été estimée à 0,1625 m²/g par une mesure BET Krypton. Ainsi, la masse de poudre de verre introduite est de 1,23 g (le double pour l'expérience à 400 cm^{-1}). L'intérêt d'une telle valeur de rapport S/V est que le système atteint rapidement un régime de vitesse très lente, liée à la saturation en silice de la solution et à la formation d'une pellicule d'altération passivante. Une perturbation est appliquée au milieu afin de perturber le système par la précipitation d'une phase magnésienne lorsque la vitesse d'altération du verre a chuté d'environ 2 ordres de grandeur par rapport à la vitesse initiale. En pratique, cela correspond à une vitesse comprise entre 2 et 5 10^{-4} $g.m^{-2}.j^{-1}$ et une durée de 29 jours (la vitesse initiale d'altération du verre est de 2 10^{-2} $g.m^{-2}.j^{-1}$ dans les conditions opératoires testées). La perturbation est de nature différente selon l'objectif : $MgCl_2$ pour apporter du magnésium en solution mais aussi HNO_3 ou NaOH pour ajuster le pH ou une solution basique (NaOH) saturée par rapport à la silice amorphe pour pouvoir introduire du silicium en solution qui ne provient pas de l'altération du verre.

Les conditions des 20 expériences réalisées sont regroupées dans le Tableau 39. Les solutions ont été analysées par chromatographie ionique (pour les alcalins et alcalino-terreux) et spectrométrie ultra-violet visible (pour le bore et le silicium) pour la première série d'expériences (indiquées par un a) et par ICP-AES (Si, B, Na, Li, Al, Fe, Mg, K, Ca, Mo, Cr et P) pour la seconde série d'expériences (indiquées par un b). La colonne « contexte » explique dans quel cadre est faite chaque expérience tandis que la colonne « ajout » précise quels ajouts sont réalisés. Les techniques d'analyses utilisées sont affichées dans la colonne « technique d'analyse » (CI pour Chromatographie Ionique, UV pour

spectrométrie UltraViolet visible et ICP-AES pour Inductive Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry).

Les prélèvements de solution ont lieu à des échéances comprises entre 1 et 232 jours selon les expériences et avec une fréquence plus grande au moment de l'ajout (3 prélèvements le jour suivant l'ajout de Mg et tous les quelques jours par la suite). Une mesure de pH à 50°C est réalisée avant chaque prélèvement. Environ 0,4 mL de solution sont prélevés avec une seringue et sont filtrés à 0,45 µm avant d'être placés dans des bouillottes. Une dilution par l'eau (pour les analyses CI et UV) ou par HNO_3 (pour les analyses ICP-AES) est réalisée pour chaque bouillotte et l'intégralité des masses sont pesées au dixième de milligramme afin de calculer le coefficient de dilution. Le volume de solution prélevé est compensé par un ajout d'eau ultrapure MilliQ (résistivité de 18,2 MΩ.cm) d'un volume égal au volume prélevé plus le volume correspondant à la perte d'eau par évaporation constatée entre deux échéances. Ceci est effectué afin que la solution altérante ait toujours un volume de 10 mL.

Tableau 39 : Tableau regroupant les conditions des expériences de suivi cinétique de l'impact de la précipitation sur l'altération du verre

Expérience	Contexte	Ajout	Technique d'analyse	Remarque
Sans Mg a	référence	aucun	CI + UV	duplication
Sans Mg b			ICP-AES	
Mg 50 mg/L	Effet d'un ajout de Mg à différentes concentrations	Mg 50 mg/L à 29 jours	CI + UV	
Mg 100 mg/L a		Mg 100 mg/L à 29 jours	CI + UV	duplication
Mg 100 mg/L b			ICP-AES	
Mg 200 mg/L		Mg 200 mg/L à 29 jours	CI + UV	
Mg 100 mg/L 169J	Effet d'un ajout de Mg à une autre échéance	Mg 100 mg/L à 169 jours	ICP-AES	
Mg 100 mg/L 400cm^{-1}	Effet d'un ajout de Mg à un autre S/V	Mg 100 mg/L à 29 jours (S/V=400 cm^{-1})	ICP-AES	
Mg 100 mg/L a suite	Effet d'un second ajout de Mg	Mg 100 mg/L à 169 jours	ICP-AES	
Mg ajouté régulièrement 1 mg/L	Effet d'ajouts de Mg en faible quantité	Mg 1 mg/L régulièrement depuis le 29ème jour	CI + UV	
Mg ajouté régulièrement 100 mg/L	Effet d'ajouts de Mg en grande quantité	Mg 100 mg/L régulièrement depuis le 29ème jour	ICP-AES	30 ajouts en 92 jours
Mg 100 mg/L à t=0	Effet d'un ajout de Mg sans gel d'altération	Mg 100 mg/L à 0 jour	ICP-AES	pH (initial de la solution avec Mg)=9,35
pH=8 a	Influence du pH	pH=8 depuis le 25ème jour Mg 100 mg/L à 29 jours	CI + UV	duplication
pH=8 b			ICP-AES	
pH=10,5 a		pH=10,5 depuis le 25ème jour Mg 100 mg/L à 29 jours	CI + UV	duplication
pH=10,5 b			ICP-AES	
Si 100 mg/L	Effet d'un ajout de Mg avec différentes [Si]	Ajout de Si à 28 jours: Si 100 mg/L avant l'ajout de Mg 100 mg/L à 29 jours	CI + UV	
Si 125 mg/L		Ajout de Si à 28 jours: Si 125 mg/L avant l'ajout de Mg 100 mg/L à 29 jours	CI + UV	
Mg 100 mg/L sans verre	Effet d'un ajout de Mg dans une solution d'altération sans verre	Solution d'altération du verre filtrée à 29 jours Mg 100 mg/L dans cette solution à 29 jours	CI + UV	
Mg 100 mg/L sans verre suite		Ajout de Si (75 ppm atteint en solution) dans l'expérience Mg 100 mg/L sans verre à 169 jours		

Pour la suite, les concentrations « all » désignent les concentrations qu'il y aurait en solution sans les prélèvements et elles sont calculées en faisant le cumul de la concentration en solution avec les concentrations élémentaires contenues dans les prélèvements successifs destinés aux analyses.

Les expériences mises en place pour étudier l'impact cinétique de la précipitation d'une phase magnésienne sur l'altération du verre concernent les effets de la concentration de magnésium ajoutée en solution, du pH, de la concentration de silicium en solution, de la présence ou non du verre, de la période de pré-altération et du rapport S/V. Une première série d'expériences a été développée et suivie par chromatographie ionique et spectrométrie ultra-violet visible et une deuxième série a été étudiée et analysée par ICP-AES avec des expériences dupliquées pour confirmer les premières observations.

IV.2.2 Résultats des expériences précipitation et altération

Les résultats des expériences de suivi cinétique de l'impact de la précipitation sur l'altération du verre sont présentés dans cette partie en regroupant les expériences selon les effets étudiés. A titre d'exemple, la Figure 113 présente l'allure typique de l'altération du verre avant et après l'ajout de magnésium : avant 29 jours, la vitesse d'altération du verre s'est infléchie, après 29 jours (après l'ajout de magnésium), la vitesse d'altération augmente pour ralentir ensuite de nouveau avec la diminution du magnésium dans le milieu.

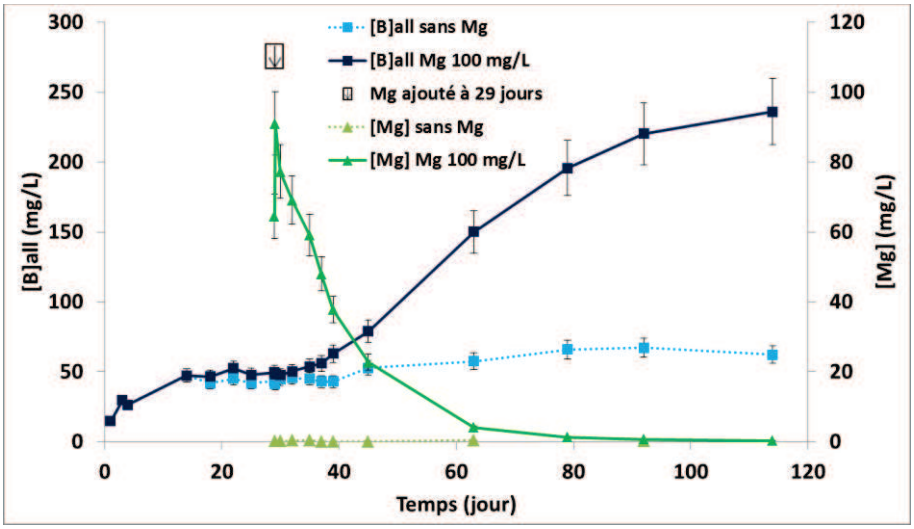


Figure 113 : Evolution des concentrations en B et Mg avant et après un ajout de Mg en solution à 29 jours.

IV.2.2.1 Nature de la phase formée

Lorsqu'un ajout de magnésium est réalisé au cours d'une expérience d'altération d'un verre par de l'eau, le magnésium est consommé lors de la précipitation d'une phase de type phyllosilicate [25] et [26]. Cette phase a été identifiée par plusieurs essais de ce type menés à d'autres occasions [31] ; [32]; [39], [

[41] ; [42]; [43] et [44]. Il s'agit d'une phase phyllosilicate de type smectite trioctaédrique. Il est également à noter que l'altération de verre contenant du magnésium (ce n'est pas le cas du verre SON68) montre la précipitation de phases magnésiennes et une vitesse d'altération du verre plus élevée qu'en absence de magnésium [41], [51], [52] et [66].

Tous nos essais n'ont pas permis de vérifier que la phase était systématiquement de nature smectite trioctaédrique car leurs conditions d'altération ne permettent pas de récupérer suffisamment de phase via les techniques classiques de séparation comme la sonification ou bien la séparation par solubilisation de la phase dans l'éthanol pur. Il s'avère que la quantité de phases précipitée est faible et qu'il est difficile de séparer les phases du verre. Toutefois, des images MEB et une analyse en DRX (Figure 114) sur la phase surnageant en solution (phase qui flotte dans la solution d'altération sans être accrochée au verre) confirment que la phase formée est bien du type phyllosilicate pour l'essai à pH=10.5. En effet, l'image MEB montre une phase du même type que dans des études précédentes [2], [31], [51] et [97] et le diffractogramme de DRX présente un pic caractéristique des plans (060) à 1,54 angströms, un pic à 2,56 angströms, une zone amorphe entre 3 et 4,5 angströms et un pic associé aux plans (001) vers 15 angströms qui sont caractéristiques d'un phyllosilicate [26], [31], [51] et [98].

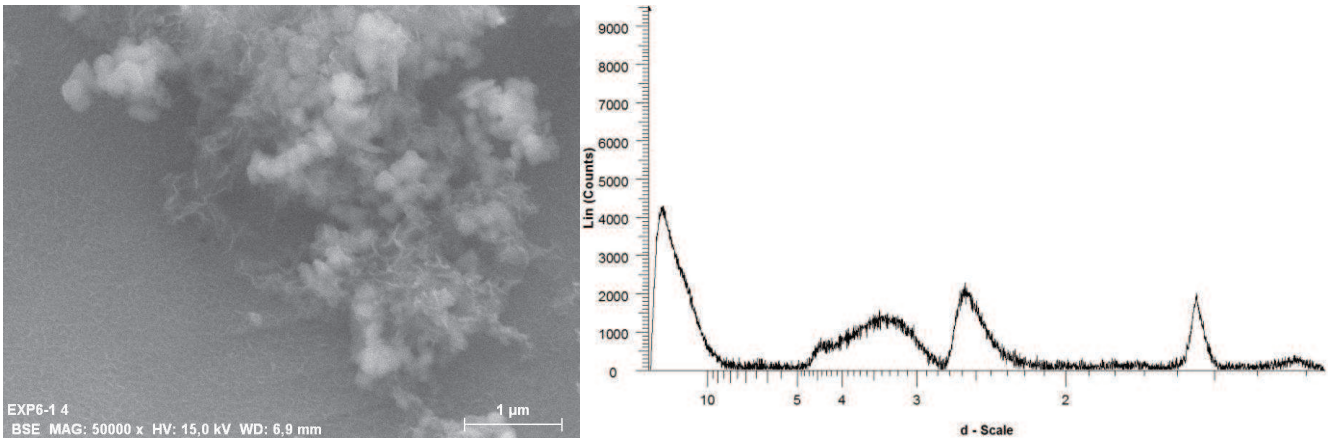


Figure 114 : Image MEB et diffractogramme DRX de la phase formée surnageant en solution dans l'expérience à pH=10,5

Pour l'ensemble de cette étude (IV.2), il est fait l'hypothèse que la phase formée est de même nature structurale dans chacune des expériences.

IV.2.2.2 Effet d'un ajout ponctuel de Mg à différentes concentrations

Pour étudier l'effet de la quantité de magnésium ajouté au milieu, trois expériences sont réalisées avec des ajouts à 29 jours visant des concentrations de magnésium en solution de 50, 100 et 200 $mg.L^{-1}$ (Figure 115). Comme le montre la Figure 115a, la consommation du magnésium débute dès son ajout et l'intégralité du magnésium est consommée au bout d'environ 15 jours pour l'expérience à 50 $mg.L^{-1}$, 35 jours pour l'expérience à 100 $mg.L^{-1}$ et 60 jours pour l'expérience à 200 $mg.L^{-1}$. Pour les

trois teneurs en magnésium, les vitesses de consommation du magnésium sont du même ordre de grandeur de 1,2-1,6 10^{-3} mmol.j^{-1} et diminuent lorsque la concentration en magnésium devient quasi-nulle (Figure 115b). Il est à noter qu'une légère inflexion apparaît vers 35 jours sur les évolutions des [Mg]all pour Mg 100 mg/L et Mg 200 mg/L (Figure 115b). Bien que la consommation de magnésium débute dès son ajout, son impact sur l'altération du verre n'est pas immédiat (Figure 115c). En effet, il existe un retard de l'ordre de 6-8 jours avant que la libération de bore en solution devienne significative. Ensuite, la vitesse d'altération du verre est la même dans les 3 cas à environ 4 10^{-3} g.m^{-2}.j^{-1} (soit un ordre de grandeur de plus qu'avant l'ajout) et cette vitesse se maintient plus longtemps dans les cas où la teneur de magnésium ajoutée est plus élevée (Tableau 40). Ainsi, la quantité de verre altéré est plus élevée lorsque la quantité de magnésium consommé par précipitation est plus importante. En outre, une diminution du pH est observée aux premiers instants de la précipitation avant que le pH n'augmente suite à l'accélération de l'altération du verre (Figure 115d). Les concentrations en silicium en solution diminuent au début de l'ajout de magnésium ce qui traduit une participation du silicium présent en solution à la formation de la phase magnésienne (Figure 115e). Par la suite, elles augmentent avec l'augmentation du pH du milieu. Quant aux concentrations en calcium (Figure 115f), elles augmentent rapidement juste après l'ajout de magnésium avant de diminuer par la suite lorsque le pH augmente.

Tableau 40 : Vitesses d'altération du verre pour les expériences sans et avec ajout de 50, 100 ou 200 mg.L^{-1} de Mg à 29 jours

Vitesse (en 10^{-4} g.m^{-2}.j^{-1})							
Période (en jour):	**18-29**	**29-37**	**37-45**	**45-63**	**63-79**	**79-92**	**92-114**
Sans Mg a	1,6	3,3	8,9	3,0	1,0 (**période = 63-114**)		
Mg 50 mg·L^{-1}	6,9	4,1	31	37	13	12	6,5
Mg 100 mg·L^{-1} a	3,1	8,0	29	45	33	21	8,2
Mg 200 mg·L^{-1}	10	17	37	43	40	31	23

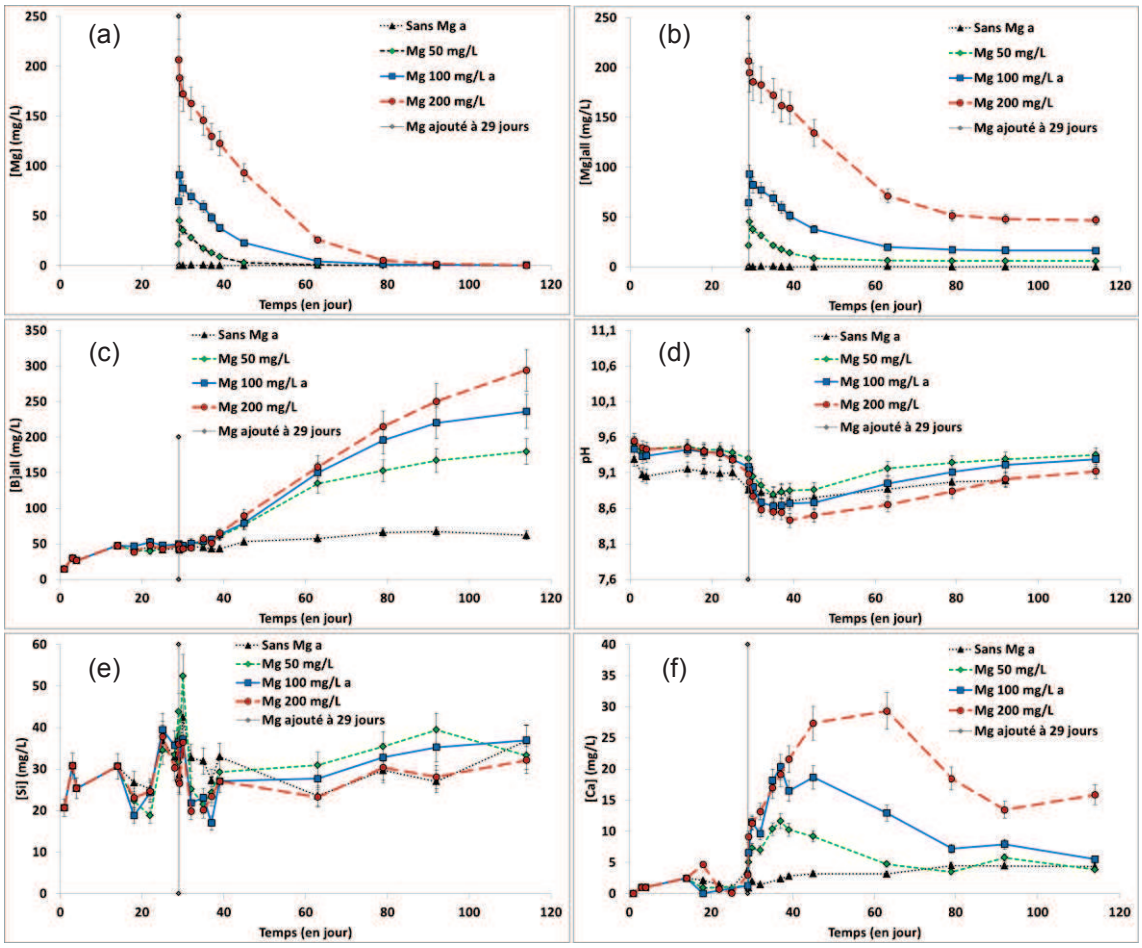


Figure 115 : Evolution de [Mg] (a), [Mg]all (b), [B]all (c), pH (d), [Si] (e) et [Ca] (f) en fonction du temps pour les expériences sans et avec ajout de 50; 100 ou 200 mg.L^{-1} de Mg à 29 jours (barre d'erreur à 10% pour les concentrations et +ou- 0,1 pour le pH)

Bien qu'ayant un effet sur les quantités de verre altéré, la concentration en magnésium apportée au milieu ne semble donc pas avoir d'influence sur la cinétique de précipitation de la phase magnésienne étant donné que la vitesse de consommation du magnésium est du même ordre de grandeur tant qu'il reste du magnésium en solution. L'impact de la précipitation sur la cinétique d'altération du verre devient significatif avec un retard de quelques jours par rapport à l'ajout de magnésium. Pendant ce délai, la formation de la phase entraîne une augmentation des concentrations en calcium et une diminution du pH et des teneurs de silicium en solution.

IV.2.2.3 Effets d'ajouts réguliers en Mg

Afin d'étudier le comportement du verre lorsque la présence du magnésium ne limite pas la précipitation, des ajouts réguliers (tous les jours ouvrables) visant à augmenter la concentration de magnésium en solution de 100 mg.L^{-1} à chaque ajout sont réalisés à partir de 29 jours d'altération (Figure 116). Comme pour les expériences précédentes, la consommation de magnésium débute dès le premier ajout (Figure 116a) et la libération de bore accélère au bout de 6-8 jours après le premier ajout de magnésium (Figure 116c). Par la suite, la vitesse d'altération du verre se maintient à environ

de 5-6 10^{-3} $g.m^{-2}.j^{-1}$ pour une consommation moyenne de magnésium d'environ 2,0 10^{-3} $mmol.j^{-1}$. Durant cette période, la dissolution du verre est congruente car les vitesses d'altération du verre calculées à partir du bore, du lithium, du sodium, du calcium et du molybdène sont similaires (Tableau 41). Ces éléments ne participent donc pas à la formation d'un gel. Or, si les éléments B, Li, Na et Mo peuvent être très mobiles, ce n'est habituellement pas le cas du calcium qui est réputé pour se maintenir au sein du gel d'altération [66] et [99]. En ce qui concerne le pH (Figure 116d), il diminue rapidement dès le début de la précipitation pour ensuite atteindre lentement un plateau vers 7,9. Quant à la concentration de silicium en solution (Figure 116e), elle diminue au début de la précipitation et devient constante vers 25 $mg.L^{-1}$ par la suite.

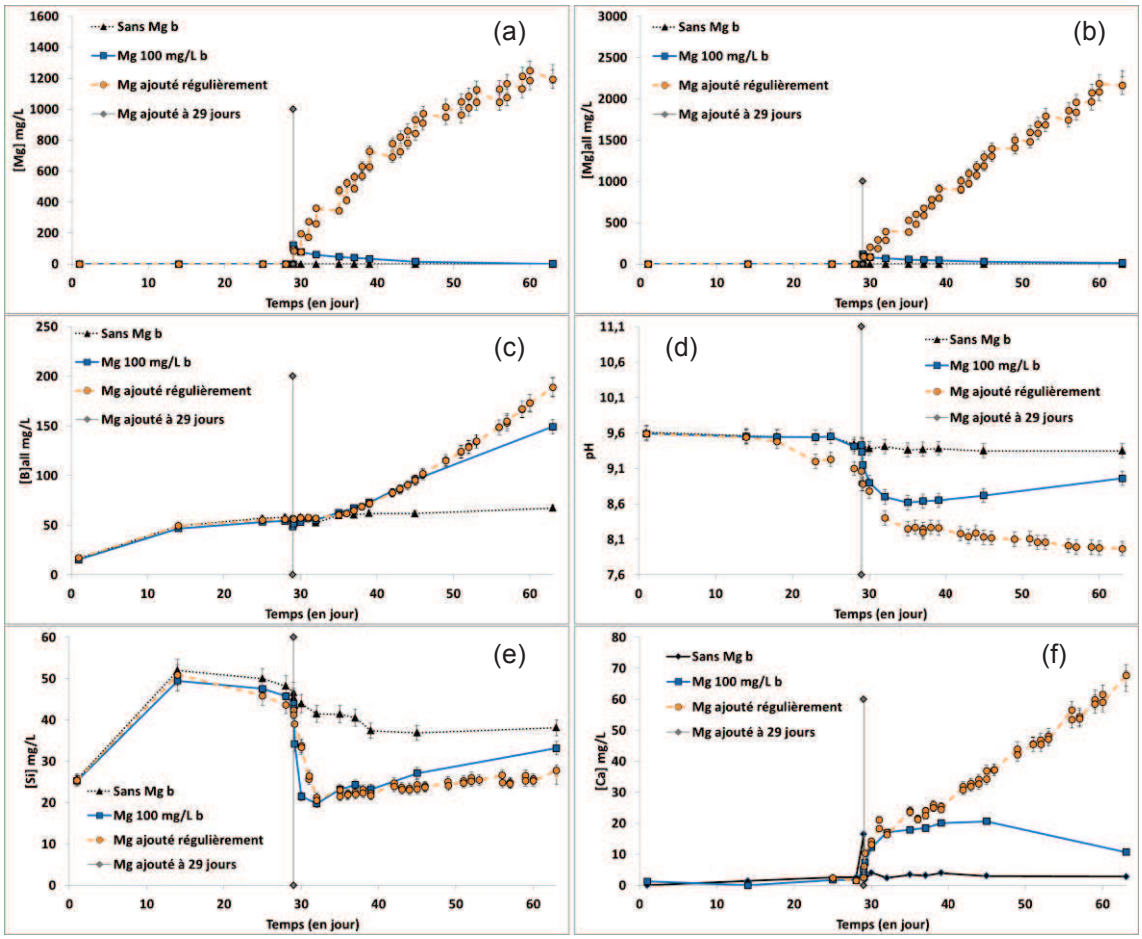


Figure 116 : Evolution de [Mg] (a), [Mg]all (b), [B]all (c), pH (d), [Si] (e), [Ca] (f) en fonction du temps pour les expériences sans et avec ajout de 100 $mg.L^{-1}$ de Mg à 29 jours et avec des ajouts réguliers de 100 $mg.L^{-1}$ à partir du 29ème jour (barre d'erreur = 5% pour les concentrations et +ou- 0,1 pour les pH)

Tableau 41 : Vitesses d'altération du verre calculées via différents éléments pour l'expérience avec ajouts réguliers de 100 mg.L^{-1} de Mg à partir du 29ème jour

Mg ajouté régulièrement	Vitesse (en 10^{-4} g.m^{-2}.j^{-1})					
Période	**B all**	**Si**	**Li all**	**Na all**	**Ca all**	**Mo all**
30-35	8,0		8,8	14	44	8,4
35-45	40	0,29	45	46	44	44
45-63	59	0,45	67	61	57	66

IV.2.2.4 Ajout de Mg sans pré-altération

Pour étudier l'impact de l'apport de magnésium sur l'altération d'un verre sans pré-altération, une expérience avec une concentration initiale de 100 mg.L^{-1} de magnésium a été réalisée (Figure 117). Dans le but de comparer les cinétiques de précipitation avec les autres expériences, un pH de 9,35 est imposé à la solution d'altération initiale et laissé libre par la suite (Figure 117d). La consommation de magnésium débute dès les premiers instants (Figure 117a) et une baisse du pH est observée durant cette période avant que ce dernier augmente lentement à partir du sixième jour (Figure 117d). Ensuite, jusqu'au moins 16 jours, le magnésium est consommé à une vitesse d'environ 1,2-1,6 10^{-3} mmol.j^{-1} (Figure 117b) ce qui est de l'ordre de grandeur de la consommation de magnésium pour les expériences avec un ajout à 29 jours. Cependant, il faut noter la présence d'une inflexion dans l'évolution des concentrations de Mg corrigées ([Mg]all) vers 3-6 jours pour l'expérience sans pré-altération. Par contre, l'inflexion n'est pas aussi visible pour l'expérience Mg 100 mg/L b que pour l'expérience Mg 100 mg/L a et cela peut être dû à une inflexion qui n'est peut-être pas significative ou bien au fait que les coefficients de dilution pour les échéances à 32, 37 et 39 jours ont été corrigés suite à des problèmes de dilution. En tout cas au final, il n'y a plus de magnésium en solution (Figure 117a). La libération de bore en solution se fait initialement rapidement avec une vitesse de 6 10^{-3} g.m^{-2}.j^{-1} qui se maintient une dizaine de jours et les quantités de bore passé en solution sont un peu plus élevées que celles observées quand un gel a pu initialement se former (Figure 117c). Les quantités de silicium en solution augmentent en début d'altération pour atteindre au bout de 8 jours des concentrations d'environ 30 mg.L^{-1} en solution (Figure 117e). Quant aux concentrations de calcium en solution (Figure 117f), elles augmentent sur les 6 premiers jours avec une vitesse de 5,3 10^{-3} g.m^{-2}.j^{-1} du même ordre de grandeur que la vitesse d'altération du verre calculée à partir du B. Par la suite, elles atteignent un palier vers 20 mg.L^{-1} et elles diminuent lorsque le pH augmente. En considérant que le calcium provenant de l'altération du verre va uniquement en solution ou dans le gel d'altération, il y a environ 10% du calcium issu de l'altération du verre qui est dans le gel à 6 jours, 30% à 10 jours et 50% à 16 jours. Cela traduit une évolution de la formation du gel qui accélère à partir de 6 jours.

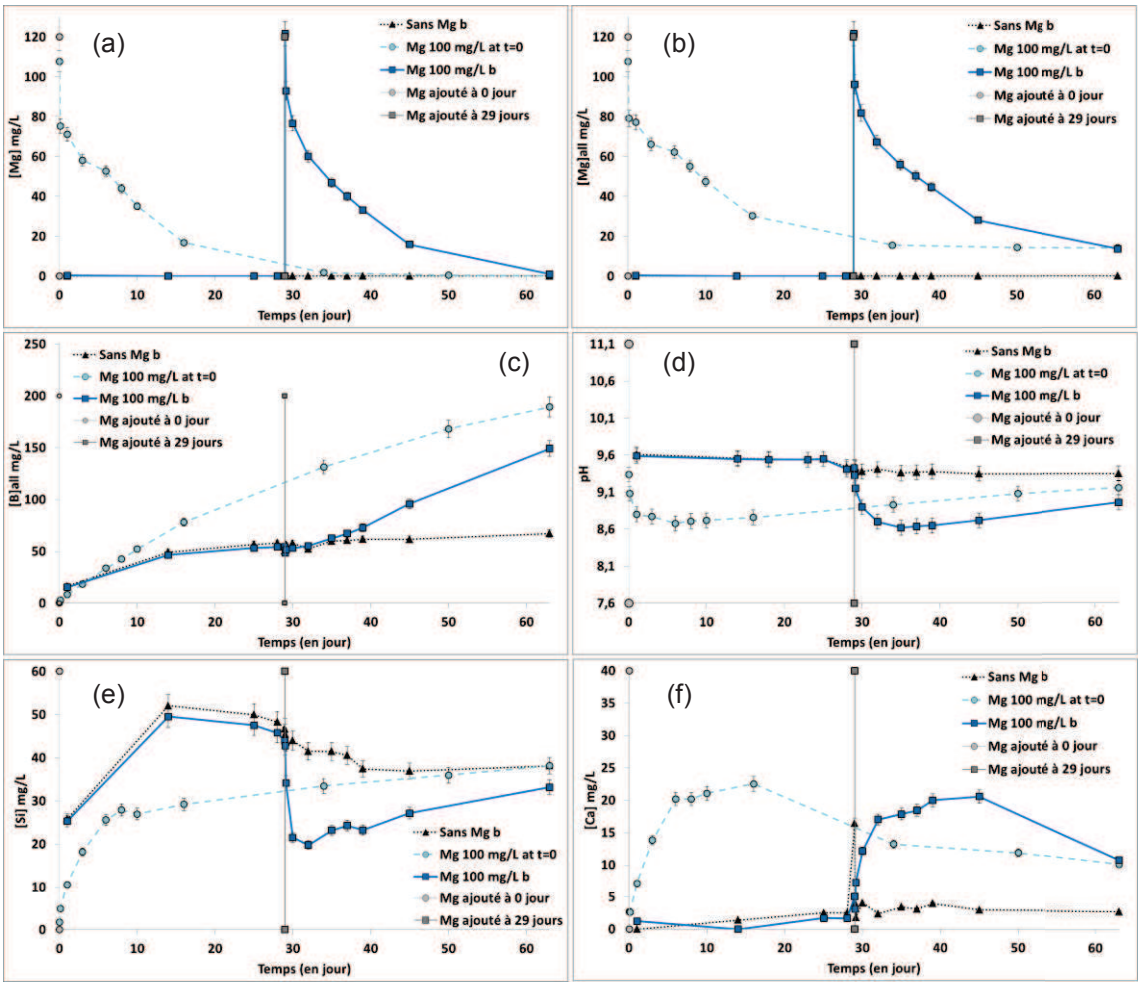


Figure 117 : Evolution de [Mg] (a), [Mg]all (b), [B]all (c), pH (d), [Si] (e) and [Ca] (f) en fonction du temps pour les expériences sans et avec ajout de 100 mg.L^{-1} de Mg à 0 et 29 jours (barre d'erreur à 5% pour les concentrations et +ou- 0,1 pour les pH)

IV.2.2.5 Concentration seuil en magnésium

Dans le but d'étudier l'étape de nucléation et de déterminer s'il existe une concentration seuil de magnésium à franchir pour permettre la précipitation, des ajouts réguliers visant à augmenter la concentration en magnésium de 1 mg.L^{-1} par ajout sont réalisés à partir de 29 jours de pré-altération (Figure 118). Etant donné que la chromatographie ionique est étalonnée entre 0,1 et 10 mg/L pour le magnésium et qu'une dilution d'un facteur proche de 40 est réalisée pour chaque prélèvement, les teneurs inférieures à 4 mg.L^{-1} sont en dessous de la gamme d'étalonnage. Cependant, des informations qualitatives peuvent être exploitées et les teneurs en magnésium dosées pour le témoin sans magnésium donnent une indication des teneurs en Mg analysées en l'absence de magnésium en solution. Ainsi, il est observé que le magnésium est consommé dès le premier ajout et systématiquement après chacun des ajouts suivants (Figure 118).

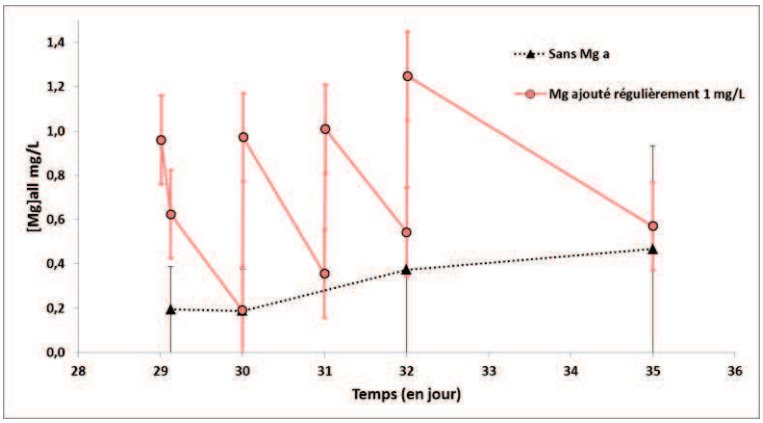


Figure 118 : Evolution de [Mg]all en fonction du temps pour les expériences sans ajout et avec ajouts réguliers de 1 mg.L^{-1} à partir du 29ème jour (barre d'erreur = 100% pour la référence sans ajout et +ou- 0,2 mg.L^{-1} pour l'expérience avec ajouts régulier de Mg)

IV.2.2.6 Effet du pH

Afin d'étudier l'effet du pH sur les conséquences d'un ajout ponctuel de Mg à 29 jours, des expériences où le pH est maintenu à 8 (par ajout de HNO_3) et 10,5 (par ajout de NaOH) ont été réalisées et dupliquées pour vérifier les premières conclusions. Les résultats dupliqués étant similaires, les observations sont bien significatives et seuls les résultats de la série b sont présentés sur la Figure 119. A partir de 25 jours, le pH est régulièrement ajusté pour être maintenu à sa valeur de consigne (Figure 119d). Pour les expériences à pH=10,5, le magnésium est entièrement consommé 2 jours après l'ajout alors que pour les expériences à pH=8, il est très peu consommé au bout de 20 jours et commence à l'être un peu plus par la suite lorsque le maintien du pH à 8 se fait de façon plus espacée (Figure 119a). La libération de bore en solution pour les expériences à pH=8 est équivalente à la référence sans ajout de magnésium (Figure 119c). Pour les expériences à pH=10,5, les quantités de bore en solution augmentent immédiatement après l'ajout de magnésium en atteignant une vitesse maximale d'environ 6 10^{-3} g.m^{-2}.j^{-1} (entre 30 et 35 jours) tandis que la libération de bore accélère uniquement 6 jours après dans le cas où le pH est laissé libre (Figure 119c). Les concentrations en solution de silicium des expériences à pH=10,5 chutent fortement de 70 à 10 mg.L^{-1} juste après l'ajout de magnésium et elles augmentent de nouveau jusqu'à 70 mg.L^{-1} au bout d'environ 8-10 jours (Figure 119e). Cette augmentation du silicium en solution correspond à une vitesse équivalente d'altération du verre (en considérant que c'est le verre qui apporte le silicium en solution) d'environ 2 10^{-3} g.m^{-2}.j^{-1} (entre 30 et 35 jours). En ce qui concerne les concentrations de silicium des expériences à pH=8 (Figure 119e), elles suivent des évolutions similaires aux expériences de référence à pH libre. Quant aux teneurs en calcium (Figure 119f), elles augmentent au-delà de 20 mg.L^{-1} après l'ajout pour les expériences à pH=10,5 et diminuent aussi vite pour atteindre un palier d'environ 4 mg.L^{-1} dès le jour 30. Concernant les expériences à pH=8, les concentrations de calcium augmentent jusqu'à une vingtaine de mg.L^{-1} après l'ajout de magnésium et elles restent à ces teneurs par la suite.

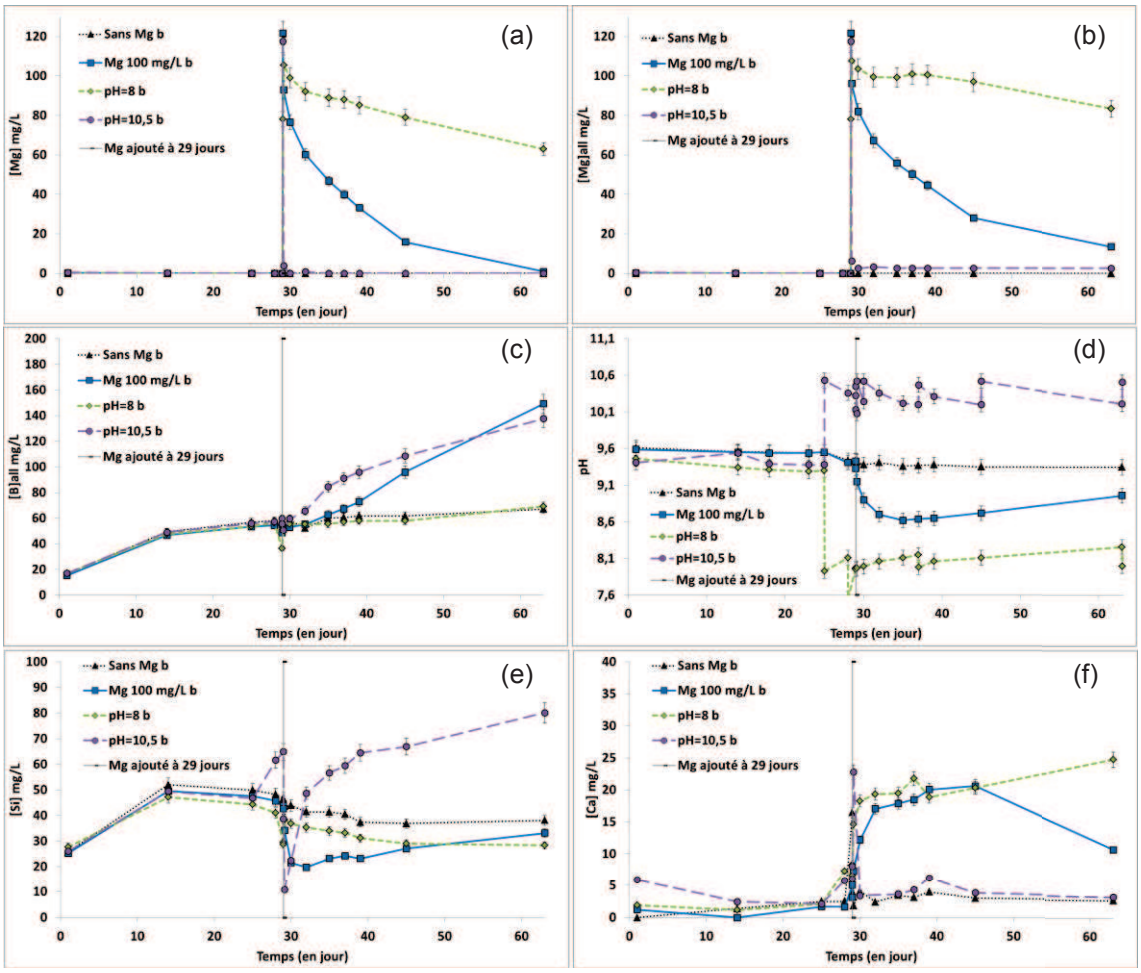


Figure 119 : Evolution de [Mg] (a), [Mg]all (b), [B]all (c), pH (d), [Si] (e) and [Ca] (f) en fonction du temps pour les expériences dupliquées sans et avec ajout de 100 mg.L^{-1} à 29 jours avec un pH libre, pH=8 ou pH=10,5 (barre d'erreur à 5% pour les concentrations et 0,1 pour les pH)

Le pH a donc une grande influence sur la cinétique de précipitation de la phase magnésienne. Les pH élevés favorisent la précipitation alors qu'un pH proche de 8 limite fortement la précipitation dans ces conditions d'expériences.

IV.2.2.7 Effet du taux de silicium

Deux expériences avec un ajout de silicium en solution à 28 jours sont réalisées pour étudier l'influence du silicium en solution sur la précipitation et comprendre le rôle des différentes sources de Si (Figure 120). Le silicium est apporté par l'ajout de quelques gouttes (0,2 et 0,4 mL) d'une solution dans laquelle de la silice amorphe a été dissoute jusqu'à hauteur de 1430 mg.L^{-1} à pH=11. Ainsi, au moment de l'ajout de magnésium à 29 jours, les concentrations de silicium sont de 100 mg.L^{-1} et 125 mg.L^{-1} avec respectivement pour ces deux expériences un pH de 9,3 et 9,6 (Figure 120e). La consommation de magnésium commence juste après l'ajout et se poursuit jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de magnésium en solution (Figure 120a). Aux premiers instants, la consommation de magnésium est plus rapide pour l'expérience où le silicium est présent en plus grande quantité en solution (Figure

120b) mais il n'est pas possible de conclure sur un effet du taux de silicium car le pH est également plus élevé. A partir du 30ème jour et tant qu'il reste du magnésium en solution, la vitesse de consommation de magnésium est de l'ordre de 1,2-1,6 10^{-3} mmol.j^{-1} pour chacune des expériences aux différents taux de silicium (Figure 120b). De plus dès le jour 32, le pH (Figure 120d) et la teneur de silicium en solution (Figure 120e) deviennent similaires dans les 3 expériences. Les concentrations en calcium (Figure 120f) augmentent après l'ajout de magnésium et diminuent par la suite en même temps que le pH augmente (Figure 120d). Il est à noter que l'augmentation de calcium en solution est plus faible lorsque la concentration de silicium avant l'ajout est plus élevée. Concernant l'altération du verre, la libération de bore (Figure 120c) devient significative vers 6 jours après l'ajout de magnésium et la quantité de bore passé en solution est plus faible pour des teneurs de silicium en solution plus élevées au moment de l'ajout de magnésium. A quantité de magnésium identique, le système verre/gel fournit moins de silicium quand ce dernier est apporté en partie par l'extérieur.

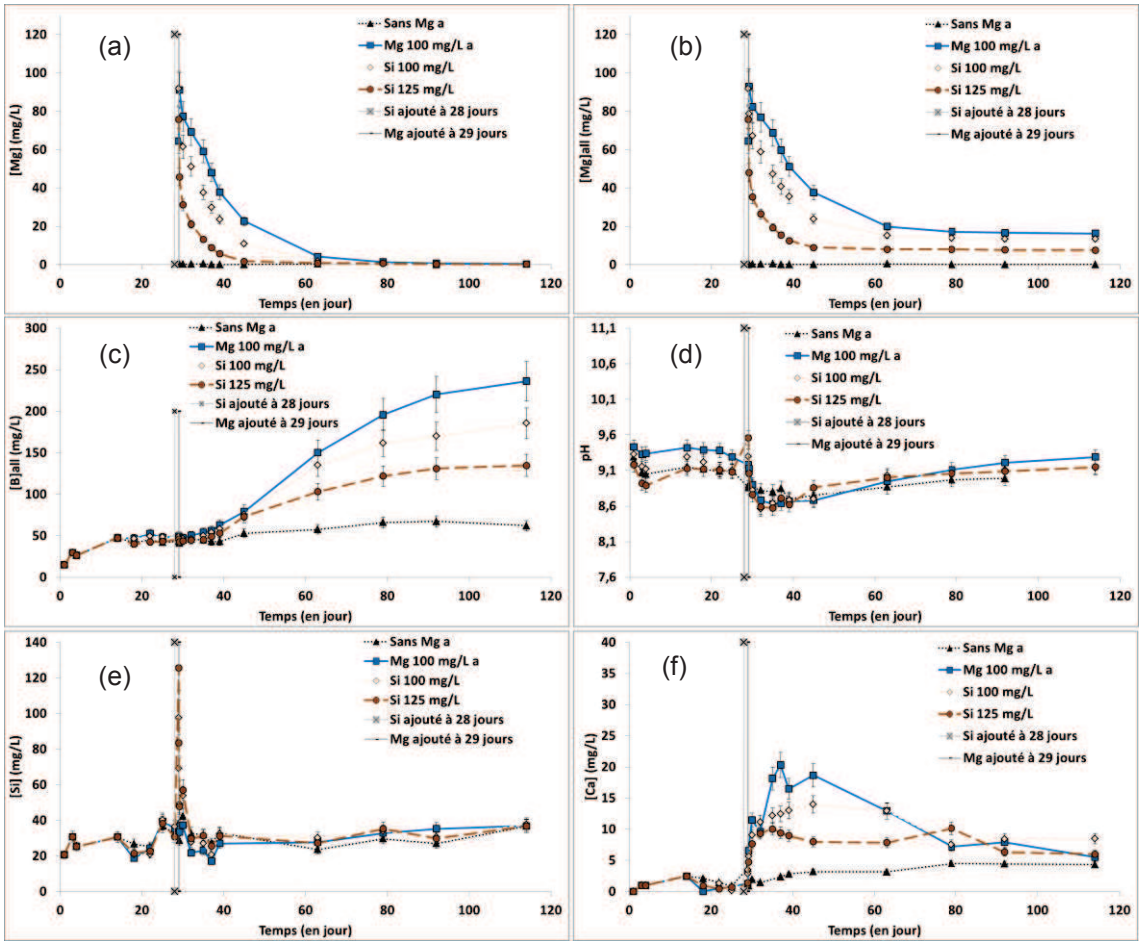


Figure 120 : Evolution de [Mg] (a), [Mg]all (b), [B]all (c), pH (d), [Si] (e) and [Ca] (f) en fonction du temps pour les expériences sans et avec ajout de 100 mg.L^{-1} de Mg à 29 jours lorsque [Si] = 36 ; 100 ou 125 mg.L^{-1} (barre d'erreur à 10% pour les concentrations et +ou- 0,1 pour les pH)

IV.2.2.8 Effet d'un autre rapport S/V

Une expérience identique à Mg 100 mg/L a été réalisée mais à un rapport S/V de 400 cm^{-1} (le double des autres expériences) pour étudier l'influence du rapport surface de verre sur volume de solution (cf Figure 121). Au moment de l'ajout de Mg à 29 jours, l'expérience Mg 100 mg/L 400cm^{-1} présente des quantités de verre altéré (Figure 121c) et des concentrations de Si en solution (Figure 121e) plus élevées que l'expérience à 200 cm^{-1} mais un pH identique (Figure 121d). Pour les deux expériences, la consommation du magnésium débute dès les premiers instants (Figure 121a), une baisse du pH (cf Figure 121d) et des [Si] (Figure 121e) sont observées avant une augmentation environ 3-6 jours après l'ajout ainsi qu'une hausse des concentrations en Ca (Figure 121f) avant une diminution 8 jours après l'ajout de Mg. En outre, la tendance est que l'augmentation du pH et des concentrations en Si après 3-6 jours est légèrement plus rapide pour l'expérience à 400 cm^{-1} par rapport à celle à 200 cm^{-1}. La consommation du Mg se fait à une vitesse similaire avec une légère tendance à une consommation plus rapide sur les premiers jours pour l'expérience Mg 100 mg/L 400cm^{-1}. Dans les deux cas, il n'y a plus de Mg en solution entre 16 et 34 jours après l'ajout de Mg (Figure 121a). La libération de B en solution se fait avec la même cinétique pour les deux rapports S/V (Figure 121c) tout le long des expériences.

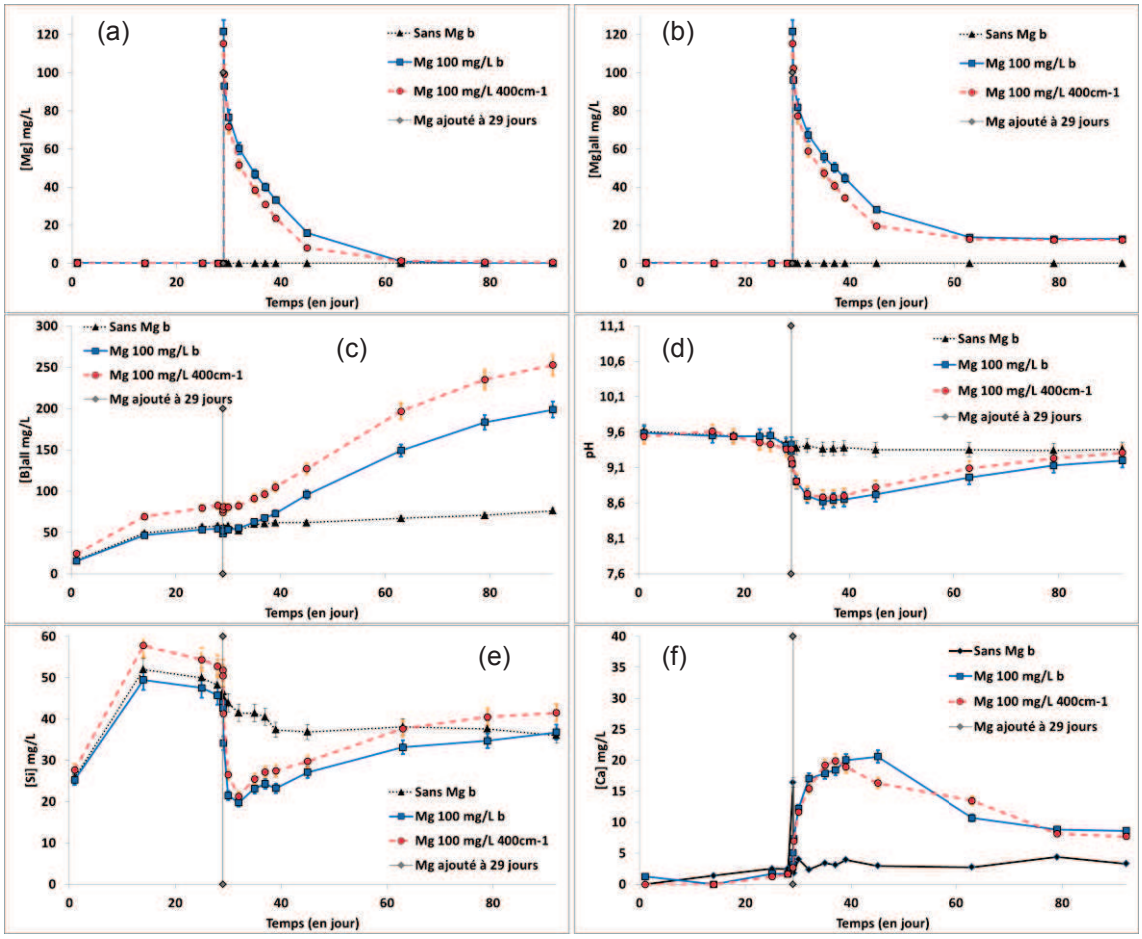


Figure 121 : Evolution de [Mg] (a), [Mg]all (b), [B]all (c), pH (d), [Si] (e) and [Ca] (f) en fonction du temps pour les expériences sans et avec ajout de 100 $mg.L^{-1}$ de Mg pour un rapport S/V de 200 et 400 cm^{-1} (barre d'erreur à 5% pour les concentrations et +ou- 0,1 pour les pH)

IV.2.2.9 Effet d'une plus longue pré-altération

Pour étudier l'effet d'une plus longue pré-altération, un ajout de Mg a été effectué à 169 jours d'altération au lieu de 29 jours pour les autres expériences. Sur la Figure 122, l'échelle de temps de l'expérience Mg 100 mg/L 169J a été décalée sur celle de l'expérience Mg 100 mg/L b de manière à confondre les échéances d'ajouts du Mg. Dès les premiers instants, la consommation de Mg débute (Figure 122a), un point d'inflexion apparaît environ 8 jours après l'ajout de Mg pour l'expérience Mg 100 mg/L 169J (Figure 122b). Il n'y a plus de Mg en solution au bout de 34-50 jours après l'ajout (Figure 122a). Durant ces 8 jours, le pH (Figure 122d) et les concentrations en Si (Figure 122e) diminuent tandis que les concentrations en Ca augmentent (Figure 122f). Par la suite, le pH et les concentrations en Si augmentent légèrement et les concentrations en Ca semblent rester constantes. Il est à noter que la libération de B en solution accélère au moins 16 jours après l'ajout de Mg pour l'expérience Mg 100 mg/L 169J contrairement à l'expérience Mg 100 mg/L b où l'accélération se fait au bout d'environ 3-6 jours. Enfin, la vitesse de libération du B se maintient durant la période analysée à environ 3 10^{-3} $g.m^{-2}.j^{-1}$ (Figure 122c) pour l'expérience Mg 100 mg/L 169J. Une hypothèse pour le temps d'induction plus long pourrait être la présence d'un gel plus épais dans le cas d'une plus longue pré-altération ce qui entrainerait une réserve plus grande de silicium et donc, une augmentation de l'altération plus tardive. Toutefois, il faut remarquer que les pH juste avant l'ajout de Mg pour les expériences Mg 100 mg/L b et Mg 100mg/L 169J sont respectivement de 9,4 et 8,9 (Figure 122d). Ainsi, l'étude de l'effet d'une plus longue pré-altération ne permet pas de conclure puisque le pH n'est pas le même juste avant l'ajout de magnésium.

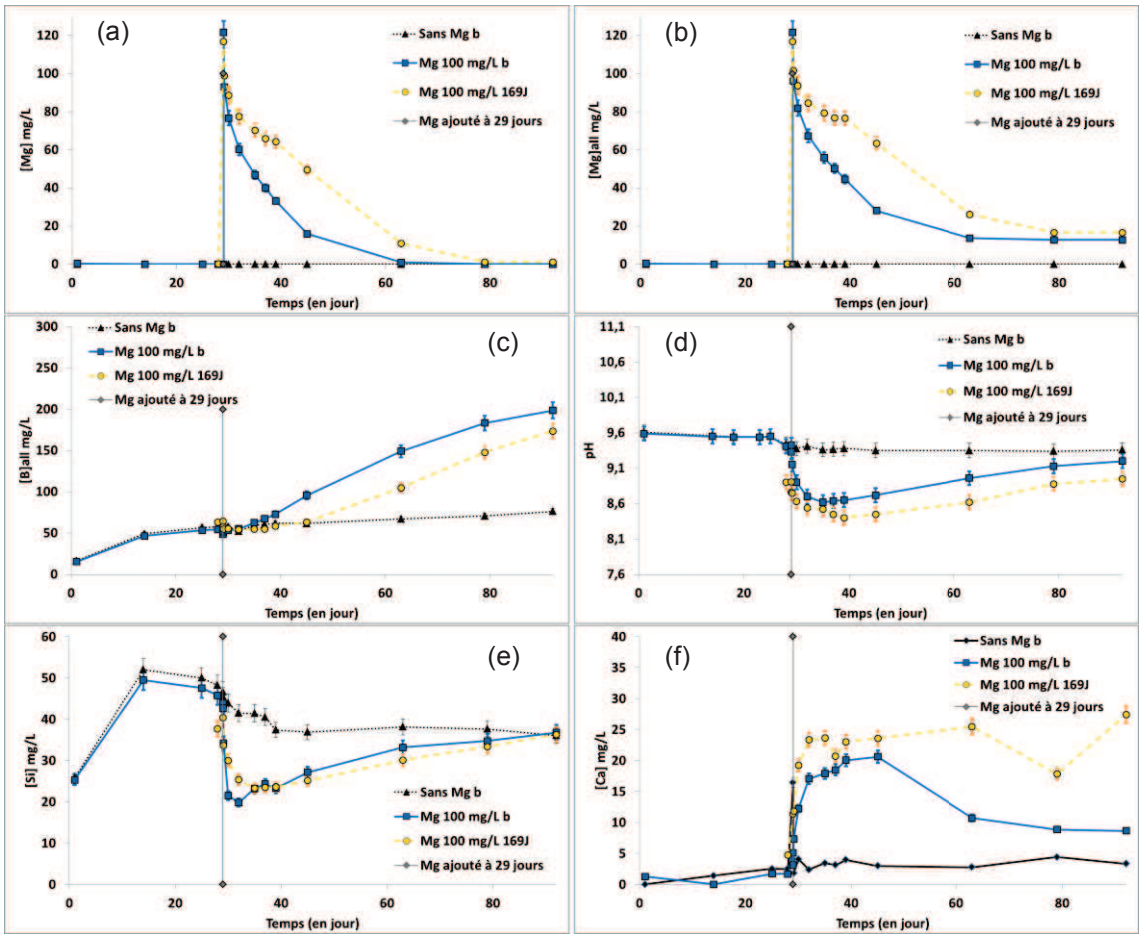


Figure 122 : Evolution de [Mg] (a), [Mg]all (b), [B]all (c), pH (d), [Si] (e) and [Ca] (f) en fonction du temps pour les expériences sans et avec ajout de 100 mg.L^{-1} de Mg à 29 jours et à 169 jours (barre d'erreur à 5% pour les concentrations et +ou- 0,1 pour les pH)

IV.2.2.10 Effet d'un deuxième ajout de Mg

Pour connaitre l'effet d'un deuxième ajout de Mg, l'expérience « Mg 100 mg/L a » a été prolongée en ajoutant du Mg à 169 jours de manière à atteindre 100 mg.L^{-1} de Mg en solution. Sur la Figure 123, l'échelle de temps de l'expérience « Mg 100 mg/L a suite » a été décalée sur celle de l'expérience « Mg 100 mg/L a » de manière à confondre les échéances d'ajouts du Mg.

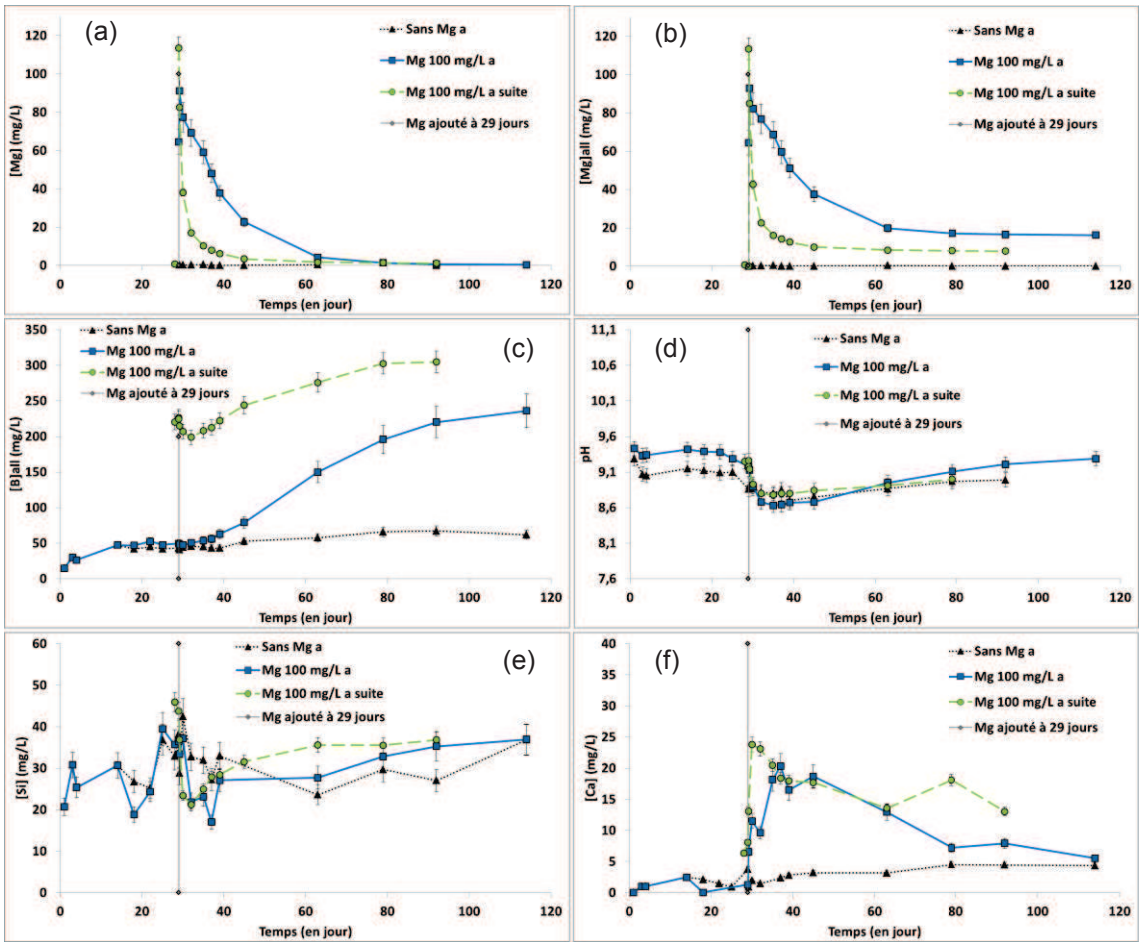


Figure 123 : Evolution de [Mg] (a), [Mg]all (b), [B]all (c), pH (d), [Si] (e) and [Ca] (f) en fonction du temps pour les expériences sans et avec ajout de 100 mg.L^{-1} de Mg à 29 jours et avec un second ajout de 100 mg.L^{-1} de Mg à 169 jours (barre d'erreur à 5% (Mg 100mg/L a suite) et 10% (Mg 100 mg/L a) pour les concentrations et +ou- 0,1 pour les pH)

Il est à noter que les pH avant ajout sont identiques pour les deux expériences (Figure 123d). La consommation du deuxième ajout de Mg débute instantanément, une plus grande quantité de Mg est consommée pour « Mg 100 mg/L a suite » par rapport à Mg 100 mg/L a » sur les quelques premiers jours (Figure 123b). Il n'y a plus de Mg en solution environ 34 jours après l'ajout pour « Mg 100 mg/L a suite » (Figure 123a). En ce qui concerne le silicium, les deux expériences étudiées ne présentent pas de différences significatives (Figure 123e). Du point de vue du Ca (Figure 123f), les concentrations en Ca augmentent d'avantage sur les 3 premiers jours pour « Mg 100 mg/L a suite » (jusqu'à 25 mg.L^{-1} contre 10 mg.L^{-1} pour Mg 100 mg/L a) et elles diminuent 6 jours après l'ajout de Mg pour les deux expériences. Enfin, il est difficile de déterminer l'instant où la libération de B accélère pour l'expérience « Mg 100 mg/L a suite » (Figure 123c) mais la vitesse d'altération maximale est maintenue moins longtemps que pour Mg 100 mg/L a. La vitesse calculée entre 35 et 45 jours pour « Mg 100 mg/L a suite est de 4 10^{-3} g.m^{-2}.j^{-1} et elle est de 2 10^{-3} g.m^{-2}.j^{-1} entre 45 et 79 jours.

Les hypothèses pour expliquer la consommation plus rapide du Mg peuvent être que la présence dans le milieu de la phase formée favorise la précipitation, que le gel ne soit pas identique au moment du premier et du deuxième ajout de magnésium.

IV.2.2.11 Effet d'un ajout de Mg dans une solution d'altération sans verre

Dans le but de savoir si le verre et sa surface sont nécessaires à la précipitation de la phase magnésienne, une expérience est réalisée en ajoutant le Mg dans la solution d'altération après avoir retiré toute la poudre de verre du réacteur (Mg 100 mg/L sans verre). Cette expérience a été prolongée par la suite en ajoutant du Si pour atteindre 75 mg.L^{-1} en solution à 169 jours (« Mg 100 mg/L sans verre suite »). Les résultats sont présentés dans la Figure 124 où l'échelle de temps de l'expérience « Mg 100 mg/L sans verre suite » a été décalée à celle de l'expérience « Mg 100 mg/L sans verre » de manière à confondre les échéances d'ajouts de Mg et de Si.

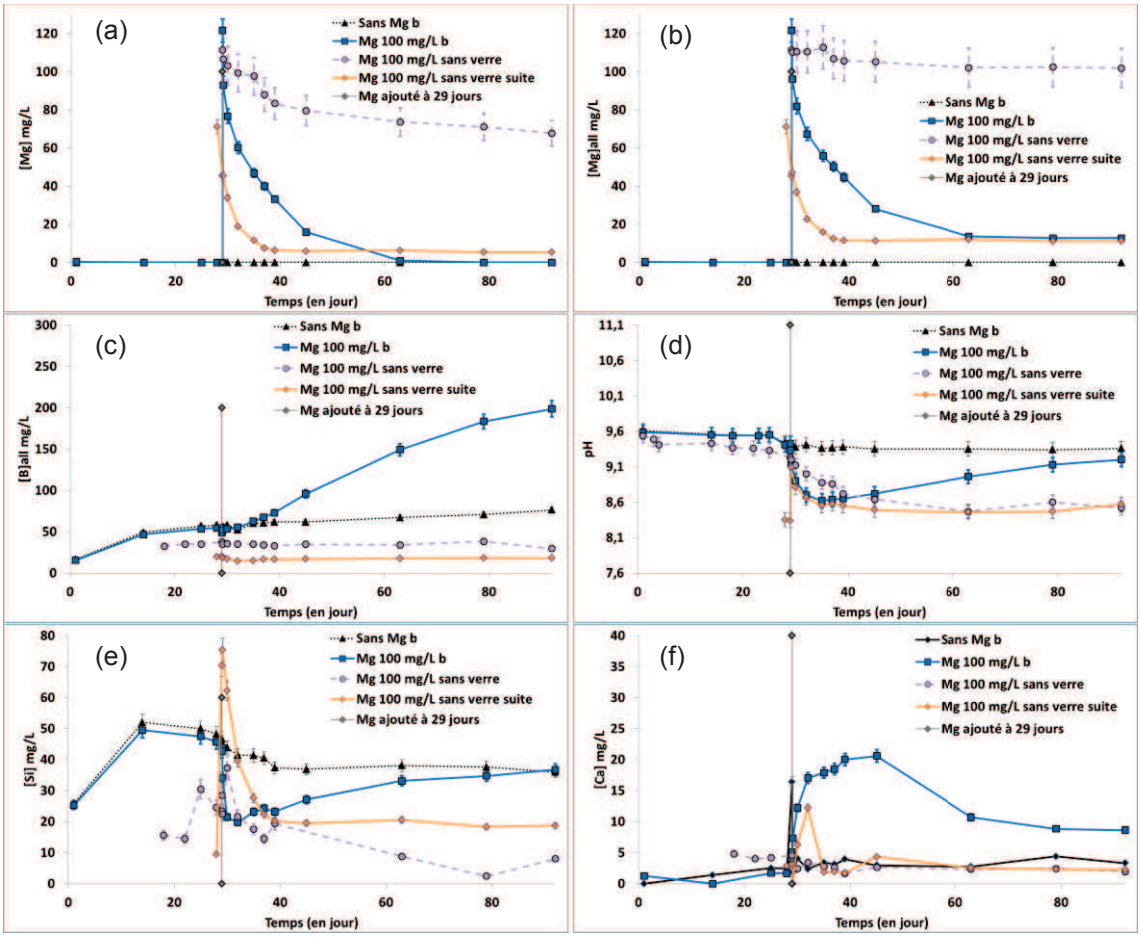


Figure 124 : Evolution de [Mg] (a), [Mg]all (b), [B]all (c), pH (d), [Si] (e) and [Ca] (f) en fonction du temps pour les expériences sans et avec ajout de 100 mg.L^{-1} de Mg à 29 jours et Mg 100 mg/L sans verre et Mg 100 mg/L sans verre suite (barre d'erreur à 5% (Mg 100mg/L sans verre suite) et 10% (Mg 100 mg/L sans verre) pour les concentrations et +ou- 0,1 pour les pH)

La consommation de Mg pour l'expérience « Mg 100 mg/L sans verre » est très faible comparée aux autres expériences de l'étude (environ 10 mg.L^{-1} en 85 jours) (cf Figure 124b). De plus, le pH diminue de 9,2 à 8,6 (Figure 124d), les concentrations en silicium diminuent de 25 à 5 mg.L^{-1} environ (Figure 124e) alors que les concentrations en Ca (Figure 124f) et B (Figure 124c) restent constantes. Cette

dernière observation était attendue puisqu'il n'y a pas de verre dans cette expérience. En ce qui concerne l'expérience « Mg 100 mg/L sans verre suite », il faut noter que l'ajout de Si via la solution basique fait à 169 jours (décalé à 29 jours sur Figure 124) a provoqué une augmentation du pH de 8,3 à 9,1. La consommation de Mg pour cette expérience débute instantanément, elle se fait à une vitesse plus grande que pour l'expérience « Mg 100 mg/L b » et la concentration en Mg atteint un plateau vers 5,5 $mg.L^{-1}$ à partir de 10 jours après l'ajout de Si (Figure 124a). De plus, le pH diminue de 9,1 à 8,5 (Figure 124d), les concentrations en Si passent de 75 à 19 $mg.L^{-1}$ en 10 jours et le plateau à 19 $mg.L^{-1}$ est maintenu par la suite (Figure 124e), les concentrations en B n'évoluent pas étant donné qu'il n'y a pas de verre dans le système (Figure 124c) et les concentrations en Ca restent constantes sauf sur les 3 premiers jours après l'ajout de Si où l'analyse indique une augmentation des concentrations en Ca pour l'expérience Mg 100 mg/L sans verre suite (Figure 124f).

Il semble que ce soit le pH (vers 8,5) qui limite la précipitation de la phase silicatée magnésienne pour ces expériences avec un ajout de magnésium dans la solution d'altération (après avoir enlevée la poudre de verre).

IV.2.3 Discussion

Les résultats présentés précédemment sont exploités dans cette partie en termes de relation entre la précipitation de la phase magnésienne et l'altération du verre et en faisant un bilan de matière pour déterminer le rapport molaire Mg/Si de la phase magnésienne formée.

IV.2.3.1 Précipitation de la phase magnésienne et altération du verre

L'altération du verre est impactée par la formation de phases magnésiennes. A ce titre, il est important de comprendre ce qui peut être limitant dans leur formation. En effet, plusieurs processus couplés entrent en jeu et la question est de savoir quelle cinétique limite la précipitation de la phase magnésienne et l'altération du verre ?

Les expériences présentées ici montrent que la précipitation de la phase magnésienne débute dès l'ajout de magnésium dans la solution altérante sans limitation cinétique de l'étape de nucléation (cf IV.2.2.5). De plus, une surface de verre n'est pas nécessaire pour que la précipitation ait lieu (cf IV.2.2.11). La précipitation de la phase magnésienne ne peut donc être limitée que par l'étape de croissance (cinétique de précipitation) ou bien par la disponibilité des éléments pouvant provenir de la solution, du verre ou de sa pellicule d'altération. Ainsi, cette phase a besoin de magnésium, de silicium et d'un pH supérieur à 8 (cf IV.2.2.6) pour se former dans les conditions expérimentales testées. Pour les teneurs d'ajouts de magnésium utilisées, le magnésium n'a pas d'effet mesurable sur la cinétique de croissance de la phase magnésienne tant qu'il reste du magnésium en solution (partie IV.2.2.2). Par contre, les pH élevés augmentent fortement la formation de la phase magnésienne alors qu'un pH aux alentours de 8 limite sa précipitation (cf IV.2.2.6).

Lorsque la précipitation de la phase magnésienne est déclenchée alors que le verre a déjà formé une couche d'altération (apport de magnésium après le début de l'altération par exemple), la cinétique d'altération du verre est impactée par la précipitation de la phase magnésienne avec un temps d'induction (Figure 115c, Figure 116c, Figure 118c, Figure 119c, Figure 120c, Figure 121c, Figure 122c et Figure 123c). L'hypothèse la plus plausible pour expliquer ce temps d'induction entre l'ajout de magnésium et l'augmentation de la vitesse d'altération du verre est que c'est le gel d'altération qui fournit, prioritairement et dans un premier temps, le silicium nécessaire à la précipitation de la phase magnésienne. Au fur et à mesure que le gel se dissout, il s'appauvrit en silicium et devient moins passivant entraînant une augmentation de la vitesse d'altération du verre au bout de quelques jours. Cette dissolution du gel dans les premiers instants qui suivent une perturbation est confortée par l'étude de Gin [7] pour laquelle une dissolution du gel entraînant un retard de la libération de B de quelques minutes est observée sur un verre SON68 placé dans une nouvelle solution d'eau pure au bout de 600 jours d'altération. Ce phénomène est également en accord avec la libération observée de calcium en solution qui proviendrait de la dissolution du gel (Figure 115f, Figure 116f, Figure 119f, Figure 120f, Figure 121f, Figure 122f et Figure 123f). Cette hypothèse semble la plus plausible pour expliquer la libération de calcium. En effet, l'augmentation de la concentration en Ca ne provient pas d'une pollution liée à l'ajout de Mg car l'analyse ICP-AES de la solution d'ajout de magnésium indique une présence du calcium uniquement sous forme de traces : rapport massique Ca/Mg=0,2%. L'hypothèse d'un échange d'ions Ca/Mg au sein du gel n'est pas non plus retenue car la présence du calcium dans le gel est plus stable que celle du magnésium [51] et [70] et les quantités de calcium libérées ne correspondent pas aux quantités de magnésium consommées. Le relâchement du Ca en solution suite à l'ajout de Mg tracerait donc la dissolution du gel et la coprécipitation du Si et du Mg. L'hypothèse explicative pour le temps d'induction est confirmée dans IV.2.2.4 où l'altération du verre augmente sans retard après l'ajout de magnésium en l'absence de gel à la surface du verre (Figure 117c).

Le temps d'induction entre l'ajout de magnésium et l'augmentation de la vitesse d'altération du verre dépend de la quantité de silicium retenue dans le gel initialement présent et de la vitesse à laquelle il est rendu disponible. En particulier, le gel semble pouvoir fournir très rapidement le silicium nécessaire à la formation de la phase magnésienne. C'est le cas dans les expériences à pH=10,5 où la consommation rapide de l'intégralité du magnésium demande un besoin rapide en silicium (cf Figure 119). Le silicium en solution ainsi qu'une grande partie du gel sont sollicités et fournissent le silicium pour la précipitation. La conséquence sur l'altération du verre est une augmentation immédiate des quantités de verre altéré après l'ajout de magnésium (Figure 119c). Ainsi, le pH est un paramètre qui influence fortement les cinétiques de formation de la phase secondaire et d'altération du verre. Or, ce paramètre évolue au fur et à mesure que se forme la phase secondaire (la précipitation diminue le pH) et que s'altère le verre (les libérations de sodium et de bore en provenance du verre impactent le pH du milieu). S'il vient à être imposé par le milieu environnant, l'influence du pH peut alors être prépondérante et des travaux comme ceux de Debure [100] et [101] étudient ces couplages pH/verre/phase secondaire. En ce qui concerne la quantité de silicium

disponible dans le gel, les expériences Mg 100 mg/L a et Mg 100 mg/L a suite présentent des pH identiques. La quantité de Mg qui précipite dans un premier temps est plus importante pour l'expérience Mg 100 mg/L a suite où le gel a eu plus de temps pour se former que pour l'expérience Mg 100 mg/L a (environ 100 jours contre 29 jours) (Figure 123). Il faut noter que cela ne peut pas être confirmé par l'expérience Mg 100 mg/L 169J où l'ajout de Mg est fait après 169 jours de pré-altération puisque le pH n'est pas identique à ceux des expériences dans les mêmes conditions avec un ajout de Mg à 29 jours. Pour le cas de l'expérience à un rapport S/V deux fois plus élevé, la différence n'est pas assez significative pour s'assurer d'un effet de rapport S/V mais la tendance est une consommation de Mg légèrement plus élevée lors des premiers jours après l'ajout de Mg. Cette tendance est dans le sens d'un gel qui fournit plus de silicium pour la précipitation de la phase Mg dans le cas d'un rapport S/V plus élevé pour lequel la surface (rapport S/V plus élevé) et la quantité (plus grande quantité de B qui passe en solution) de gel sont plus élevées. Actuellement, l'influence de la surface du gel sur la libération du Si pour la précipitation de la phase Mg n'est pas connue puisque les quantités de gel formées pour les expériences à 200 et 400 cm^{-1} ne sont pas identiques. La question est de savoir si la dissolution du gel dépend de sa surface ?

Une fois que le gel est « consommé », l'altération du verre se maintient à une vitesse proche de la vitesse initiale tant qu'il reste du magnésium en solution (Figure 115a et c , Figure 119a et c, Figure 120a et c, Figure 121a et c, Figure 122a et c et Figure 123a et c). Dans ce cas, il est vraisemblable que ce soit l'altération du verre qui soit limitante. Cette hypothèse est confirmée par l'expérience avec ajouts réguliers de magnésium (Figure 116). En effet dans cette expérience pour laquelle la quantité de magnésium en solution n'est jamais limitante, l'altération du verre après la phase de consommation du gel est congruente pour les éléments B, Na, Li, Ca et Mo. Il n'y a pas de formation de gel et le verre fournit le silicium avec sa capacité maximale.

Lorsque la source en magnésium s'appauvrit, le silicium redevient disponible, le gel se reforme et il devient de plus en plus passivant ce qui ralentit la vitesse d'altération du verre. Ainsi, un ajout d'une quantité plus élevée de magnésium en solution augmente les quantités de verre altéré car l'intégralité du magnésium met plus longtemps à se consommer et donc la période où la vitesse d'altération du verre est élevée dure plus longtemps (Figure 115a et c). Les quantités de verre altéré sont donc plus élevées lorsque la quantité de phase précipitée est plus grande sauf si le silicium est fourni par une autre source que le verre et sa pellicule d'altération (Figure 120c). En effet, le silicium présent en solution avant l'ajout de magnésium est autant de silicium que le système verre/gel n'a pas à fournir pour la précipitation de la phase magnésienne. De plus, il faut noter que l'influence du taux de silicium en solution sur la cinétique de précipitation de la phase ne peut pas être décorrélée de l'effet pH à travers ces expériences.

En ce qui concerne les expériences sans verre (cf Figure 124), l'expérience « Mg 100 mg/L sans verre » atteint un pH plateau à 8,5 à partir du $45^{ème}$ jour et une concentration en Si entre 2 et 8 $mg.L^{-1}$ (après le $63^{ème}$ jour) alors qu'il y a toujours du magnésium en solution (environ 70 $mg.L^{-1}$ le $92^{ème}$ jour). L'ajout de la solution basique concentrée en silicium à 169 jours a provoqué une augmentation du pH

(jusqu'à 9,1) et de la concentration en Si en solution (jusqu'à 75 $mg.L^{-1}$) ainsi qu'une augmentation de la précipitation de la phase Mg. Lors de l'arrêt de l'expérience « Mg 100 mg/L sans verre suite », le pH a de nouveau atteint un plateau de pH à 8,5, la concentration en silicium est à un plateau de 18 $mg.L^{-1}$ et celle en magnésium reste constante à 5 $mg.L^{-1}$. Par conséquent, outre le fait que la surface de verre n'est pas nécessaire à la précipitation de la phase magnésienne, le pH de 8,5 limite la formation de cette phase puisqu'il reste des éléments disponibles pour la former (Si, Mg et autres éléments présents en solution dosés en dessous des limites de détection) mais qu'elle ne se forme plus dès lors que le pH est proche de 8,5 pour ces expériences. En complément de l'expérience où le pH est maintenu à 8 régulièrement, le pH limitant la précipitation se situe donc aux alentours de 8-8,5 puisque la phase précipite (en faible quantité selon la consommation de magnésium) pour des pH légèrement inférieurs à 8,5 pour l'expérience pH=8. Il est possible que la stœchiométrie de la phase magnésienne qui précipite ne soit pas exactement la même dans toutes les expériences et que cela change légèrement le pH limitant sa formation.

La précipitation de la phase magnésienne n'est pas limitée par l'étape de nucléation et la présence de verre n'est pas nécessaire pour qu'elle ait lieu. Elle est limitée dans les conditions testées pour des pH atteignant 8-8,5 (ou plus faibles) et elle est plus rapide lorsque les pH augmentent au-delà. La consommation de Mg débute dès les premiers instants qui suivent l'ajout et la concentration de Mg en solution n'impacte pas la vitesse de précipitation de la phase tant qu'il reste du magnésium en solution. L'altération du verre est impactée avec un temps d'induction de quelques jours dû probablement à la présence du gel d'altération. La formation de la phase consomme dans un premier temps le silicium de la solution et du gel d'altération. Les quantités de verre qui passent en solution sont plus élevées si la quantité de phases magnésiennes précipitées est plus grande sauf si le silicium est fourni par une autre source que le gel ou le verre. Dans le cas où le magnésium est ajouté en quantité non limitante, c'est la vitesse d'altération du verre qui limite la précipitation de la phase magnésienne.

IV.2.3.2 Bilans de matière

Pour l'ensemble de l'étude, il est fait l'hypothèse que la phase formée est la même dans chacune des expériences et qu'elle correspond à la phase analysée dans IV.2.2.1. Afin d'estimer le rapport molaire Mg/Si de la phase magnésienne qui précipite, des bilans de matière sont réalisés (Tableau 42). Pour éviter les perturbations initiales dues à l'ajout de la solution magnésienne, les bilans sont fait entre le prélèvement à 3 heures après l'ajout (29J+3H qui signifie 29 jours plus 3 heures ou 169J+3H qui signifie 169 jours plus 3 heures) et une échéance où il reste du magnésium en solution. Les hypothèses associées aux bilans sont :

- Les augmentations des concentrations en calcium traduisent une dissolution congruente du gel formé avant l'ajout de magnésium. Le rapport molaire Ca/Si du gel est estimé à partir de chaque expérience avec les données au moment de l'ajout (à 29 ou 169 jours). L'ensemble

de ces rapports avoisine les 0,1. Cette hypothèse n'est pas prise en compte pour l'expérience où le Mg est ajouté régulièrement car il n'y a probablement pas de gel d'altération sur la période 45-63 jours ;

- L'altération du verre libère du bore et du silicium de façon congruente ;
- Il n'y a pas de formation de gel sur la période du bilan sauf pour l'expérience Mg 100 mg/L à t=0 où les cas avec formation de 10 ; 30 et 50 % de gel (pourcentage de silicium provenant de l'altération du verre qui va dans le gel) sont indiqués à titre d'exemple. En se basant sur les concentrations de calcium en solution de l'expérience Mg 100 mg/L à t=0, les cas les plus représentatifs sont 10% de gel pour la période 3H-6J, 30% pour 3H-10J et 50% pour 3H-16J ;
- Les pertes élémentaires dues aux prélèvements sont prises en compte.

Tableau 42 : Rapports molaires Mg/Si de la phase secondaire calculés sur différentes périodes pour quelques expériences

	Rapport molaire Mg/Si de la phase			
Période:	**29J+3H–35J**	**29J+3H–39J**	**29J+3H–45J**	**29J+3H–63J**
Mg 50 mg/L	0,39	0,31		
Mg 100 mg/L a	0,25	0,32	0,26	
Mg 100 mg/L b	0,32	0,28	0,24	
Mg 200 mg/L	0,19	0,20	0,19	0,20
Mg 100 mg/L à t = 0	0,17	0,18	0,17	
Si 100 mg/L	0,45	0,39	0,29	
Si 125 mg/L	0,51	0,42	0,24	
Mg 100 mg/L 400 cm-1	0,43	0,36	0,31	
Période:	**169J+3H–175J**	**169J+3H–179J**	**169J+3H–185J**	**169J+3H–203J**
Mg 100 mg/L 169J	0,24	0,23	0,28	0,24
Mg 100 mg/L a suite	0,66*	0,48*	0,31*	
Période:	**3H–6J**	**3H–10J**	**3H–16J**	
Mg 100 mg/L à t=0, 10% gel	0,19	0,21	0,20	
Mg 100 mg/L à t=0, 30% gel	0,28	0,28	0,26	
Mg 100 mg/L à t=0, 50% gel	0,48	0,45	0,40	
Période:	**45J–63J**			
Mg ajouté régulièrement	0,24			

Il faut noter que pour l'expérience « Mg 100 mg/L a suite » dont les ratios sont marqués d'une « * », l'échéance à 169J+3H a été remplacée par celle à 172J car les concentrations en B diminuent sur cette période et que cela reste inexpliqué actuellement.

Ainsi, l'ensemble des bilans indiquent que la phase magnésienne qui précipite lors des expériences réalisées a un rapport molaire Mg/Si de l'ordre de 0,2-0,4. Bien que le rapport ne soit pas exactement identique dans chaque cas, l'hypothèse d'une même nature structurale de phase reste probable. Le

rapport Mg/Si de 0,2-0,4 est une valeur basse par rapport aux valeurs attendues qui se situe plutôt au-delà de 0,6 pour une structure de type phyllosilicate [25] ; [26] et [31]. Cependant, les phyllosilicates ont une structure qui peut accueillir de nombreux éléments. Les sites occupés par le Mg peuvent aussi l'être par d'autres éléments du système [25] ; [26] et [31] comme le Ni, Co, Zn, Al, Fe… Et cela dans une plus grande proportion pour les rapports Mg/Si plus faible.

Les bilans de matière réalisés sur les différentes expériences indiquent que le rapport molaire Mg/Si de la phase magnésienne formée est d'environ 0,2-0,4. Ces faibles valeurs peuvent éventuellement être dues à la présence d'autres éléments (Ni, Co…) dans les sites pouvant accueillir le magnésium.

IV.2.4 Bilan sur le suivi cinétique de l'impact de la précipitation d'une phase magnésienne sur l'altération du verre

La précipitation de phases magnésiennes impacte fortement l'altération du verre et il est donc important d'identifier les phénomènes qui limitent leur formation. Cette étude montre que l'étape de nucléation de la phase secondaire magnésienne n'est pas limitante et que sa formation débute dès l'ajout de magnésium dans la solution altérante sans que la présence d'une surface de verre soit obligatoire. De plus, il est nécessaire d'avoir un pH supérieur à 8 pour que la phase précipite dans les conditions expérimentales utilisées voire 8,5 d'après les expériences réalisées sans poudre de verre. Dans le cas où le magnésium est apporté en solution à une vitesse non limitante, c'est la cinétique d'altération du verre qui limite la précipitation de la phase magnésienne. En outre, le gel est en mesure de fournir très rapidement les éléments nécessaires à la précipitation comme le Si.

Notre étude révèle l'existence d'un temps d'induction qui dépend de la quantité de silicium retenue dans le gel et de la vitesse de dissolution du gel. En outre, la quantité de verre altéré est plus élevée si la phase magnésienne précipite en plus grande quantité sauf si le silicium est apporté par une source autre que le verre ou son gel. La présence de cette source autre de silicium protège donc le verre de l'altération.

Les bilans de matière réalisés indiquent que la phase formée a un rapport molaire Mg/Si d'environ 0,2-0,4 pour l'ensemble des expériences étudiées. Ce rapport est relativement faible et indique que le magnésium est capable de mobiliser beaucoup de Si dans une phase secondaire (jusqu'à un atome de Mg pour 3-5 atomes de Si). Tant qu'il reste du magnésium en solution, les teneurs de magnésium testées n'ont pas d'influence sur la cinétique de croissance de la phase magnésienne contrairement aux pH élevés supérieurs à 8 qui favorisent fortement la précipitation.

IV. 3 Bilan sur les effets du milieu environnant contenant du magnésium sur l'altération du verre

L'altération d'un verre en milieu contenant du magnésium entraîne la précipitation de phases secondaires magnésiennes dont la conséquence est une augmentation de l'altération du verre en termes de quantité et de vitesse d'altération. Les 5 expériences altérées en eau pure et en eau du COx montrent que les effets de compositions se retrouvent pour les deux types de solution et que les différences d'un milieu à l'autre sont d'environ un ordre de grandeur. En ce qui concerne les eaux du COx, les éléments Li, Na et Mo sont plus mobiles que le B alors que ce n'est pas systématiquement le cas en eau pure. L'épaisseur de phases secondaires sur les expériences altérées en eau du COx est d'environ 200 nm et celle du gel varie sur une amplitude de 100 nm après environ un an d'altération.

La précipitation de la phase magnésienne entraîne une diminution du pH et elle est plus rapide pour les pH les plus élevés avec une limitation de sa formation lorsque le pH est égal ou inférieur à 8-8,5. Si le silicium n'est pas disponible via une autre source que le gel ou le verre, la précipitation d'une phase silicate magnésienne consomme le silicium du gel jusqu'à l'appauvrir suffisamment (voire entièrement) ce qui conduit à une altération du verre qui accélère et amène le verre à fournir directement du silicium. L'altération du gel dans un premier temps est à l'origine d'un temps d'induction entre le moment de l'ajout de magnésium dans le système et l'accélération de l'altération du verre. En outre pour les expériences réalisées, la teneur en magnésium en solution n'influence pas la cinétique de précipitation tant qu'il reste du magnésium en solution. Dans les conditions étudiées pour les expériences de suivi cinétique, le rapport molaire Mg/Si est estimé à 0,2-0,4 et cela indique qu'un atome de magnésium peut mobiliser dans une phase environ 3-5 atomes de silicium qui proviennent du gel ou du verre si le silicium n'est pas fourni par ailleurs. Il faut noter que d'autres éléments comme Ni, Co, Zn ou encore Fe peuvent occuper les sites à la place du Mg dans la structure phyllosilicate et ainsi diminuer le rapport Mg/Si. De plus, si le magnésium est ajouté de manière non limitante, la précipitation de la phase est limitée par l'altération du verre. Enfin, les expériences montrent que l'étape de nucléation ne limite pas la précipitation de la phase magnésienne qui se forme.

Chapitre V : Modélisation des expériences

Dans le cadre de l'étude du comportement à long terme des verres nucléaires, la modélisation est une étape nécessaire. Elle permet, d'une part, de vérifier que les mécanismes supposés être mis en jeu sont les bons et qu'ils sont suffisants en comparant les résultats expérimentaux à ceux de la modélisation. Elle permet, d'autre part, de faire des estimations de comportement sur le long terme, et ainsi de prédire les quantités de radionucléides relâchés dans le milieu environnant le stockage des colis de verre.

Trois exercices de modélisation sont décrits dans ce chapitre :

- la modélisation de la solubilité du CO_2 au cours des expériences d'altération menées en laboratoire dans des conteneurs qui se sont avérés être plus ou moins étanches, avec le logiciel JCHESS ;
- la modélisation de l'altération des différents verres du plan d'expérience avec le modèle GRAAL : cet exercice s'appuie sur les résultats expérimentaux présentés dans le chapitre III de ce document.
- La modélisation de l'impact de la formation d'une phase magnésienne lors de l'ajout de magnésium dans le milieu : cet exercice s'appuie sur les résultats expérimentaux présentés dans le chapitre IV de ce document.

V.1 Modélisation des taux de carbonates avec JCHESS

Lors d'expériences d'altération menées dans différents conteneurs, le CO_2 présent dans l'air ambiant se dissout en partie dans les solutions d'altération en prenant la forme de carbonates. Cette dissolution entraîne une diminution du pH de la solution. La solubilité du CO_2 est alors un paramètre qui peut jouer sur l'altération via cet effet sur le pH des solutions. Dans ce sens, il convient de regarder ce qu'il en est pour les expériences menées dans le cadre du plan d'expérience, expériences lancées à 50°C, 200 cm^{-1} et dans des conteneurs en téflon (relativement peu étanches).

V.1.1 Mesure de la quantité de carbonates en solution

Bien que les carbonates n'aient pas été analysés sur les prélèvements de cette étude, il est considéré qu'il est possible d'estimer leurs concentrations en solution à chaque échéance en les calculant à partir du logiciel JCHESS. Cette idée semble d'autant plus réaliste qu'il existe systématiquement un écart entre le pH expérimentalement mesuré des solutions considérées et le pH calculé par JCHESS à partir des compositions analysées des solutions sans tenir compte de la présence de CO_2.

Le principe est le suivant : le pH de la solution modélisée est fixé à la valeur expérimentale de la solution considérée, les concentrations élémentaires de cette solution sont aussi les concentrations

mesurées expérimentalement, puis un équilibre des charges entre les cations et les anions est réalisé en adaptant la teneur de la solution en carbonates (plus exactement en adaptant la valeur de pression de CO_2 dans le milieu) avec JCHESS. La quantité de carbonate nécessaire pour atteindre l'équilibre des charges est alors considérée comme étant celle effectivement en solution.

Les calculs ont été réalisés sur 8 expériences, c'est-à-dire pour 8 compositions de verres différentes et pour toutes les échéances des essais (verres altérés en eau pure pseudo-renouvelée). Le choix de 8 verres est fait pour être représentatif des comportements des verres du plan et en fonction du temps disponible limité pour faire les calculs. Ils sont sélectionnés de façon à inclure les verres associés au réacteur le plus et le moins étanche, des verres avec des pH élevés et faibles relativement au plan d'expérience et des verres dont les pH évoluent différemment. Il est à noter que l'étanchéité est estimée avec les pertes d'eau mensuelles par évaporation grâce à la différence de poids des réacteurs entre la fin d'un prélèvement et le début du prélèvement suivant. Sur la Figure 125, il est possible de constater que les courbes des pH expérimentaux se situent entre les courbes théoriques de pH modélisé avec la pression partielle atmosphérique de CO_2 et sans cette pression partielle de CO_2. Ainsi, le CO_2 se dissout bien dans la solution mais la plupart des solutions ne sont pas à l'équilibre avec la pCO2 de l'air ambiant (seul le verre 18 est à l'équilibre à la pCO_2 de l'air ambiant).

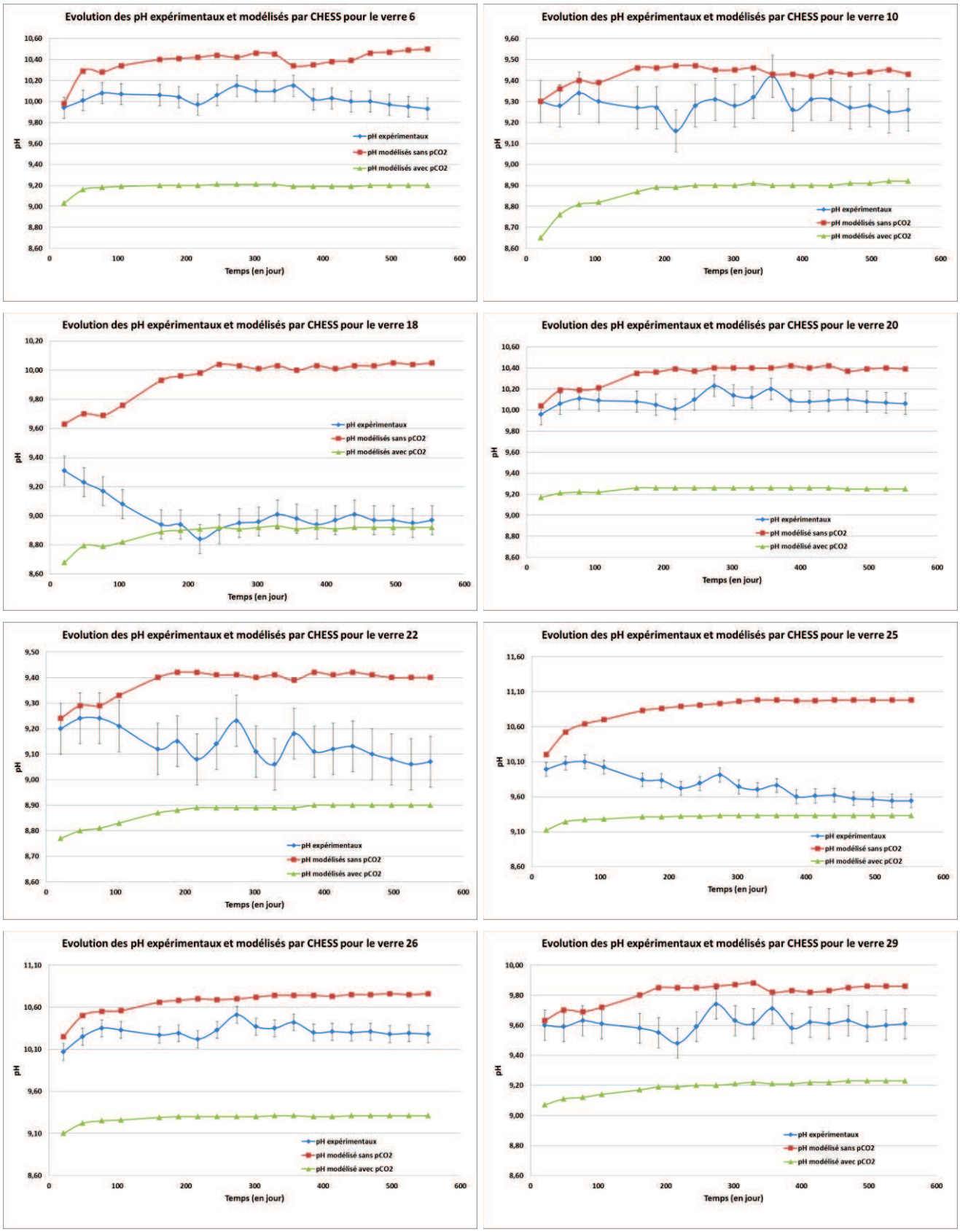


Figure 125 : Evolution des pH expérimentaux et modélisés pour les solutions en équilibre avec une pCO_2 atmosphérique ou nulle pour 8 verres du plan (barre d'erreur sur les pH expérimentaux de +ou– 0,1)

Les évolutions des concentrations de carbonates en solution en fonction du temps sont présentées sur la Figure 126. Certaines valeurs sortent du lot et elles correspondent à des mesures de pH qui se distinguent également.

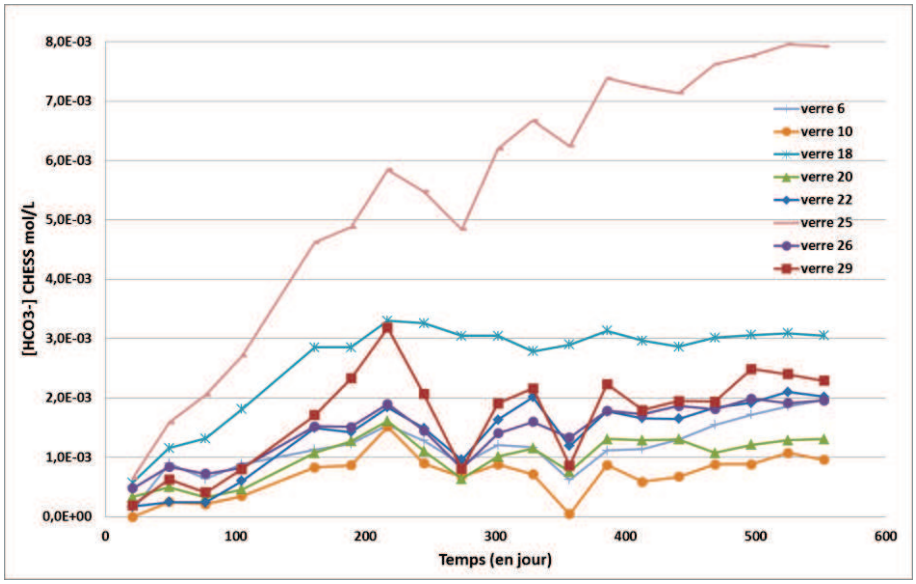


Figure 126 : Evolution des concentrations en carbonates calculées par CHESS en fonction du temps pour 8 verres du plan d'expérience

Ces concentrations sont liées à un équilibre entre le CO_2 entrant en solution via la dissolution du CO_2 gazeux et la consommation de carbonates dans des phases secondaires (type calcite par exemple). Les vitesses avec lesquelles les concentrations en carbonates augmentent sont calculées entre 21 et 189 jours. Elles sont tracées en fonction des pertes d'eau par évaporation sur la Figure 50 (III.4). Les vitesses de carbonatation semblent donc évoluer de manière proportionnelle par rapport à l'étanchéité du réacteur. Seul, le verre 18 dont le pH expérimental correspond au pH à l'équilibre avec la pCO_2 atmosphérique a des concentrations en carbonates qui atteignent un plateau. Pour les autres verres, les concentrations en carbonates augmentent légèrement au cours du temps. Cela entraîne un pH qui tend vers les valeurs modélisées avec pCO_2 atmosphérique et cela signifie que la vitesse de dissolution du CO_2 gazeux en solution est légèrement plus élevée que la vitesse de précipitation de phases carbonates.

En s'intéressant au verre 18 par exemple, il est à remarquer qu'en l'absence de carbonates, la courbe modélisée a un pH qui augmente sur les 200 premiers jours. Il est probable que les précipitations de phases autres que les carbonates contribuent à une diminution du pH mais c'est certainement la présence de carbonates qui contribue principalement à la baisse de pH sur les 200 premiers jours.

V.1.2 Identification des phases carbonatées susceptibles de se former au cours des expériences étudiées

L'une des phases susceptibles de précipiter des carbonates est vraisemblablement la calcite ($CaCO_3$). La Figure 127 représente les évolutions des indices de saturation calculés avec JCHESS pour les 8 verres examinés précédemment. Mis à part les verres 6 et 10 pour lesquels les indices de saturation de la calcite sont négatifs pour la plupart des échéances (la phase associée à un indice de saturation négatif ne peut thermodynamiquement pas se former). Les autres verres présentent des indices de saturation positifs qui laissent la possibilité à la calcite de se former si les conditions cinétiques le permettent. Il est également à noter que l'indice de saturation de l'hydroxyapatite $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ est systématiquement positif d'après les calculs JCHESS pour l'ensemble des 8 verres pour lesquels il y a du phosphore dosé en solution.

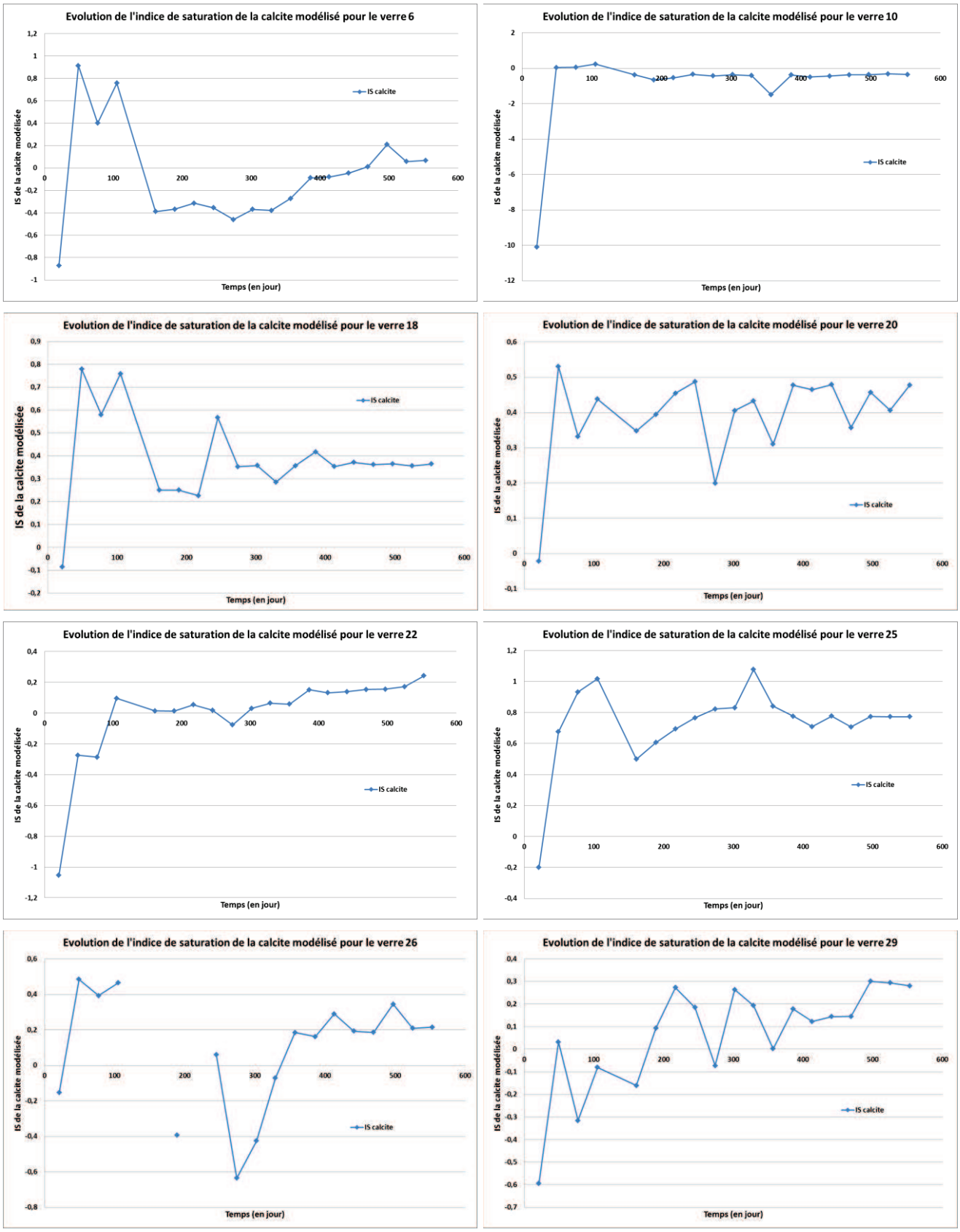


Figure 127 : Evolution des indices de saturation de la calcite modélisés avec JCHESS pour 8 verres du plan d'expérience

V.1.3 Estimation du début du régime résiduel

En profitant des calculs précédemment décrits sur les modélisations des taux de carbonates, il est possible d'estimer le début du régime résiduel en utilisant le critère de Gin [19] développé dans I.1.3. Pour cela, il faut tracer les évolutions des vitesses d'altération en fonction de l'activité de H_4SiO_4, repérer le point d'inflexion et fixer le début du régime résiduel à l'instant associé à ce point d'inflexion (Figure 4 dans I.1.3). En ce qui concerne les activités de l'espèce H_4SiO_4, la Figure 128 montre les évolutions des verres 6 et 18 qui sont représentatifs de l'ensemble des 8 verres.

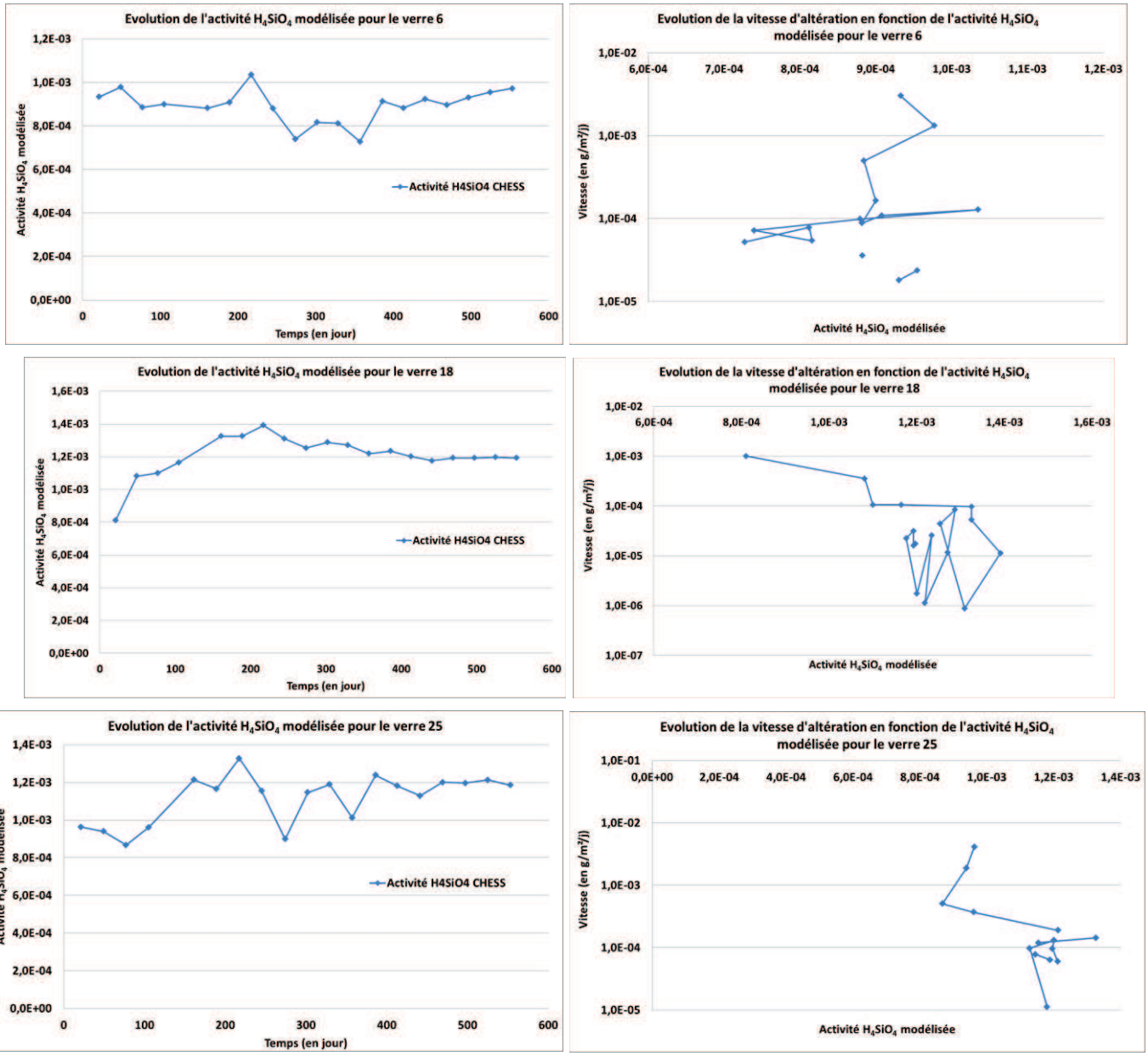


Figure 128 : Evolution des activités de l'espèce H_4SiO_4 calculées via JCHESS et évolution des vitesses par rapport à l'activité de H_4SiO_4 pour les verres 6, 18 et 25

Les activités de l'espèce H_4SiO_4 sont relativement constantes et les évolutions des vitesses d'altération en fonction de l'activité de H_4SiO_4 diminuent rapidement pour atteindre l'équivalent d'un

plateau. Cela signifie que les conditions d'altération correspondent bien à un régime résiduel au bout d'environ 100 jours (I.1.3).

V.1.4 Bilan de la modélisation des taux de carbonates avec JCHESS

Les calculs d'équilibre des charges électriques et de spéciations géochimiques par JCHESS permettent de montrer que la vitesse de dissolution du CO_2 en solution est proportionnellement dépendante de l'étanchéité du conteneur expérimental sur les 190 premiers jours d'altération. La présence de ces carbonates en solution a tendance à diminuer le pH de la solution de manière significative et un équilibre se crée entre la précipitation de carbonates dans des phases de type calcite par exemple et la dissolution du CO_2 gazeux en solution. Les indices de saturation calculés par JCHESS indiquent que, dans la plupart des cas, la calcite est susceptible de précipiter si les conditions cinétiques le permettent et que systématiquement lorsqu'il y a du phosphore en solution, la phase hydroxyapatite a un indice de saturation positif. Enfin, les évolutions des vitesses d'altération en fonction des activités de l'espèce H_4SiO_4 vont dans le sens d'une atteinte du régime de vitesse résiduelle au bout d'environ 100 jours dans les conditions expérimentales utilisées d'après le critère développé par Gin [19] et présenté dans I.1.3.

V.2 Intégration des résultats du plan d'expérience dans le modèle GRAAL

Le modèle GRAAL actuel a été paramétré pour le verre de référence SON68 et n'est, a priori, pas en mesure de prédire le comportement à long terme pour toutes les compositions du domaine R7T7. Pourtant, certaines choses sont bien prises en compte dans le modèle actuel si la composition du verre change. Ainsi, en modifiant la composition du verre dans le modèle, les teneurs en éléments disponibles en solution changent et les effets qui en découlent aussi (modification du pH en conséquence, modification des équilibres en solution, modification des quantités de phases secondaires ou des pôles du gel formés). Dans le paramétrage du modèle, il est tout aussi possible de changer la valeur de vitesse d'hydrolyse (vitesse initiale d'altération du verre) qui dépend intrinsèquement de la composition du verre mais ce paramètre ne joue quasiment pas d'après les essais réalisés sur les valeurs de vitesses résiduelles.

Deux éléments constitutifs du modèle n'ont pas été prévus pour changer avec la composition du verre : ce sont la nature des pôles formant la couche de gel (IRP et pôles du gel appauvri) et la valeur du coefficient de diffusion de l'eau au sein de l'IRP. Or, il est raisonnable de penser que la composition du verre puisse jouer sur ces paramètres. C'est en tout cas ce qui va être examiné par la suite.

V.2.1 Les paramètres d'entrée du modèle

Pour prendre en compte un changement de composition du verre, il est possible de modifier les paramètres d'entrés du modèle ou bien la nature, la stœchiométrie, la constante d'équilibre ou la cinétique de formation des pôles du gel ou des phases.

Parmi les données d'entrées du modèle, il y a :

- la composition du verre qui entre en compte via une équation de dissolution avec une constante d'équilibre (logK = -100) faite pour que la dissolution soit nettement favorisée par rapport à la précipitation (la cinétique de dissolution associée est instantanée). Ainsi, pour le verre numéro 1 du plan d'expérience (noté « verre 1 » dans l'équation suivante), l'équation de dissolution du verre et ses constantes associées sont : verre 1 + 0,197 H^+ + 0,0397 H_2O = 0,1718 SiO_2(aq) + 0,0919 $B(OH)_3$(aq) + 0,0240 Al^{3+} + 0,0584 Na^+ + 0,0267 Li^+ + 0,0125 Ca^{2+} + 0,0001 Fe^{3+} + 0,0001 Ni^{2+} + 0,0003 CrO_4^{2-} + 0,0049 Zn^{2+} + 0,0007 HPO_4^{2-} + 0,0001 Sr^{2+} + 0,0019 Zr^{4+} + 0,004 MoO_4^{2-} + 0,0002 Mn^{2+} + 0,0001 Co^{2+} + 0,003 Cs^+ + 0,0002 Ba^{2+} + 0,0001 Y^{3+} + 0,0003 La^{3+} + 0,0002 Ce^{3+} + 0,0007 Nd^{3+} + 0,0001 Pr^{3+} + 0,0000 Ag^{2+} + 0,0000 Cd^{2+} + 0,0000 Sn^{2+} + 0,0000 Te^{2+} + 0,0005 Mg^{2+} + 0,0003 K^+ (chaque coefficient de l'équation venant de la composition élémentaire molaire du verre renormée à 100%) avec logK = -100 à 50°C et une masse volumique de 2800 $kg.m^{-3}$;

- la cinétique de dissolution de l'IRP reliée à une vitesse initiale d'altération du verre (il s'agit de la vitesse d'hydrolyse v_{hydr} ; cf II.5.2). La valeur est de 1,4 10^{-2} g.m^{-2}.j^{-1} à 50°C et pH=7 pour le modèle appliqué au verre de référence Tc42c, soit 5,9 10^{-14} m.s^{-1} pour une masse volumique du verre de 2,8 g.cm^{-3}. Cette valeur de vitesse dépend du pH et de la température : les paramètres de dépendance font partie des données d'entrée du modèle ;

- le coefficient de diffusion d'une espèce (H^+, H_3O^+, H_2O…) à travers l'IRP (D_0 cf II.5.2). La valeur est de 3,8 10^{-11} m².s^{-1} pour le modèle appliqué au verre de référence Tc42c. Il dépend au cours du temps du pH et de la température : les paramètres de dépendances font partie des données d'entrée du modèle ;

- la vitesse d'hydratation qui correspond à la vitesse de transformation du verre en IRP (La valeur est 8,35 10^{-6} m.s^{-1}. Elle est choisie comme étant très supérieure à la vitesse de dissolution de l'IRP) ;

- Les pôles du gel (avec une cinétique instantanée):
  - $Si_2CaO_4(OH)_2 + 2H^+ = 2SiO_2(aq) + Ca^{2+} + 2\ H_2O$ avec logK = -9,18 à 50°C ;
  - $SiAl_3Ca_{1,5}O_2(OH)_{12} + 12H^+ = SiO_2(aq) + 3Al^{3+} + 1,5Ca^{2+} + 12H_2O$ avec logK = -28 à 50°C
  - $SiAlNaO_2(OH)_4 + 4H^+ = SiO_2(aq) + Al^{3+} + Na^+ + 4H_2O$ avec logK = -7,44 à 50°C ;
  - $SiAl_{0,0833}O_{2,125} + 0,25H^+ = SiO_2(aq) + 0,08333Al^{3+} + 0,125H_2O$ avec logK = 2,73 à 50°C ;
  - $SiZrCaO_2(OH)_6 + 6H^+ = SiO_2(aq) + Zr^{4+} + Ca^{2+} + 6H_2O$ avec logK = 1,68 à 50°C ;
  - $SiZrNa_2O_2(OH)_6 + 6H^+ = SiO_2(aq) + Zr^{4+} + 2Na^+ + 6H_2O$ avec logK = -2,64 à 50°C).
- Les phases secondaires autorisées à précipiter (avec une cinétique instantanée):
  - Talc2 + $6H^+ = 4SiO_2(aq) + 3Mg^{2+} + 4H_2O$ avec logK = -23,1118 à 60°C et une masse volumique de 2783,6 kg.m^{-3}. Talc2 de formule $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ est l'un des talcs de la base de données utilisée par GRAAL ;
  - Hydroxylapatite + $4H^+ = 3HPO4^{2-} + 5Ca^{2+} + H_2O$ avec logK = 6,9553 à 60°C et une masse volumique de 3000 kg.m^{-3} ;
  - Powellite = $MoO_4^{2-} + Ca^{2+}$ avec logK = 7,6421 à 60°C et une masse volumique de 4255,65 kg.m^{-3} ;
  - $Al(OH)_3$(amorphe) + $3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O$ avec logK = -9,0222 à 55°C et une masse volumique de 2440,97 kg.m^{-3} ;
  - Nontronite-Na + $7,32H^+ = 3,67SiO_2(aq) + 2Fe^{3+} + 0,33Al^{3+} + 0,33Na^+ + 4,66H_2O$ avec logK = 12,442 à 60°C et une masse volumique de 3219,04 kg.m^{-3} ;
  - Zincsilite + $6H^+ = 4SiO_2(aq) + 3Zn^{2+} + 4H_2O$ avec logK = -2 à 50°C et une masse volumique de 2660 kg.m^{-3} ;

- Pimelite(Ni) + $6H^+ = 4SiO_2(aq) + 3Ni^{2+} + 3H_2O$ avec logK = -10 à 50°C et une masse volumique de 2460 $kg.m^{-3}$) ;
- Cobaltite(Co) + $6H^+ = 4SiO_2(aq) + 3Co^{2+} + 3H_2O$ avec logK = -2 à 50°C et une masse volumique de 2460 $kg.m^{-3}$).

V.2.2 Modélisation par GRAAL de l'altération du verre SON68 (verre 30)

Le premier exercice qui peut être fait est la modélisation de l'expérience menée dans les conditions du plan d'expérience appliquée au verre SON68 (verre 30). Les données d'entrée utilisées sont celles rappelées plus haut : cinétique de dissolution et coefficient de diffusion de l'IRP, vitesse d'hydratation, pôles du gel et phases secondaires. La température de calcul est invariante à 50°C et le pH modélisé par GRAAL est laissé libre.

Il est à noter que pour la configuration expérimentale qui nous intéresse, le pseudo-renouvellement de la solution au moment des prises d'échantillon n'est pas explicitement pris en compte lors de la modélisation. Il est cependant implicitement pris en compte au moment où les résultats de la modélisation sont comparés aux résultats expérimentaux : les concentrations élémentaires expérimentales sont corrigées des teneurs contenues dans chacune des aliquotes précédentes effectuées au cours de l'essai. Ultérieurement, il pourrait être envisagé de modéliser ce renouvellement avec GRAAL, après avoir étudié la possibilité de le faire via un flux continu ou une dilution ponctuelle et régulière de la solution.

Les résultats de la modélisation par GRAAL pour le verre 30 dans les conditions ci-dessus sont présentés dans la Figure 129. Le modèle GRAAL prédit correctement les allures des courbes expérimentales des concentrations en bore, silicium et du pH. Par contre, il faut noter la présence d'un décalage entre les données expérimentales des concentrations en bore corrigées et les données modélisées par GRAAL. Il est de 3,5 $mmol.L^{-1}$ dans ces conditions et il est identique sur les 600 jours modélisés sauf pour les tous premiers jours. Cette différence traduit le fait que le modèle GRAAL ne tient pas encore compte correctement de l'ensemble des phénomènes associés à l'altération du verre notamment ceux mis en place aux tout premiers instants de l'altération. Ce décalage est, en effet, présent dès les premiers jours d'altération et se maintient ensuite. L'explication peut être associée à une question de cinétique relative à la dissolution du verre et aux formations des pôles et des phases secondaires.

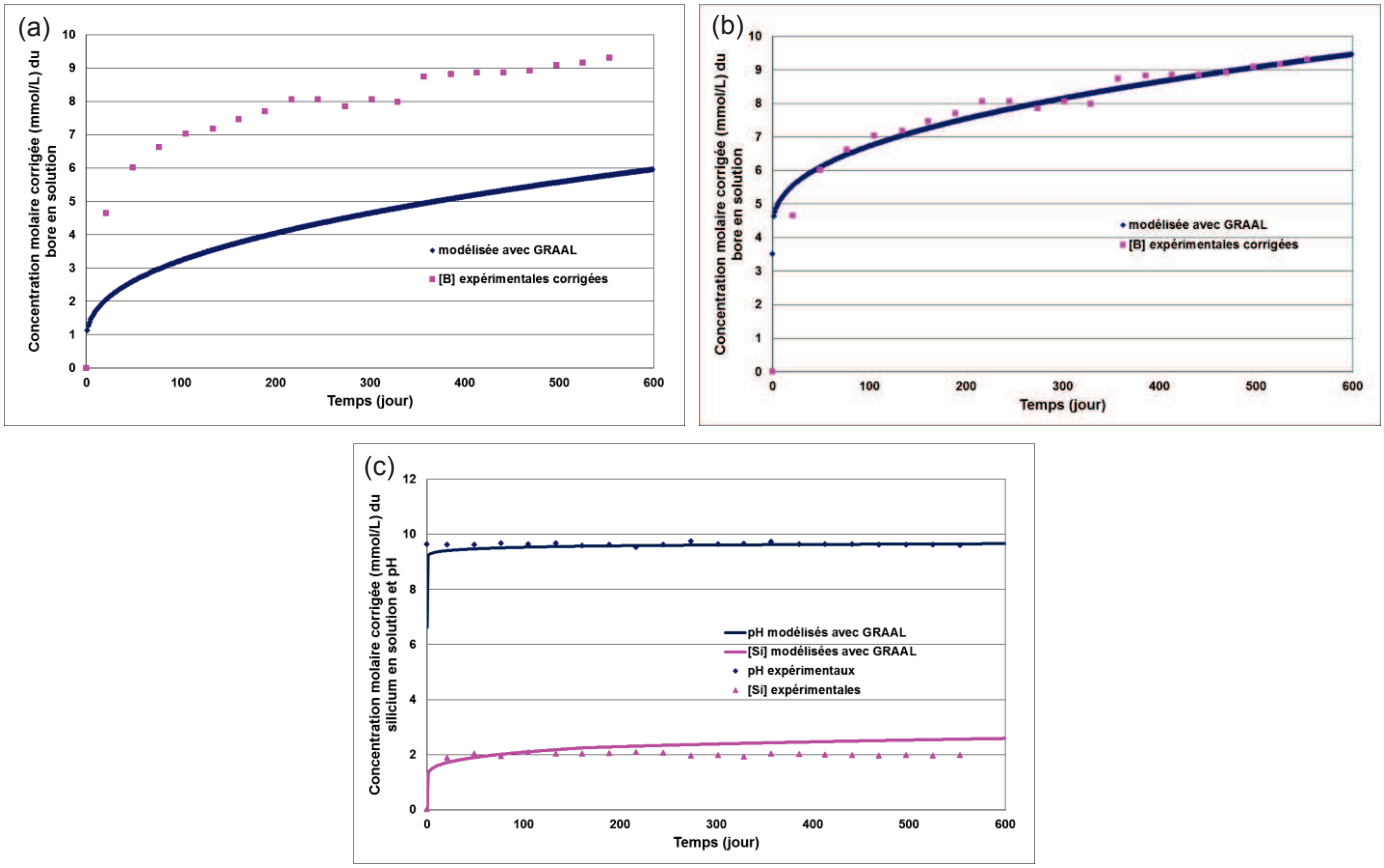


Figure 129 : Evolution pour le verre 30 des concentrations molaires en bore expérimentales corrigées en tenant compte des pertes de bore par prélèvement et modélisées par GRAAL avec un pH libre et un coefficient de diffusion de 3,8 10^{-11} $m^2.s^{-1}$ (a) et avec un pH libre, un coefficient de diffusion de 3,8 10^{-11} $m^2.s^{-1}$ et un décalage des concentrations de 3,5 $mmol.L^{-1}$(b). Evolution des concentrations molaires en silicium et des pH expérimentaux et modélisés par GRAAL avec un pH libre et un coefficient de diffusion de 3,8 10^{-11} $m^2.s^{-1}$ (c)

V.2.3 Modélisation par GRAAL des résultats du plan d'expérience en utilisant le paramétrage du verre SON68 (verre 30)

L'exercice de modélisation suivant a été effectué à partir de la composition de chacun des 27 verres du plan d'expérience en utilisant les données d'entrées paramétrées pour le verre SON68 rappelées plus haut : cinétique de dissolution et coefficient de diffusion de l'IRP, vitesse d'hydratation, pôles du gel et phases secondaires. La température de calcul est invariante à 50°C et le pH modélisé par GRAAL est laissé libre. Cet exercice est destiné à vérifier si la modification de composition et les changements qu'elle implique dans les calculs suffisent à rendre compte des résultats expérimentaux. Le pseudo renouvellement de la solution au moment des prises d'échantillon est pris en compte de la même façon que décrit précédemment.

L'exemple du verre 1 est donné dans la Figure 130 et les comparaisons des 27 vitesses entre 357 et 553 jours sont présentées en Figure 131.

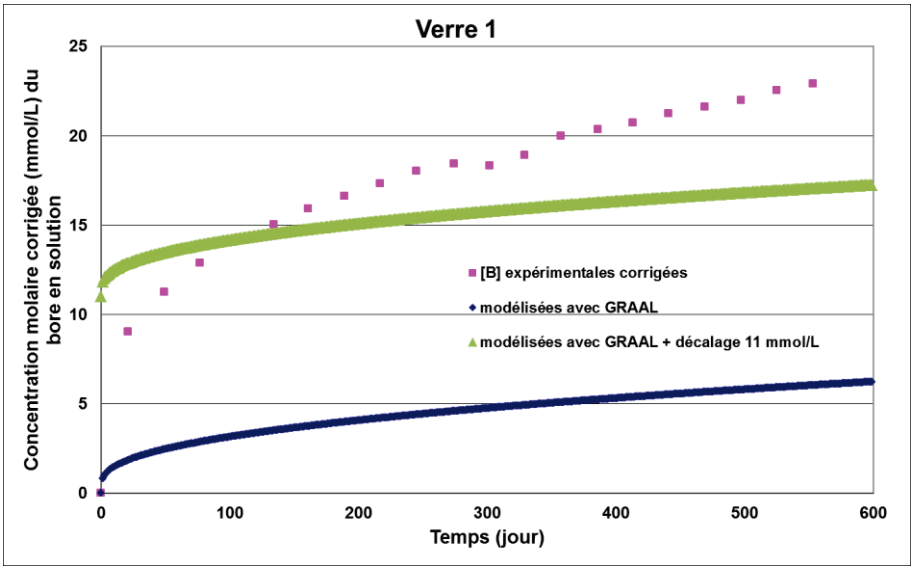


Figure 130 : Evolution des concentrations molaires en bore expérimentales et modélisées par GRAAL avec un coefficient de diffusion de 3,8 10^{-11} $m^2.s^{-1}$ et un pH libre (avec et sans décalage) pour le verre 1

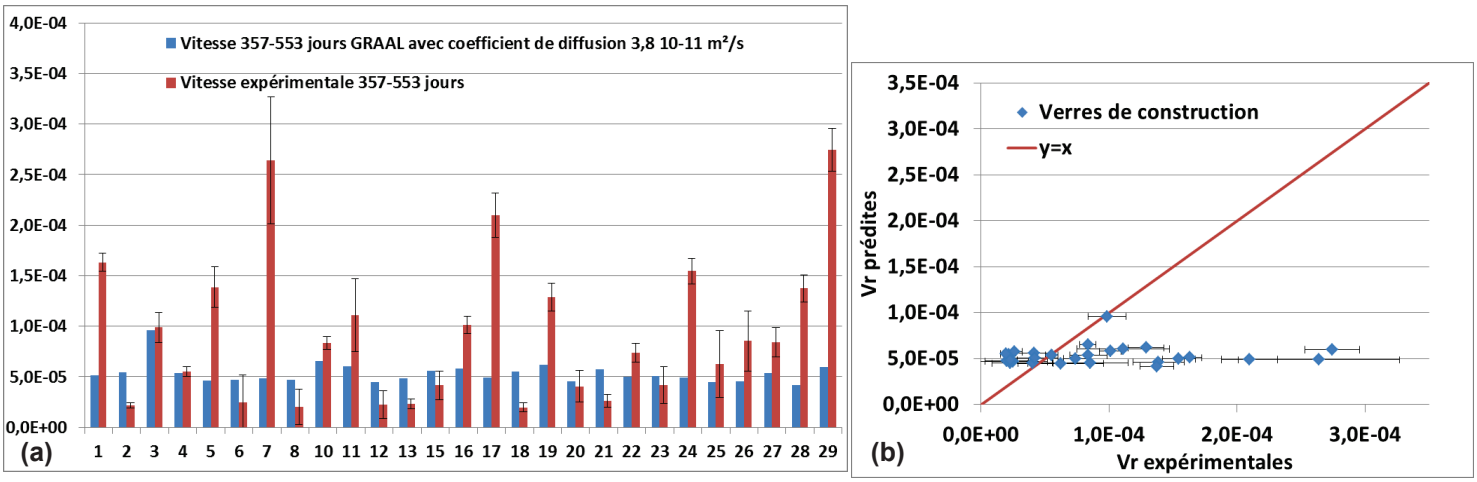


Figure 131 : (a) Comparaison des vitesses entre 357 et 553 jours expérimentales et modélisées par GRAAL avec un coefficient de diffusion de 3,8 10^{-11} $m^2.s^{-1}$ et pH libre (b) Valeurs prédites et expérimentales pour les mêmes verres que (a) ajoutés aux verres de construction.

Il apparaît bien que la seule modification de la composition du verre ainsi que les variations de pH, de formations de phases secondaires et de quantités de pôles qui en découlent, ne suffisent pas à bien modéliser les résultats expérimentaux.

Globalement, deux options sont alors possibles pour prendre en compte un effet de composition du verre dans le modèle GRAAL :

- modifier la stœchiométrie des pôles et des phases secondaires pour que leurs formations correspondent mieux à la compréhension des effets de composition. Par exemple, la formation du pôle $SiAl_3Ca_{1,5}O_2(OH)_{12}$ au sein du gel, consommant du silicium et diminuant le pH de la solution quand du calcium est disponible en solution, ne correspond pas à l'effet positif du calcium qui ressort des études présentées jusqu'à présent.

- Assujettir la valeur de coefficient de diffusion au sein de l'IRP à la composition du verre : cela revient à proposer la prise en compte d'un effet de la chimie sur le transport au sein de la pellicule d'altération, là où jusqu'à présent l'effet de transport était essentiellement lié à la variation de l'épaisseur de l'IRP sur laquelle s'applique un coefficient de diffusion n'évoluant qu'avec le pH et la température.

C'est cette seconde option qui a été choisie dans un premier temps, sa mise en œuvre est décrite ci-dessous.

V.2.4 La méthodologie utilisée pour estimer les coefficients de diffusion

L'exercice présenté est le même que l'exercice précédent à ceci près que la valeur du coefficient de diffusion de l'eau dans l'RP est ajustée pour que les résultats de la modélisation coïncident avec les résultats expérimentaux. En outre, cette opération est réalisée en fixant le pH modélisé à la valeur moyenne du pH atteinte en solution pour les échéances de temps étudiées pour que le pH soit représentatif de la situation expérimentale (les équations, les pôles et les phases secondaires sélectionnés dans le modèle GRAAL ne permettent pas de prédire correctement le pH expérimental et il faut donc l'imposer).

Les données d'entrées sont donc les mêmes à l'exception du coefficient de diffusion de l'IRP. Pour la cinétique de dissolution de l'IRP, il a été vérifié que la valeur de cette vitesse ne modifie pas les résultats de modélisation en réalisant un calcul avec une vitesse de dissolution de l'IRP cinq fois plus élevée. Ainsi ce paramètre n'a pas besoin d'être changé d'une composition de verre à l'autre. Pour rappel, les autres paramètres sont la vitesse d'hydratation, les pôles du gel et les phases secondaires. La température de calcul est invariante à 50°C et le pH est fixé à la valeur expérimentale du pH d'équilibre. Le pseudo renouvellement de la solution est pris en compte de la même façon que précédemment.

Ainsi, le coefficient de diffusion a été adapté pour chaque verre pour que les concentrations en bore prédites en $mmol.L^{-1}$ correspondent aux concentrations en bore expérimentales. Le critère utilisé est que la vitesse modélisée entre 357 et 553 jours correspond à la vitesse expérimentale mesurée à partir des 8 derniers points expérimentaux obtenus entre 357 et 553 jours.

V.2.5 Les résultats de la modélisation GRAAL sur les coefficients de diffusion

Les coefficients de diffusion déterminés selon la manière décrite précédemment sont présentés dans le Tableau 43, avec leurs pH imposés associés et la différence entre les résultats expérimentaux et les résultats modélisés par GRAAL.

Tableau 43 : Valeurs des coefficients de diffusion optimisés avec GRAAL avec leurs pH imposés associés et la différence entre l'expérience et les résultats GRAAL

Verre	Coefficient diffusion optimisé par GRAAL (m^2/s)	pH imposé dans GRAAL pour définir ces coefficients	Δ (mmol/L) entre les courbes exp et optimisées par GRAAL pour chaque coefficient
1	3,4E-10	9,30	7,0
2	6,0E-12	9,54	0,5
3	1,2E-10	9,76	16,0
4	3,7E-11	9,16	4,0
5	3,0E-10	9,83	7,5
6	1,2E-11	10,03	10,0
7	2,0E-09	10,50	1,0
8	4,5E-11	10,22	10,5
10	7,0E-11	9,30	2,6
11	1,9E-10	9,76	8,5
12	1,8E-11	10,18	10,6
13	8,0E-12	9,59	2,4
15	2,1E-11	9,34	8,0
16	1,1E-10	9,44	4,0
17	6,5E-10	9,59	32,0
18	2,5E-12	9,00	2,9
19	1,6E-10	9,22	19,0
20	2,9E-11	10,10	13,0
21	8,0E-12	9,39	1,8
22	4,5E-11	9,10	4,2
23	3,2E-11	9,59	5,4
24	6,2E-10	10,06	21,5
25	6,1E-11	9,61	13,0
26	2,0E-10	10,32	7,0
27	6,8E-11	9,15	8,5
28	7,0E-10	10,28	-4,0
29	1,2E-09	9,60	8,2

Pour illustrer la méthode, l'exemple du verre 1 est donné sur la Figure 132. Les différentes étapes sont présentées avec, en premier lieu, la modélisation GRAAL en laissant le pH libre et le coefficient de diffusion du verre SON68 de 3,8 10^{-11} $m^2.s^{-1}$. Le pH est ensuite fixé à 9,3 (valeur expérimentale au bout de plusieurs centaines de jours) et le coefficient de diffusion reste de 3,8 10^{-11} $m^2.s^{-1}$. Par la suite, le pH reste imposé à 9,3 et les coefficients de diffusion sont adaptés pour que la courbe modélisée soit ajustée au mieux à la courbe expérimentale (valeurs testées pour le coefficient de diffusion : 9 10^{-11}, 3 10^{-10} et enfin 3,4 10^{-10} $m^2.s^{-1}$).

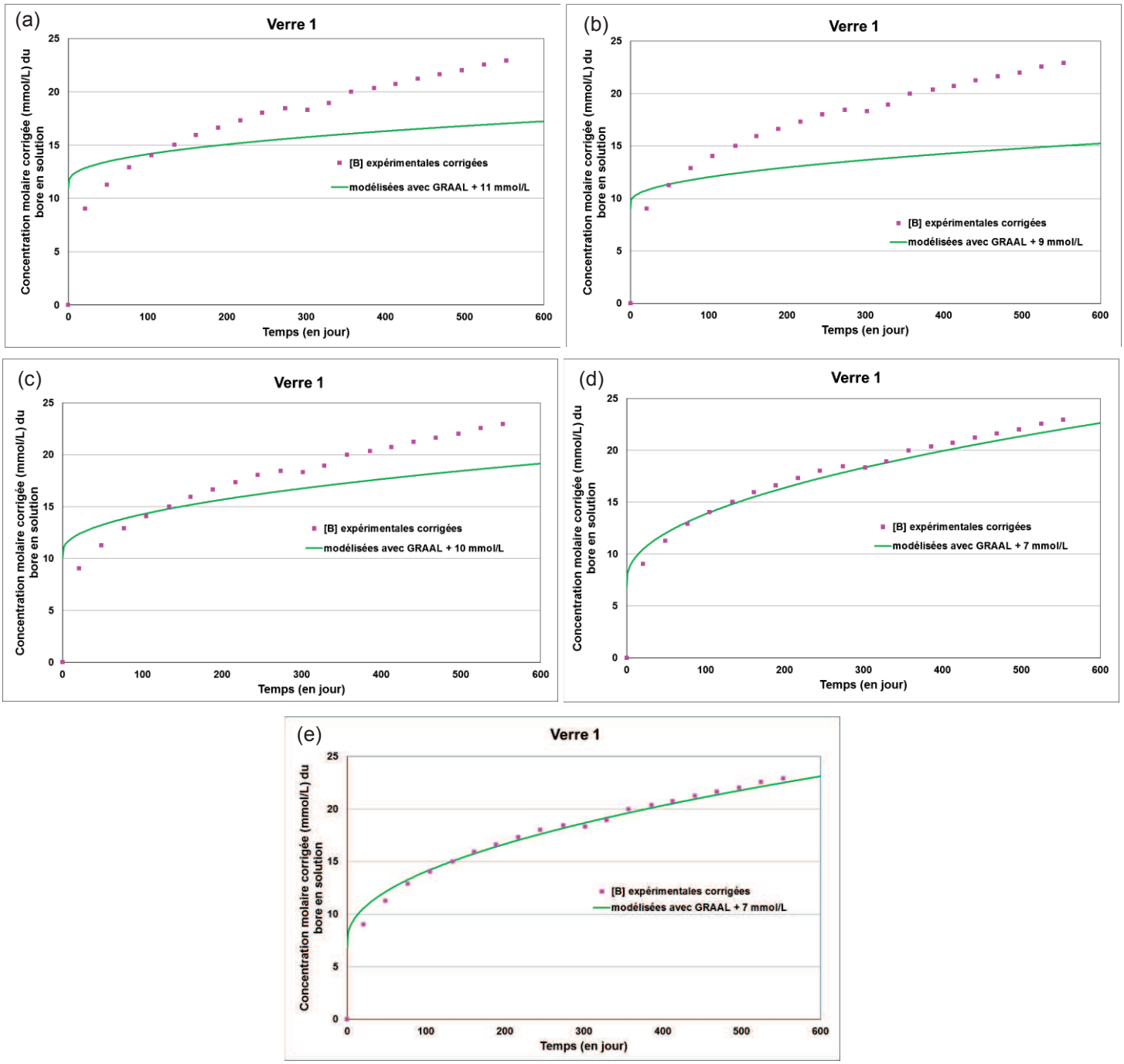


Figure 132 : Evolution pour le verre 1 des concentrations molaires en bore expérimentales corrigées en tenant compte des pertes de bore par prélèvement et modélisées par GRAAL avec un pH libre et un coefficient de diffusion de 3,8 10^{-11} $m^2.s^{-1}$ (a), un pH 9,3 et un coefficient de diffusion de 3,8 10^{-11} $m^2.s^{-1}$ (b), un pH 9,3 et un coefficient de diffusion de 9,0 10^{-11} $m^2.s^{-1}$ (c), un pH 9,3 et un coefficient de diffusion de 3,0 10^{-10} $m^2.s^{-1}$ (d) et un pH 9,3 et un coefficient de diffusion de 3,4 10^{-10} $m^2.s^{-1}$ (e)

Ainsi pour les 27 verres de construction du plan d'expérience, les valeurs des coefficients de diffusion obtenues varient sur 4 ordres de grandeur entre 10^{-12} et 10^{-9} $m^2.s^{-1}$. Il est difficile de déterminer des incertitudes sur ces coefficients. Cependant, une différence d'un ordre de grandeur entre les coefficients est significative.

Pour l'ensemble des verres, une fois le coefficient de diffusion ajusté, il y a concordance entre les vitesses expérimentales et les vitesses calculées entre 357 et 553 jours (Figure 133).

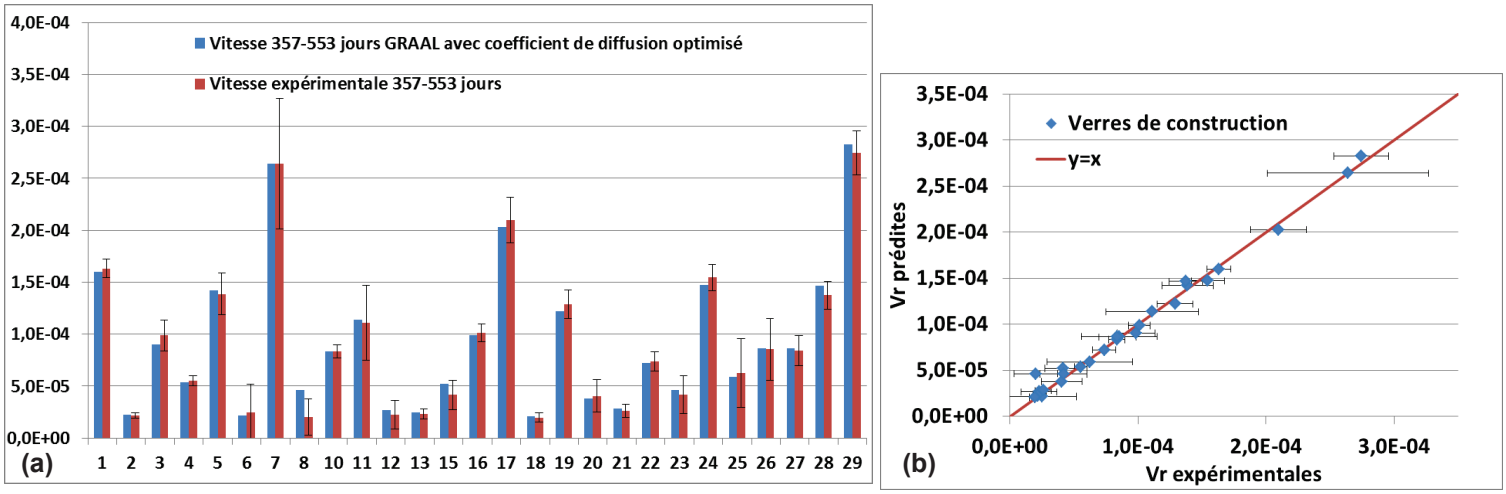


Figure 133 : (a) Comparaison des vitesses entre 357 et 553 jours expérimentales et modélisées par GRAAL avec un coefficient de diffusion optimisé et un pH imposé (b) Valeurs prédites et expérimentales pour les mêmes verres que (a) ajoutés aux verres de construction.

Une fois les vitesses d'altération entre 357 et 553 jours ajustées, il est observé une différence quasiment systématique entre les courbes expérimentales et les courbes calculées avec GRAAL et ajustées en jouant sur le coefficient de diffusion. Cette différence s'applique aux quantités de bore libérées en solution et elle peut varier entre -4 et 32 mmol.L^{-1}.

V.2.5.1 Traitements statistiques sur les coefficients de diffusion à travers l'IRP

Un traitement statistique a été réalisé sur les coefficients de diffusion (Tableau 43) en utilisant le logiciel JMP. Les valeurs de coefficients sont exprimées en logarithme décimal pour que les variations entre les réponses ne soient pas de plusieurs ordres de grandeur de différence. Sans ce passage au logarithme, la répartition des valeurs des coefficients de diffusion est inhomogène et un poids plus élevé serait attribué aux valeurs les plus élevées. Ce passage au logarithme présente l'inconvénient d'engendrer des intervalles de confiance à 95% plus larges pour les prédictions puisque la transformation (puissance 10 de la valeur à transformer) pour obtenir les coefficients de diffusion s'applique également aux intervalles de confiance.

En plus des variables du plan, le modèle prédictif est développé en compositions massiques avec 5 termes croisés qui sont Al_2O_3*CaO, B_2O_3*Fe_2O_3, B_2O_3*ZrO_2, CaO*ZrO_2 et NiO+CoO*Fe_2O_3 (la méthodologie est expliquée en II.4). Ce modèle possède un R^2 de 0,97, un Q^2 de 0,82 et un intervalle de confiance de prédiction à 95% de la moyenne de l'ordre de 0,34 (en log10 de $m^2.s^{-1}$). Les coefficients de l'équation prédictive associée à ce modèle sont présentés dans le Tableau 44. Les prédictions des coefficients de diffusion à travers l'IRP à un pH imposé pour les 27 verres ainsi que les bornes minimale et maximale des intervalles de confiance à 95% sont indiqués dans le Tableau 45.

Tableau 44 : Coefficients de l'équation prédictive du modèle massique à 5 termes croisés des coefficients de diffusion à travers l'IRP optimisés avec GRAAL à pH imposé

	Terme de l'équation prédictive	Coefficient	Erreur standard
Variables du plan	SiO_2	-15,91	1,01
	B_2O_3	-4,66	1,82
	Na_2O	8,72	1,84
	Al_2O_3	-11,55	2,90
	CaO	-18,67	8,87
	ZnO	23,54	6,53
	NiO+CoO	-31,44	12,18
	Fe_2O_3	-9,39	1,94
	MoO_3	-4,75	4,67
	ZrO_2	-30,90	3,57
	Reste PF	-7,35	1,25
Termes croisés ajoutés	(Al_2O_3-0,05012)*(CaO-0,04143)	1054,84	546,64
	(B_2O_3-0,14471)*(Fe_2O_3-0,02258)	-556,15	94,40
	(B_2O_3-0,14471)*(ZrO_2-0,02604)	578,43	178,60
	(CaO-0,04143)*(ZrO_2-0,02604)	3562,12	605,49
	(NiO+CoO-0,00544)*(Reste PF-0,062)	2411,11	287,00

Tableau 45 : Valeurs des coefficients de diffusion à travers l'IRP expérimentaux (optimisés avec GRAAL en imposant le pH) et prédits pour les 27 verres de construction du modèle massique à 5 termes croisés et les incertitudes de prédiction à 95%

Verre	Coeficient diffusion optimisé GRAAL prédit (m^2/s)	Coeficient diffusion optimisé GRAAL exp (m^2/s)	Intervalle de confiance à 95% de la variable individuelle borne min	Intervalle de confiance à 95% de la variable individuelle borne max	Intervalle de confiance à 95% de la moyenne borne min	Intervalle de confiance à 95% de la moyenne borne max
1	3,0E-10	3,4E-10	8,8E-11	9,9E-10	1,5E-10	5,7E-10
2	5,7E-12	6,0E-12	1,6E-12	2,1E-11	2,6E-12	1,3E-11
3	1,3E-10	1,2E-10	3,7E-11	4,7E-10	6,0E-11	2,9E-10
4	3,6E-11	3,7E-11	9,2E-12	1,4E-10	1,5E-11	8,9E-11
5	6,3E-10	3,0E-10	1,8E-10	2,1E-09	3,1E-10	1,3E-09
6	1,0E-11	1,2E-11	2,7E-12	3,8E-11	4,3E-12	2,3E-11
7	1,9E-09	2,0E-09	4,9E-10	7,0E-09	7,9E-10	4,4E-09
8	5,1E-11	4,5E-11	1,4E-11	1,9E-10	2,2E-11	1,2E-10
10	4,9E-11	7,0E-11	1,3E-11	1,9E-10	2,0E-11	1,2E-10
11	2,0E-10	1,9E-10	5,2E-11	7,6E-10	8,3E-11	4,8E-10
12	1,4E-11	1,8E-11	3,8E-12	5,0E-11	6,3E-12	3,0E-11
13	5,6E-12	8,0E-12	1,4E-12	2,1E-11	2,3E-12	1,4E-11
15	3,6E-11	2,1E-11	1,1E-11	1,2E-10	2,0E-11	6,5E-11
16	1,4E-10	1,1E-10	3,9E-11	4,9E-10	6,4E-11	3,0E-10
17	4,7E-10	6,5E-10	1,3E-10	1,7E-09	2,1E-10	1,0E-09
18	3,7E-12	2,5E-12	9,8E-13	1,4E-11	1,6E-12	8,9E-12
19	1,3E-10	1,6E-10	3,9E-11	4,5E-10	6,8E-11	2,6E-10
20	2,9E-11	2,9E-11	8,4E-12	9,8E-11	1,4E-11	5,7E-11
21	6,3E-12	8,0E-12	1,8E-12	2,2E-11	3,1E-12	1,3E-11
22	5,6E-11	4,5E-11	1,5E-11	2,1E-10	2,4E-11	1,3E-10
23	4,0E-11	3,2E-11	1,1E-11	1,4E-10	1,9E-11	8,4E-11
24	6,1E-10	6,2E-10	1,8E-10	2,2E-09	2,9E-10	1,3E-09
25	1,0E-10	6,1E-11	3,0E-11	3,5E-10	5,0E-11	2,0E-10
26	1,8E-10	2,0E-10	4,9E-11	6,8E-10	8,0E-11	4,2E-10
27	5,9E-11	6,8E-11	1,7E-11	2,1E-10	2,9E-11	1,2E-10
28	5,5E-10	7,0E-10	1,5E-10	2,0E-09	2,5E-10	1,2E-09
29	7,3E-10	1,2E-09	2,0E-10	2,7E-09	3,2E-10	1,7E-09

Un modèle a aussi été réalisé à partir des compositions molaires. Il permet de conforter les tendances statistiques des effets de composition (5 termes croisés : Al_2O_3*NiO+CoO, B_2O_3*Fe_2O_3, SiO_2*MoO_3, B_2O_3*MoO_3 et NiO+CoO*RestePF), R^2=0,98, Q^2=0,88 et un intervalle de confiance de prédiction à

95% de la moyenne à 0,28 en log10 de $m^2.s^{-1}$). Un effet est jugé significatif si son amplitude associée (différence entre la valeur minimale et maximale des coefficients de diffusion) est supérieure à l'intervalle de confiance de prédiction à 95% de la moyenne soit 0,35 en log10 de $m^2.s^{-1}$ pour le modèle massique et 0,30 en log10 de $m^2.s^{-1}$ pour le modèle molaire. Les tendances statistiques d'effets de composition qui se dégagent principalement en valeurs massique et molaire (Tableau 46) sont une augmentation des coefficients de diffusion à travers l'IRP quand le verre contient plus de ZnO et si le verre contient moins de SiO_2, NiO+CoO, Fe_2O_3, ZrO_2 et RestePF (résiduel des produits de fission). Les tendances statistiques des effets de compositions autour de la moyenne de 27 verres sont présentées sur la Figure 134 et le Tableau 46. Ces résultats statistiques autour de la composition moyenne des 27 verres de construction du plan vont bien dans le sens attendu pour Si, Zr et Zn puisque l'augmentation de SiO_2 ou ZrO_2 dans le verre renforce le caractère passivant du gel et que la phase secondaire Zn qui précipite en consommant du silicium par exemple diminue la passivation du gel (la passivation du gel étant associée au transport à travers le gel). En ce qui concerne la tendance d'une diminution du coefficient de diffusion si les quantités de NiO+CoO, Fe_2O_3 ou Reste PF augmentent, il est plus difficile de trouver une explication avec les connaissances actuelles. Enfin, la variable NiO+CoO se distingue de la variable ZnO une nouvelle fois dans notre étude. Il est difficile actuellement d'argumenter pour expliquer cette distinction mais elle va dans le même sens que les tendances statistiques sur les NL(B) à 553 jours et les vitesses à 357 et 553 jours puisque les coefficients de diffusion dans GRAAL sont ajustés sur la période 357-553 jours et qu'un taux de ZnO élevé augmente à la fois la vitesse d'altération et le coefficient de diffusion à travers le gel.

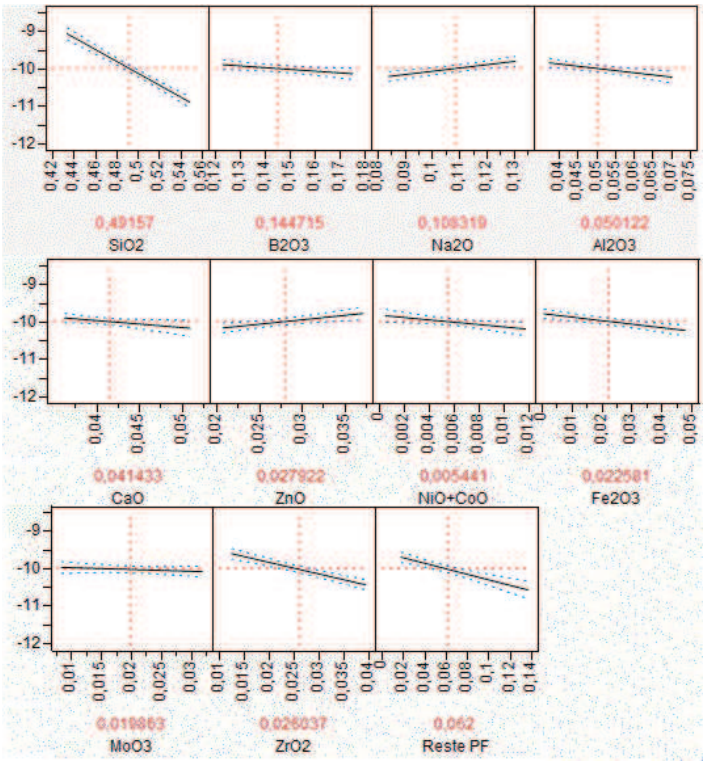


Figure 134 : Représentation graphique des effets de composition autour de la moyenne des 27 verres de construction pour le modèle massique à 5 termes croisés sur les logarithmes décimaux des coefficients de diffusion optimisés par GRAAL

Tableau 46 : Tableaux résumant les effets de composition sur les coefficients de diffusion à travers l'IRP autour de la moyenne des compositions des 27 verres de construction. Modèle en compositions massiques à gauche et en compositions molaires à droite

massique	amplitude	pente	effet
SiO_2	-1,83	-15,91	effet-
B_2O_3	-0,24	-4,62	ordre de l'incertitude
Na_2O	0,41	8,73	effet+
Al_2O_3	-0,38	-11,59	effet-
CaO	-0,28	-18,90	ordre de l'incertitude
ZnO	0,39	23,55	effet+
NiO+CoO	-0,35	-31,51	effet-
Fe_2O_3	-0,44	-9,41	effet-
MoO_3	-0,11	-4,76	ordre de l'incertitude
ZrO_2	-0,83	-30,90	effet-
RestePF	-0,87	-7,36	effet-

molaire	amplitude	pente	effet
SiO_2	-2,63	-20,4	effet-
B_2O_3	-0,42	-5,0	effet-
Na_2O	0,05	0,6	ordre de l'incertitude
Al_2O_3	-0,23	-5,8	ordre de l'incertitude
CaO	0,01	0,6	ordre de l'incertitude
ZnO	1,03	81,7	effet+
NiO+CoO	-0,79	-96,3	effet-
Fe_2O_3	-0,30	-9,1	effet-
MoO_3	-0,11	-11,7	ordre de l'incertitude
ZrO_2	-0,65	-51,6	effet-
RestePF	-0,40	-8,8	effet-

V.2.5.2 Validation de l'approche statistique sur les coefficients de diffusion à travers l'IRP

Il s'agit ici de tester la robustesse de l'équation statistique proposant une valeur de coefficient de diffusion en fonction de la composition d'un verre considéré appartement au domaine étudié par le plan d'expérience. Deux exercices de validation sont ainsi proposés : un exercice sur les verres de validation du plan d'expérience (verres 30, 31 et 32) et un exercice de validation mené sur quelques verres de l'ancien plan d'expérience. Contrairement à l'équation statistique établie à partir de JMP et proposant de calculer une vitesse résiduelle pour tous les verres du plan d'expérience, mais dans des conditions d'altération restreintes (entre 357 et 553 jours, à S/V= 200 cm^{-1} et à 50°C), l'équation statistique fournissant une valeur de coefficient de diffusion associée à GRAAL permet de modéliser avec GRAAL le comportement des verres dans une gamme de conditions beaucoup plus vaste. Avec GRAAL, il n'y a pas de limitation de durée, ni de valeur de S/V, ni de température s'il est admis que la dépendance du coefficient de diffusion vis-à-vis du pH et de la température est la même pour tous les verres.

V.2.5.2.1 Validation sur les verres de validation 30, 31 et 32

En appliquant l'équation prédictive des coefficients de diffusion aux verres 30, 31 et 32, les résultats obtenus sont respectivement de 9,7 10^{-11} $m^2.s^{-1}$ (intervalle de confiance à 95% de la variable individuelle allant de 3,3 10^{-11} à 2,8 10^{-10} $m^2.s^{-1}$), 1,0 10^{-10} $m^2.s^{-1}$ (intervalle de confiance à 95% de la

variable individuelle allant de 3,7 10^{-11} à 3,0 10^{-10} $m^2.s^{-1}$) et 5,0 10^{-11} $m^2.s^{-1}$ (intervalle de confiance à 95% de la variable individuelle allant de 1,6 10^{-11} à 1,5 10^{-10} $m^2.s^{-1}$). Un premier travail de modélisation GRAAL sur les verres 30, 31 et 32 à pH expérimental imposé (comme pour les 27 verres de construction dans la partie V.2.5) a permis d'optimiser les coefficients de diffusion aux données expérimentales en se basant sur les vitesses d'altération entre 357 et 553 jours. Les résultats pour les verres 30, 31 et 32 sont respectivement : 4,0 10^{-11}, 1,5 10^{-11} et 9,5 10^{-11} $m^2.s^{-1}$. L'équation statistique prédictive n'est donc pas entièrement satisfaisante pour prédire les coefficients de diffusion des verres 30, 31 et 32 (Figure 135).

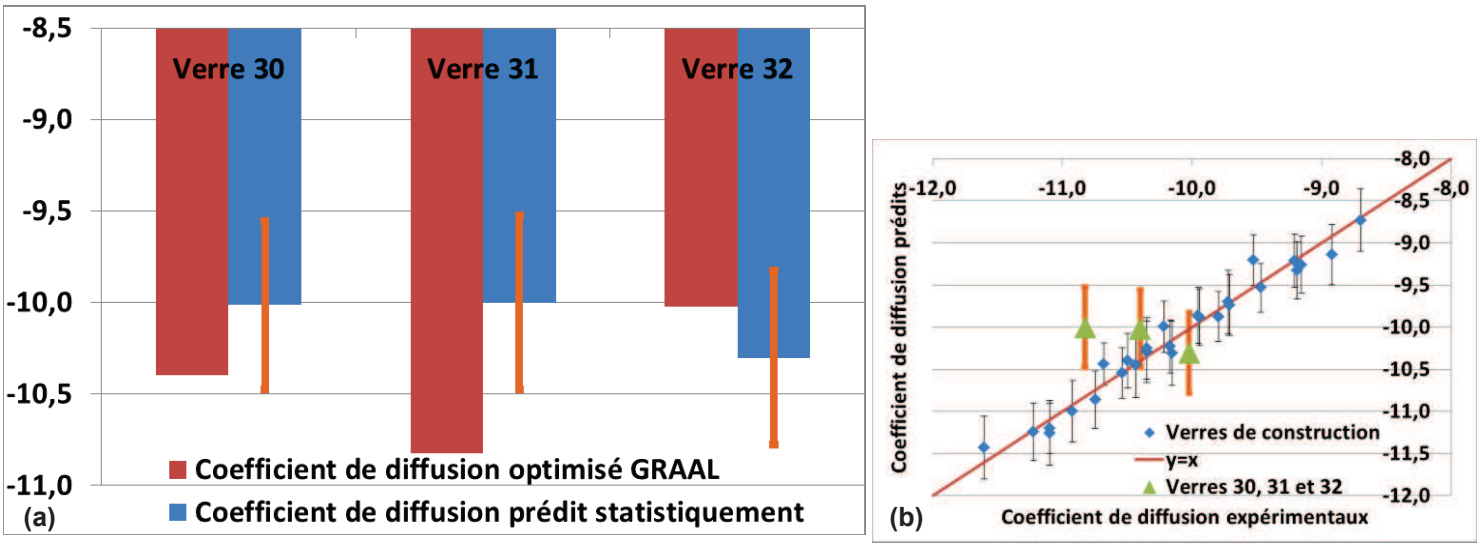


Figure 135 : (a) Comparaison des coefficients de diffusion ($m^2.s^{-1}$) optimisés avec GRAAL en fixant le pH expérimental et prédits statistiquement pour les verres 30, 31 et 32 (b) Valeurs prédites et expérimentales pour les mêmes verres que (a) ajoutés aux verres de construction.

A partir de ces coefficients de diffusion prédits et des pH prédits (cf III.4), le modèle GRAAL a également été testé en fixant le pH et le coefficient de diffusion aux valeurs prédites (Figure 136) pour ces trois verres. Afin de définir la sensibilité des résultats, plusieurs conditions ont été étudiées pour ces verres :

- coefficient de diffusion et pH prédits par les équations statistiques de JMP ;
- coefficients de diffusion prédits par JMP aux bornes minimale et maximale de l'intervalle de confiance et pH prédit ;
- coefficient de diffusion à la borne minimale de l'intervalle de confiance et pH prédit à sa borne maximale de l'intervalle de confiance ;
- coefficient de diffusion à la borne maximale de l'intervalle de confiance et pH prédit à sa borne minimale de l'intervalle de confiance.

Ces deux derniers cas sont choisis comme étant potentiellement des cas extrêmes : le coefficient de diffusion est censé diminuer lorsque le pH augmente (et inversement) (II.5.2).

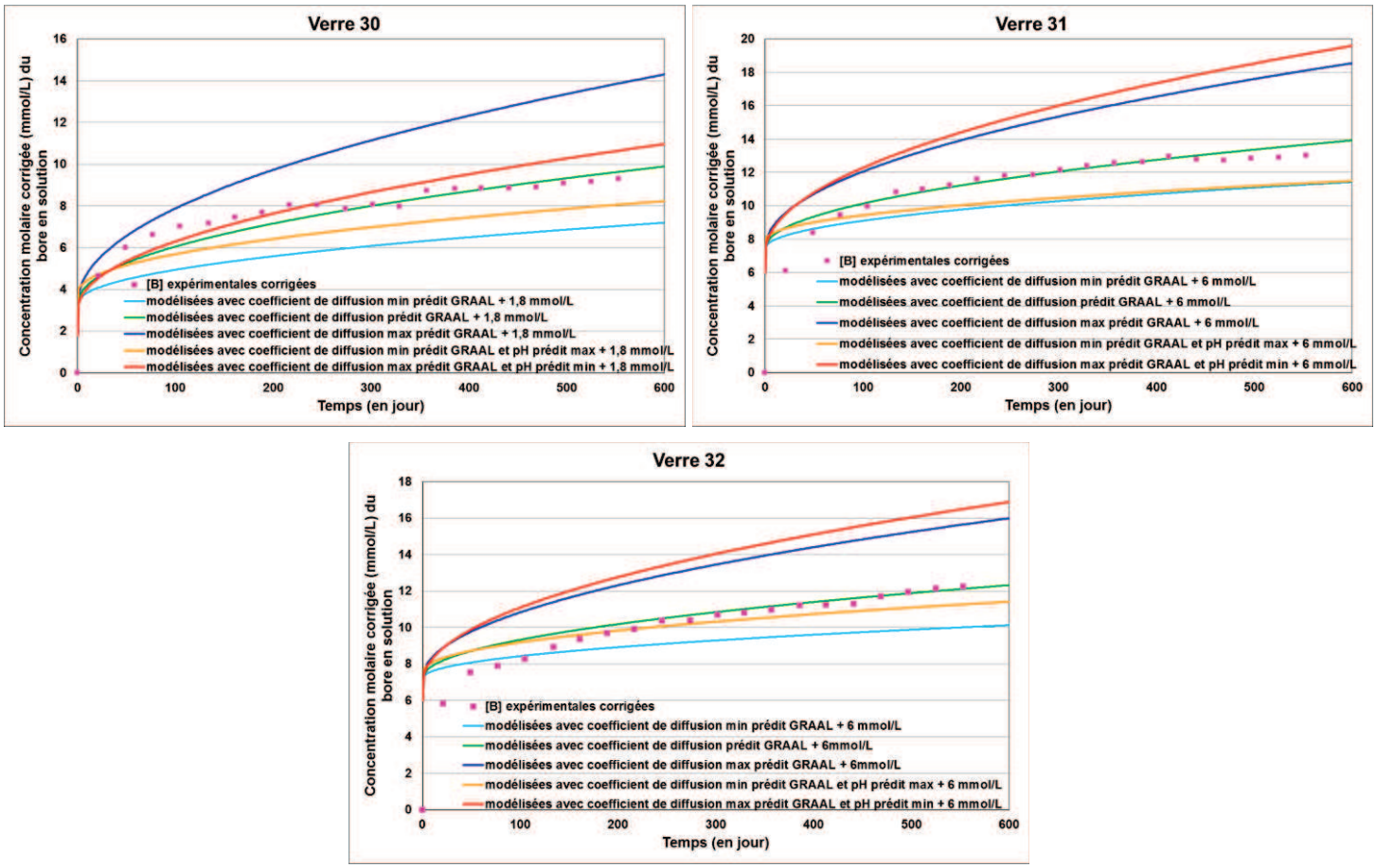


Figure 136 : Evolution pour les verres 30, 31 et 32 des concentrations molaires en bore expérimentales corrigées en tenant compte des pertes de bore par prélèvement et modélisées par GRAAL avec différentes combinaisons entre pH et coefficients de diffusion prédits par les modèles statistiques

Les vitesses modélisées par GRAAL sont présentées dans le Tableau 47 et la Figure 137. Il est à noter que le décalage entre les courbes modélisées et expérimentales, encore inexpliqué, est différent selon les conditions testées. Les vitesses modélisées par GRAAL avec les différentes combinaisons de coefficient de diffusion et de pH imposé sont du même ordre de grandeur que la vitesse expérimentale en tenant compte de son incertitude pour le verre 30. Pour les verres 31 et 32, les valeurs des vitesses modélisées par GRAAL ne sont pas entièrement satisfaisantes vis-à-vis des valeurs expérimentales puisque bien qu'elles ne soient pas très éloignées avec les barres d'erreur de la vitesse GRAAL associées aux différentes conditions testées. Elles ne sont pas comprises dans l'intervalle de confiance à 95% autour de la valeur expérimentale. Cependant, en regardant la Figure 136, il s'avère que les courbes modélisées par GRAAL avec le coefficient de diffusion et le pH prédits (en vert) évoluent de façon similaire aux données expérimentales. Ainsi, le modèle GRAAL testé sur les verres 30, 31 et 32 en utilisant les coefficients de diffusion et les pH prédits par les équations statistiques du nouveau plan d'expérience donnent des résultats encourageants même si la question du décalage des concentrations molaires en bore reste à éclaircir.

Tableau 47 : Vitesses expérimentales et modélisées par GRAAL avec les différentes conditions pour les verres 30, 31 et 32

Vitesse (en g/m²/j)	GRAAL avec coefficient de diffusion minimal et pH prédits statistiquement	GRAAL avec coefficient de diffusion et pH prédits statistiquement	GRAAL avec coefficient de diffusion maximal et pH prédits statistiquement	GRAAL avec coefficient de diffusion minimal et pH maximal prédits statistiquement	GRAAL avec coefficient de diffusion maximal et pH minimal prédits statistiquement	Vitesse expérimentale	Vitesse expérimentale minimale (95%)	Vitesse expérimentale maximale (95%)
Verre 30 (entre 329 et 553 jours)	4,5E-05	7,6E-05	1,3E-04	5,0E-05	9,3E-05	5,6E-05	2,6E-05	8,5E-05
Verre 31 (entre 441 et 553 jours)	4,4E-05	7,2E-05	1,2E-04	3,9E-05	1,4E-04	2,8E-05	0,0E+00	6,3E-05
Verre 32 (entre 329 et 553 jours)	3,2E-05	5,7E-05	9,8E-05	4,2E-05	1,1E-04	8,0E-05	6,3E-05	9,7E-05

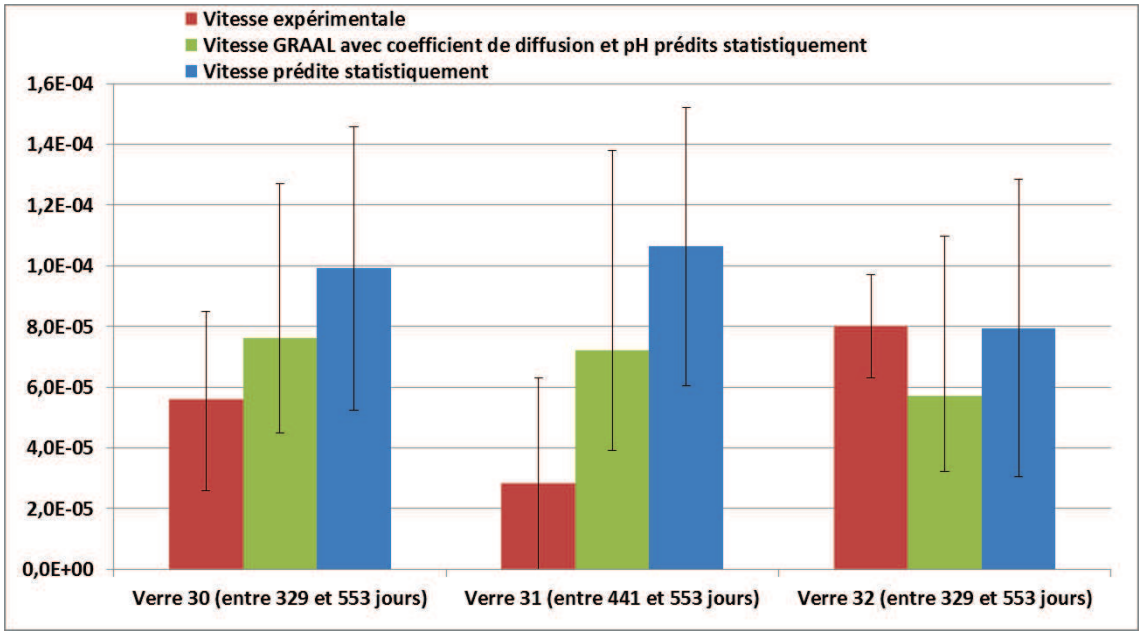


Figure 137 : Histogramme présentant les vitesses expérimentales, prédites statistiquement et modélisées par GRAAL (avec des barres d'erreur associées aux différentes conditions testées avec GRAAL) pour les verres 30, 31 et 32

V.2.5.2.2 Validation sur quelques verres de l'ancien plan d'expérience

Le modèle GRAAL est testé sur quelques verres de l'ancien plan d'expérience de 1999 (ils sont choisis pour couvrir deux ordres de grandeur de vitesses expérimentales) qui sont répartis en deux catégories :

- ceux qui contiennent 0,05% de Cr_2O_3 : 6 plan 1999, 7 plan 1999, 15 plan 1999, 16 plan 1999 et 18 plan 1999 ;
- ceux qui contiennent 0,74% de Cr_2O_3 : 1 plan 1999, 3 plan 1999, 14 plan 1999 et 17 plan 1999.

Les expériences du plan de 1999 sont réalisées à environ 60 cm^{-1} contrairement à celles du nouveau plan d'expérience qui sont faites à 200 cm^{-1}. De plus les constantes de composition nécessaires pour appliquer les équations statistiques développées dans cette thèse ne sont pas respectées (III.1.5). Cependant, il est intéressant de tester ces verres pour étudier si le modèle GRAAL permet de modéliser correctement les expériences associées et si le coefficient de diffusion prédit statistiquement pour un rapport S/V de 200 cm^{-1} est utilisable à un autre rapport S/V. Les coefficients de diffusion des verres choisis de l'ancien plan sont prédits grâce à l'équation statistique construite avec les 27 verres du nouveau plan d'expérience. Ils sont présentés sur le Tableau 48 avec les pH expérimentaux utilisés pour les calculs GRAAL. L'équation prédictive sur les pH n'est pas applicable pour les verres du plan de 1999 (III.4.2.2) donc les pH expérimentaux ont dû être utilisés pour être imposés à GRAAL afin que le pH modélisé soit représentatif de l'expérience. Pour chaque verre, 3 calculs GRAAL sont réalisés qui correspondent aux coefficients de diffusion prédits plus ses valeurs minimale et maximale avec le pH expérimental fixé.

Tableau 48 : Coefficients de diffusion prédit par l'équation statistique du nouveau plan d'expérience et pH expérimentaux utilisés pour les calculs GRAAL sur des verres du plan de 1999

	Verre	Coefficient diffusion prédit (m^2/s)	Coefficient diffusion prédit (m^2/s) minimal	Coefficient diffusion prédit (m^2/s) maximal	pH expérimental
0,05% de Cr2O3	6 plan 1999	1,5E-10	4,7E-11	4,5E-10	9,05
	7 plan 1999	3,6E-11	1,1E-11	1,2E-10	8,80
	15 plan 1999	4,7E-10	1,4E-10	1,6E-09	9,15
	16 plan 1999	1,2E-10	3,3E-11	4,2E-10	8,95
	18 plan 1999	3,3E-11	1,0E-11	1,1E-10	8,90
0,74% de Cr2O3	1 plan 1999	9,0E-11	2,6E-11	3,1E-10	8,60
	3 plan 1999	2,5E-10	7,8E-11	8,0E-10	9,00
	14 plan 1999	2,9E-11	8,0E-12	1,0E-10	8,80
	17 plan 1999	1,3E-10	4,3E-11	4,1E-10	9,20

Les résultats sont indiqués Figure 138 et Figure 139.

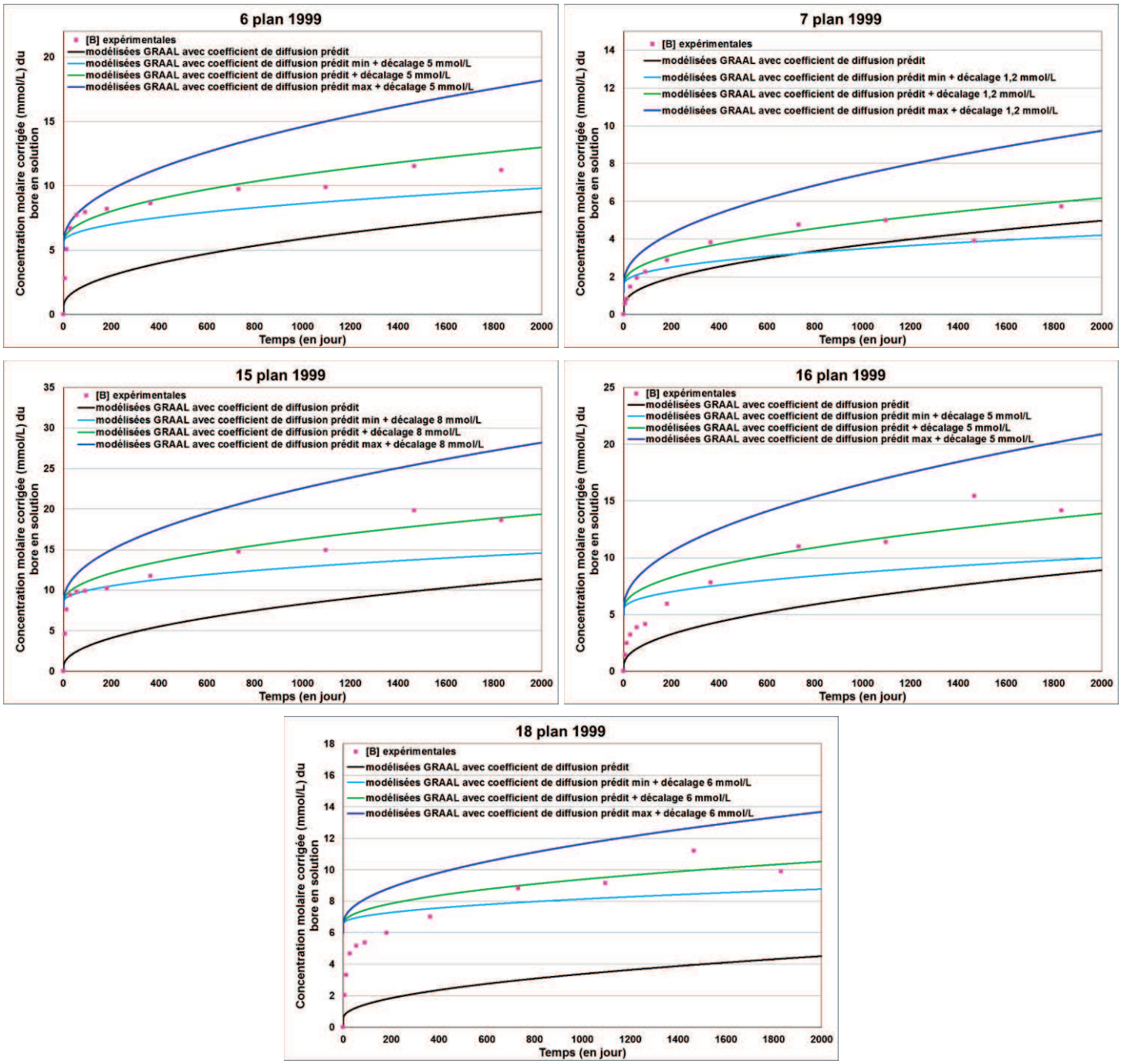


Figure 138 : Evolution pour les verres 6 plan 1999, 7 plan 1999, 15 plan 1999, 16 plan 1999 et 18 plan 1999 des concentrations molaires en bore expérimentales corrigées en tenant compte des pertes de bore par prélèvement et modélisées par GRAAL avec des coefficients de diffusion prédits plus ses valeurs minimale et maximale avec le pH fixé

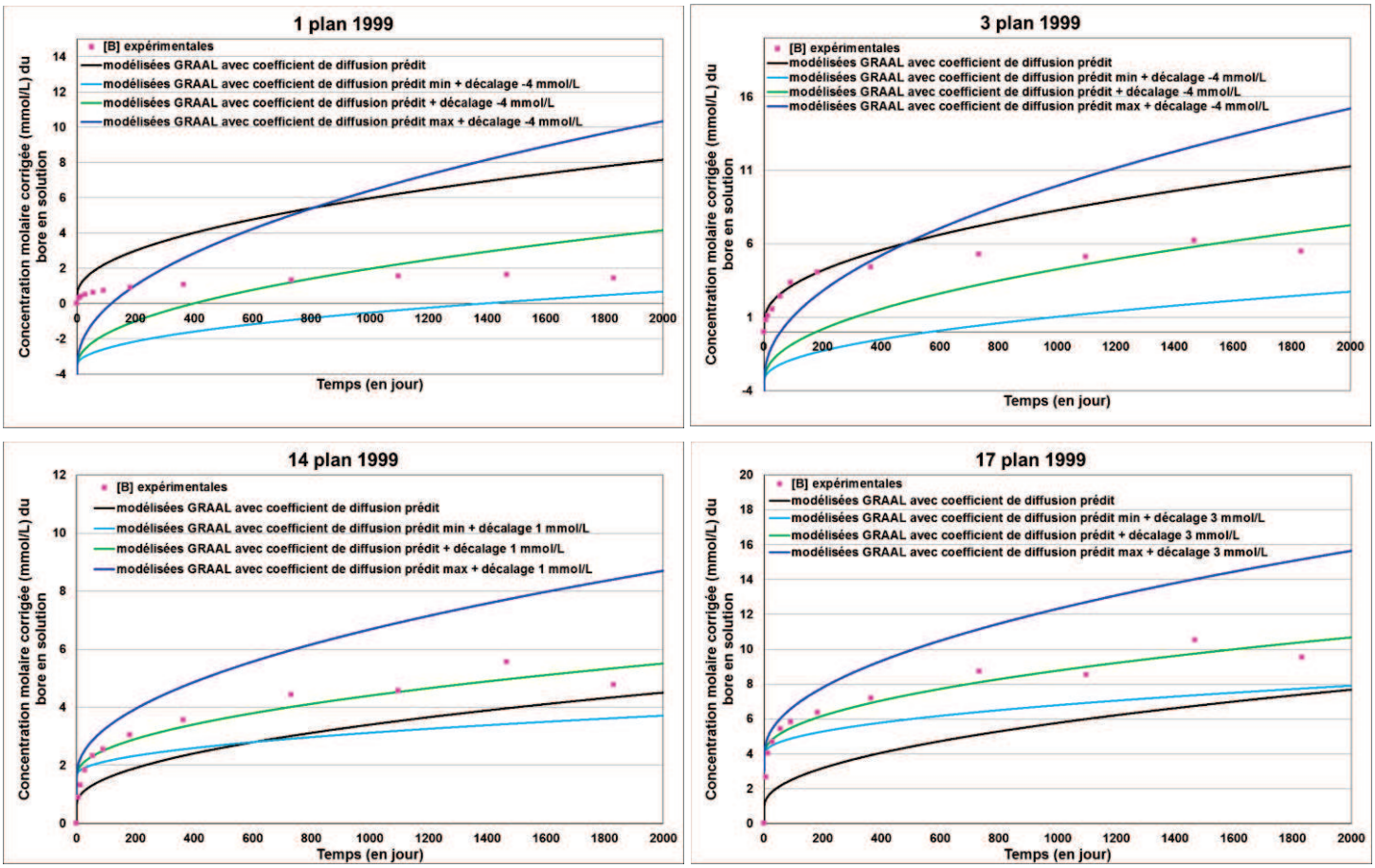


Figure 139 : Evolution pour les verres 1 plan 1999, 3 plan 1999, 14 plan 1999 et 17 plan 1999 des concentrations molaires en bore expérimentales corrigées en tenant compte des pertes de bore par prélèvement et modélisées par GRAAL avec des coefficients de diffusion prédits plus ses valeurs minimale et maximale avec le pH fixé

Les vitesses modélisées par GRAAL sur ces verres du plan de 1999 sont présentées dans le Tableau 49. Il est à signaler qu'un décalage entre les courbes modélisées et expérimentales existe encore sur ces données. Pour les verres du plan de 1999 contenant 0,05% de Cr_2O_3, les vitesses modélisées avec GRAAL sont très proches des valeurs expérimentales et donc le modèle GRAAL prédit de manière satisfaisante les vitesses expérimentales de ces verres altérés à environ 60 cm^{-1} (le nouveau plan dont sont issues les équations statistiques étant construit à 200 cm^{-1}). Il faut noter que le taux de 0,05% de Cr_2O_3 est proche de la teneur de la constante du nouveau plan d'expérience fixée à 0,11% contrairement au 0,74%. Seul le verre 18 semble avoir une vitesse estimée par GRAAL deux fois plus faible que la valeur expérimentale mais comme il apparaît sur la Figure 138, le point expérimental à 1468 jours du verre 18 du plan de 1999 sort du lot. Ainsi, si la vitesse est calculée sur 4 points entre 364 et 1832 jours sans le point à 1468 jour, la vitesse expérimentale devient 5,4 10^{-5} $g.m^{-2}.j^{-1}$ qui est très proche de la valeur prédite par GRAAL : 5,6 10^{-5} $g.m^{-2}.j^{-1}$. Il faut noter que les prédictions de l'équation statistique sur les vitesses entre 357 et 553 jours d'altération sont plus éloignées des valeurs expérimentales que ne le sont les vitesses prédites par GRAAL (Figure 140). Pour ce qui est des verres du plan de 1999 qui ont un taux de Cr_2O_3 de 0,74%, les prédictions GRAAL sont correctes pour le verre 14 plan 1999 et 17 plan 1999 mais elles ne sont pas satisfaisantes pour les verres 1 plan

1999 et 3 plan 1999. Les principales différences entre ces deux groupes de verres du plan de 1999 qui possèdent 0,74% de Cr_2O_3 sont que les verres 14 et 17 possèdent 3,6% d'Al_2O_3 et une variable « Fine » (Zr, Mo et Mn principalement) en borne haute alors que les verres 1 et 3 possèdent 6,6% d'Al_2O_3 et une variable « Fine » en borne basse.

Tableau 49 : Vitesses entre 364 et 1498 jours expérimentales et modélisées par GRAAL avec les différentes conditions pour quelques verres de l'ancien plan

	Vitesse entre 364 et 1468 jours (en g/m²/j)	GRAAL avec coefficient de diffusion minimal et pH prédits statistiquement	GRAAL avec coefficient de diffusion et pH prédits statistiquement	GRAAL avec coefficient de diffusion maximal et pH prédits statistiquement	Vitesse expérimentale	Vitesse expérimentale minimale (95%)	Vitesse expérimentale maximale (95%)
0,05% de Cr2O3	7 plan 1999	3,4E-05	6,1E-05	1,1E-04	4,6E-05	5,0E-06	8,7E-05
	6 plan 1999	5,7E-05	1,0E-04	1,7E-04	8,3E-05	5,0E-06	1,6E-04
	18 plan 1999	3,1E-05	5,6E-05	1,0E-04	1,0E-04	2,7E-05	1,8E-04
	16 plan 1999	5,5E-05	1,0E-04	1,9E-04	1,1E-04	1,1E-05	2,2E-04
	15 plan 1999	9,5E-05	1,7E-04	3,1E-04	1,7E-04	0,0E+00	3,5E-04
0,74% de Cr2O3	1 plan 1999	6,9E-05	1,3E-04	2,3E-04	2,3E-05	1,0E-05	3,6E-05
	3 plan 1999	8,6E-05	1,5E-04	2,7E-04	5,8E-05	0,0E+00	1,4E-04
	14 plan 1999	3,3E-05	6,2E-05	1,1E-04	6,6E-05	1,4E-05	1,2E-04
	17 plan 1999	5,6E-05	9,7E-05	1,7E-04	1,0E-04	0,0E+00	2,3E-04

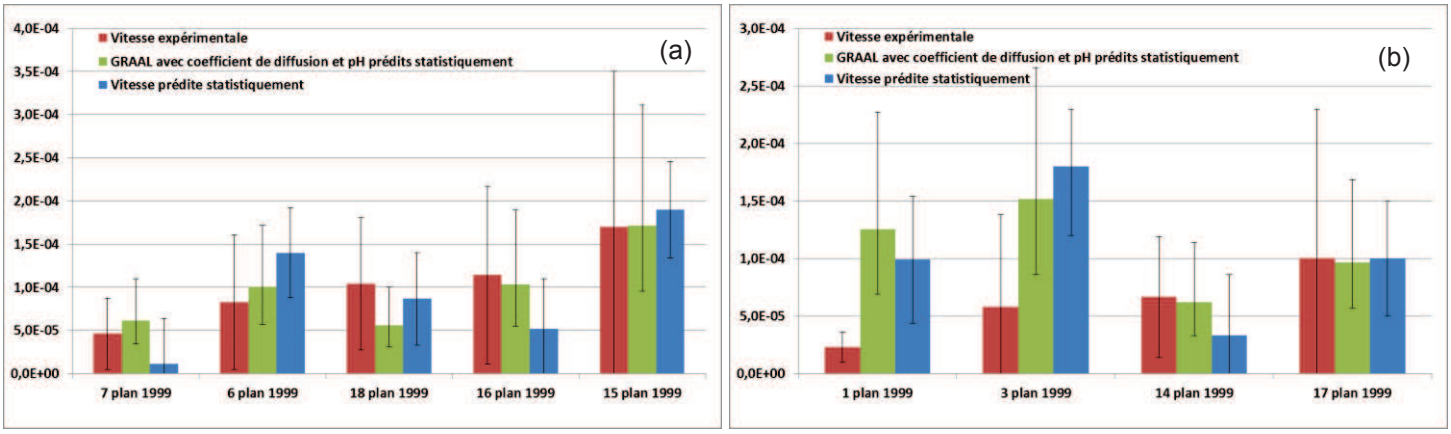


Figure 140 : Histogramme présentant les vitesses entre 364 et 1468 jours expérimentales, prédites statistiquement et modélisées par GRAAL (avec des barres d'erreur associées aux différentes conditions testées avec GRAAL) pour quelques verres de l'ancien plan contenant 0,05% de Cr_2O_3 (a) et 0,74% de Cr_2O_3 (b)

V.2.5.3 Traitements statistiques sur les écarts entre courbes expérimentales et optimisées par GRAAL

Un traitement statistique est réalisé sur les écarts entre courbes expérimentales et optimisées par GRAAL (Tableau 43). Le modèle prédictif est développé en compositions massiques avec 5 termes croisés en plus des variables du plan : B_2O_3* ZrO_2, Na_2O* ZrO_2, CaO*ZrO_2, Al_2O_3*RestePF et ZnO*RestePF. Ce modèle a un R^2 de 0,97, un Q^2 de 0,79 et un intervalle de confiance de prédiction à 95% de la moyenne de l'ordre de 3,4 mmol.L^{-1}. Les coefficients de ce modèle sont présents dans le Tableau 50.

Tableau 50 : Coefficients de l'équation prédictive du modèle massique à 5 termes croisés des écarts entre les courbes expérimentales et optimisées par GRAAL

	Terme de l'équation prédictive	Coefficient	Erreur standard
Variables du plan	SiO_2	12,19	10,70
	B_2O_3	100,81	18,84
	Na_2O	39,26	19,17
	Al_2O_3	-172,95	32,57
	CaO	-54,11	82,89
	ZnO	-2,97	61,72
	NiO+CoO	462,72	100,25
	Fe_2O_3	-192,78	22,35
	MoO_3	27,72	43,64
	ZrO_2	-55,59	42,24
	Reste PF	-44,62	11,69
Termes croisés ajoutés	(B2O3-0,14471)*(ZrO2-0,02604)	4088,56	1779,02
	(Na2O-0,10832)*(ZrO2-0,02604)	6521,56	2328,66
	(CaO-0,04143)*(ZrO2-0,02604)	-23631,38	6068,36
	(Al2O3-0,05012)*(Reste PF-0,062)	4957,18	1071,04
	(ZnO-0,02792)*(Reste PF-0,062)	-6767,74	1765,72

Les prédictions des écarts entre courbes expérimentales et optimisées par GRAAL pour les 27 verres ainsi que les bornes minimales et maximales des intervalles de confiance à 95% sont indiqués dans le Tableau 51. Les prédictions de ce modèle pour les verres 30, 31 et 32 sont respectivement de 5,1 $mmol.L^{-1}$ (avec un intervalle de confiance à 95% de la variable individuelle compris entre 0,5 et 9,7 $mmol.L^{-1}$), 8,3 $mmol.L^{-1}$ (avec un intervalle de confiance à 95% de la variable individuelle compris entre 3,8 et 12,8 $mmol.L^{-1}$) et 7,9 $mmol.L^{-1}$ (avec un intervalle de confiance à 95% de la variable individuelle compris entre 3,1 et 12,7 $mmol.L^{-1}$). Ces valeurs sont à comparer avec les décalages obtenus avec les calculs GRAAL en imposant le pH expérimental et en optimisant le coefficient de diffusion sur les vitesses entre 357 et 553 jours. Ils sont pour les verres 30, 31 et 32 respectivement : 3,8, 9,1 et 4,4 (Figure 141). Les prédictions sont de l'ordre de grandeur des décalages optimisés avec GRAAL et les classements des décalages sont les mêmes dans les deux cas.

Tableau 51 : Valeurs des écarts entre les courbes expérimentales et optimisées par GRAAL expérimentaux et prédits pour les 27 verres de construction du modèle massique à 5 termes croisés et les incertitudes de prédiction à 95%

Verre	Δ courbes exp et optimisées par GRAAL prédit	Δ courbes exp et optimisées par GRAAL exp (mmol/L)	Intervalle de confiance à 95% de la variable individuelle borne min	Intervalle de confiance à 95% de la variable individuelle borne max	Intervalle de confiance à 95% de la moyenne borne min	Intervalle de confiance à 95% de la moyenne borne max
1	6,9	7,0	1,7	12,1	4,1	9,7
2	-0,7	0,5	-6,5	5,0	-4,5	3,0
3	18,1	16,0	12,7	23,5	15,0	21,2
4	3,1	4,0	-2,7	9,0	-0,8	7,0
5	8,2	7,5	2,8	13,6	5,1	11,3
6	10,5	10,0	5,0	16,0	7,2	13,8
7	1,4	1,0	-4,4	7,2	-2,3	5,2
8	8,3	10,5	2,9	13,7	5,2	11,5
10	2,2	2,6	-3,3	7,7	-1,1	5,5
11	8,2	8,5	2,8	13,7	5,0	11,5
12	8,9	10,6	3,2	14,5	5,3	12,4
13	2,2	2,4	-3,5	8,0	-1,5	5,9
15	6,6	8,0	1,5	11,8	4,0	9,3
16	4,2	4,0	-1,5	10,0	0,5	7,9
17	30,1	32,0	24,3	36,0	26,3	34,0
18	2,8	2,9	-2,9	8,4	-0,8	6,3
19	19,3	19,0	13,5	25,1	15,5	23,1
20	14,3	13,0	9,0	19,7	11,3	17,4
21	1,8	1,8	-3,9	7,5	-1,9	5,5
22	4,3	4,2	-1,3	9,9	0,8	7,8
23	7,0	5,4	1,2	12,7	3,2	10,7
24	20,6	21,5	15,0	26,2	17,1	24,1
25	14,0	13,0	8,8	19,3	11,2	16,9
26	7,5	7,0	2,2	12,8	4,5	10,5
27	11,5	8,5	6,2	16,8	8,6	14,5
28	-2,5	-4,0	-7,8	2,8	-5,4	0,4
29	6,0	8,2	0,4	11,6	2,6	9,5

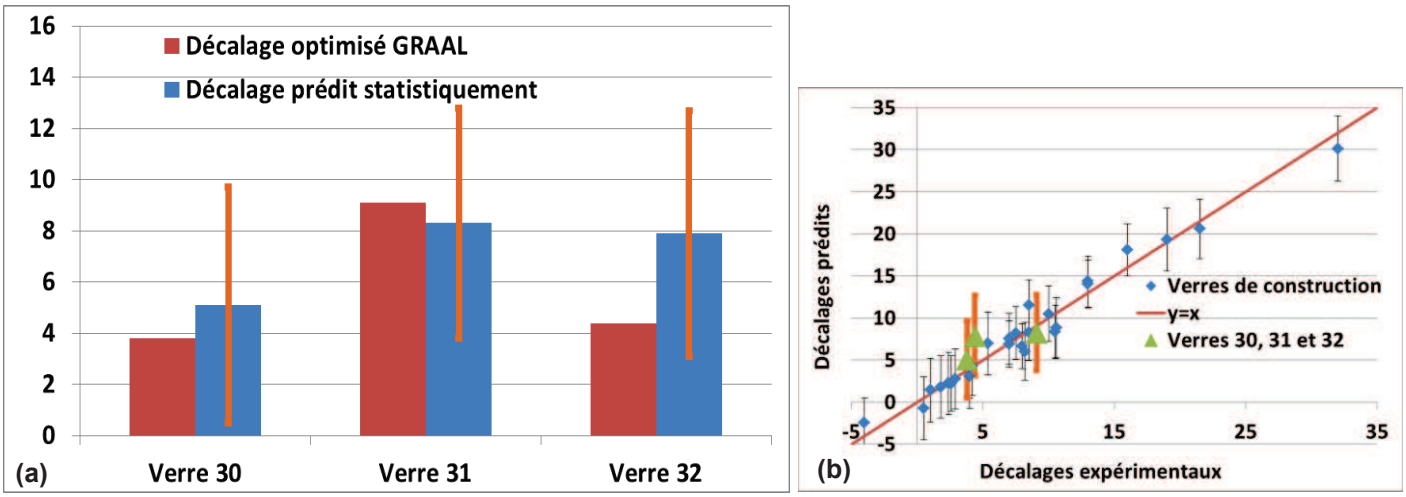


Figure 141 : (a) Comparaison des décalages (mmol.L^{-1}) optimisés avec GRAAL en fixant le pH expérimental et prédits statistiquement pour les verres 30, 31 et 32 (b) Valeurs prédites et expérimentales pour les mêmes verres que (a) ajoutés aux verres de construction.

Un traitement statistique à partir des compositions molaires a également été réalisé et permet de conforter les tendances statistiques des effets de composition (5 termes croisés : SiO_2*Na_2O, Na_2O*Fe_2O_3, CaO*ZrO_2, Al_2O_3*RestePF et ZnO*RestePF), R^2=0,97, Q^2=0,78 et un intervalle de confiance de prédiction à 95% de la moyenne à 3,2 en mmol.L^{-1}). Un effet est jugé significatif si son amplitude associée (différence entre la valeur minimale et maximale des écarts entre courbes expérimentales et optimisées par GRAAL) est supérieure à l'intervalle de confiance de prédiction à 95% de la moyenne soit environ 3,4 mmol.L^{-1} pour le modèle en masse et 3,2 mmol.L^{-1} pour le modèle en mole. Les tendances statistiques d'effets de composition qui se dégagent principalement en massique et en molaire (Tableau 52) sont une augmentation des écarts entre courbes expérimentales et optimisées par GRAAL quand le verre contient plus de B_2O_3 et surtout plus de NiO+CoO et si le verre contient moins de Al_2O_3, Fe_2O_3 et RestePF.

Avec les connaissances actuelles, les explications pour ces tendances statistiques autour de la composition moyenne des 27 verres du plan ne sont pas aisées à déterminer. Il semble que la précipitation de la phase secondaire contenant Ni et Co aux premiers instants de l'altération soit la cause principale du décalage entre courbes expérimentales et optimisées via GRAAL étant donné la pente associée à la variable NiO+CoO.

Tableau 52 : Effets de composition sur les écarts entre courbes expérimentales et optimisées par GRAAL autour de la moyenne des compositions des 27 verres de construction. Modèle en compositions massiques à gauche et en compositions molaires à droite

massique	amplitude	pente	effet
SiO_2	1,4	12,2	ordre de l'incertitude
B_2O_3	5,2	100,8	effet+
Na_2O	1,8	39,1	ordre de l'incertitude
Al_2O_3	-5,7	-172,9	effet-
CaO	-0,8	-54,4	ordre de l'incertitude
ZnO	-0,1	-3,7	ordre de l'incertitude
NiO+CoO	5,2	459,8	effet++
Fe_2O_3	-9,1	-192,8	effet-
MoO_3	0,7	27,7	ordre de l'incertitude
ZrO_2	-1,5	-55,8	ordre de l'incertitude
RestePF	-5,3	-44,6	effet-

molaire	amplitude	pente	effet
SiO_2	2,5	19,7	ordre de l'incertitude
B_2O_3	5,5	65,5	effet+
Na_2O	2,1	25,7	ordre de l'incertitude
Al_2O_3	-7,8	-196,5	effet-
CaO	-1,7	-102,3	ordre de l'incertitude
ZnO	1,9	150,9	ordre de l'incertitude
NiO+CoO	5,9	718,3	effet++
Fe_2O_3	-9,7	-292,5	effet-
MoO_3	-0,6	-61,7	ordre de l'incertitude
ZrO_2	-2,6	-207,9	ordre de l'incertitude
RestePF	-8,9	-196,6	effet-

V.2.6 Bilan sur l'intégration des résultats du plan d'expérience dans le modèle GRAAL

Les coefficients de diffusion (D_0) de l'espèce (H^+, H_3O^+, H_2O…) à travers l'IRP pour le modèle GRAAL estimés statistiquement varient pour les 27 verres de construction entre environ 10^{-12} et 10^{-9} $m^2.s^{-1}$. En combinant les modèles statistiques prédictifs sur ces coefficients et sur le pH, le modèle GRAAL est testé sur les verres 30, 31 et 32 du nouveau plan d'expérience et quelques verres du plan de 1999 répartis selon leurs teneurs en Cr_2O_3. Les prédictions de GRAAL sont satisfaisantes dans l'ensemble puisque les allures de courbe et les ordres de grandeur des vitesses sont bien modélisés en tenant compte des incertitudes et cela même pour les verres du plan de 1999 altérés à 60 cm^{-1} au lieu des 200 cm^{-1} pour le nouveau plan. Seuls les verres 1 plan 1999 et 3 plan 1999 parmi les verres testés présentent des prédictions GRAAL (et même des prédictions statistiques) plus élevées que les valeurs expérimentales. Les principales différences avec les verres 14 plan 1999 et 17 plan 1999 (qui ont également le même taux de Cr_2O_3 à 0,74% et qui n'entrent également pas strictement dans le domaine d'application des équations statistiques développées avec le nouveau plan d'expérience) sont un taux d'Al_2O_3 plus élevés et un taux de fines (Zr, Mo et Mn principalement) plus faible. Du point de vue des tendances statistiques autour de la moyenne des 27 verres de construction, les coefficients de diffusion à travers l'IRP augmentent quand le verre contient plus de ZnO et quand le verre contient moins de SiO_2, NiO+CoO, Fe_2O_3, ZrO_2 et RestePF (résiduel des produits de fission).

Les écarts entre les courbes expérimentales et les courbes optimisées avec GRAAL (représentant les évolutions en fonction du temps des concentrations molaires en bore corrigées en tenant compte des prélèvements) varient pour les 27 verres de construction entre -4 et 32 $mmol.L^{-1}$ et elles traduisent le fait que le modèle GRAAL ne tient pas encore compte correctement de l'ensemble des phénomènes associés à l'altération du verre en particulier aux premiers instants (peut-être l'interdiffusion, la dissolution du CO_2 en solution ou bien l'apparition du gel d'altération…). Les applications du modèle statistique prédictif issu du plan d'expérience sur les verres 30, 31 et 32 indiquent que ces écarts sont prédits dans l'ordre de grandeur attendu et que le modèle statistique massique sur les écarts entre courbes expérimentales et optimisées par GRAAL suggère correctement un écart plus faible pour le verre 30 par rapport aux verres 31 et 32. Du point de vue des tendances statistiques autour de la composition moyenne des 27 verres de construction, les écarts entre les courbes expérimentales et optimisées/modélisées avec GRAAL augmentent quand le verre contient plus de B_2O_3 et surtout plus de NiO+CoO et si le verre contient moins de Al_2O_3, Fe_2O_3 et RestePF. Il est à noter que les explications de ces tendances restent encore à comprendre en cherchant les liens entre les éléments influençant l'écart et les paramètres du modèle GRAAL.

V.3 Modélisation préliminaire des expériences sur l'impact de la précipitation de phases secondaires magnésiennes sur l'altération du verre

Un premier travail de modélisation des expériences sur l'impact de la précipitation de phases secondaires magnésiennes sur l'altération du verre présentées dans la partie IV.2 est réalisé avec GRAAL dans cette partie. L'idée générale est d'étudier l'impact de la précipitation d'une phase magnésienne sur l'altération du verre en jouant sur sa cinétique de précipitation et sa stœchiométrie. Dans un premier temps, les expériences de référence et celles avec un ajout de 100 $mg.L^{-1}$ de Mg à 29 jours sont modélisées. Puis différentes cinétiques de précipitation et quantités de magnésium ajoutées en solution sont testées avant de réaliser un essai en changeant la stœchiométrie de la phase magnésienne.

Le paramétrage de GRAAL est le même que celui utilisé dans les exercices précédents aux différences près suivantes:

- le coefficient de diffusion est augmenté d'un facteur 10 pour que les résultats expérimentaux (données sur 120 jours) ici correspondent mieux aux résultats de la modélisation ;
- aucune phase secondaire n'est autorisée à précipiter, sauf la phase silicatée magnésienne étudiée : cela permet de se concentrer sur la formation de cette phase et sur son seul impact.

V.3.1 Calcul préliminaire sans introduction de Mg au cours de l'essai

Les données expérimentales des expériences de référence sans magnésium ajouté des séries a et b (Sans Mg a et Sans Mg b dans IV.2) sont modélisées par GRAAL en prenant les données expérimentales des expériences pH=8 a et pH=8 b entre 0 et 29 jours puisque les analyses sur cette période n'ont pas été faite sur toutes les expériences de chaque série. Les résultats de la modélisation GRAAL sont comparés aux données expérimentales sur la Figure 142.

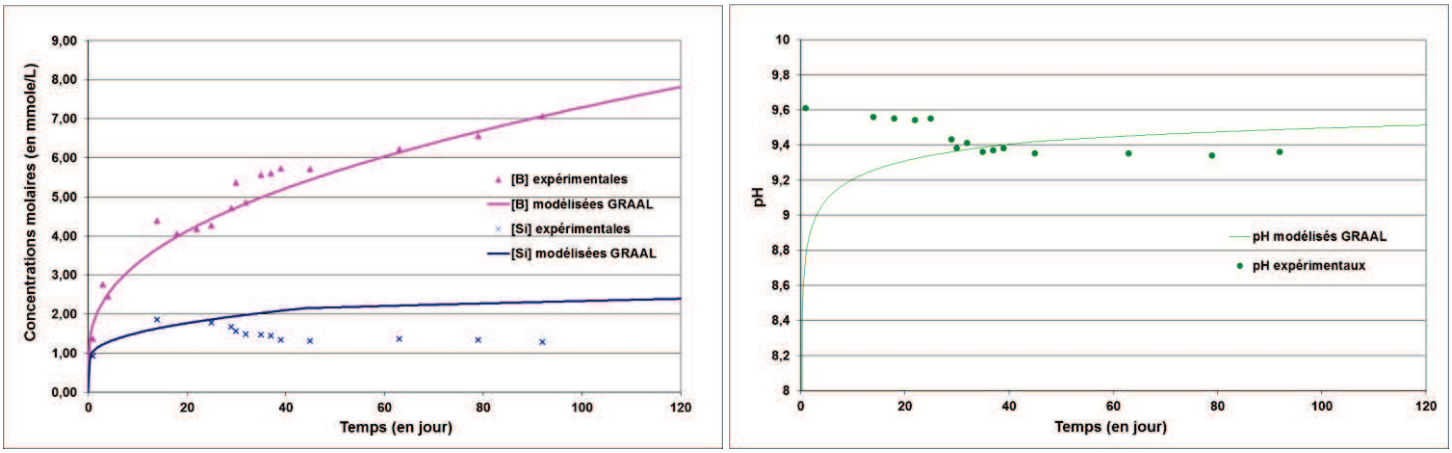


Figure 142 : Comparaison des concentrations molaires en B et Si (à gauche) et des pH (à droite) expérimentaux et modélisés par GRAAL pour l'expérience de référence sans magnésium ajouté

Dans l'ensemble, les résultats de la modélisation correspondent assez bien aux résultats expérimentaux. Il est à noter qu'entre 25 et 29 jours, il y a une diminution des concentrations en Si de la solution, assortie d'une très légère diminution du pH. Cette évolution n'est pas correctement modélisée. Il n'est pas impossible qu'elle soit liée au fait qu'à cette période, le dispositif expérimental est ouvert très régulièrement et que l'équilibrage de la solution avec la pCO_2 atmosphérique soit différent. Comme ce paramètre n'est pas pris en compte dans la modélisation menée ici, cela n'est pas mis en évidence. Il pourrait être intéressant d'essayer de modéliser cela pour vérifier si cette hypothèse est correcte.

Le paramétrage de cet essai préliminaire est conservé pour les calculs ultérieurs.

V.3.2 Calcul avec introduction de Mg à 29 jours et précipitation autorisée d'une phase silicatée magnésienne

En ce qui concerne la méthodologie de modélisation, l'ajout de $MgCl_2$ à 29 jours est géré en mettant une masse adéquate de $MgCl_2$ dans le système dès le début, mais une cinétique de dissolution très lente lui est affectée. A partir de 29 jours, cette cinétique est modifiée pour rendre $MgCl_2$ très soluble de telle sorte qu'à 29 jours, 100 $mg.L^{-1}$ de Mg soit en solution (Figure 143).

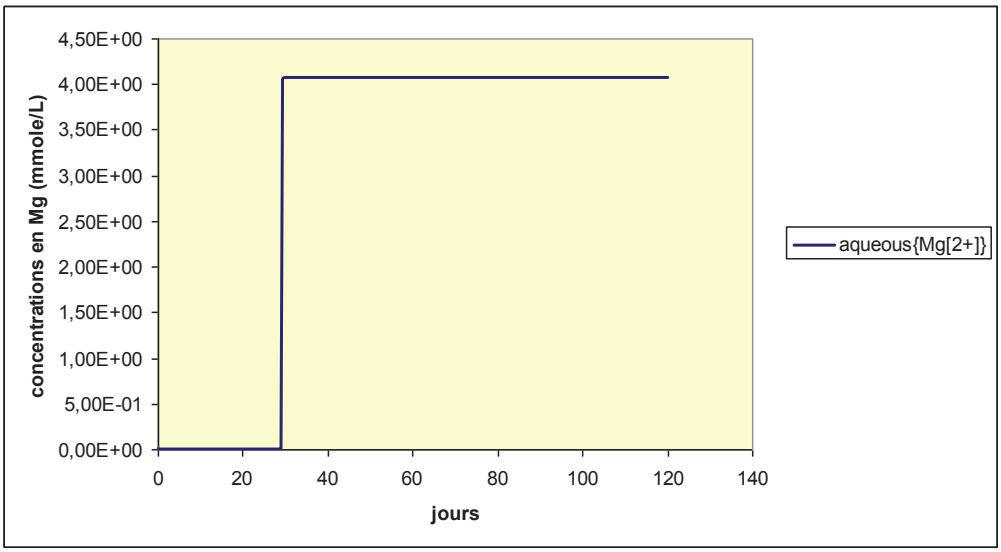


Figure 143 : Evolution des concentrations en Mg en solution représentant l'ajout de 100 mg.L^{-1} de Mg à 29 jours d'altération

La phase silicatée magnésienne qui est autorisée à se former est la phase « Talc2 » qui a été utilisée dans le chapitre V.2.1. Cette phase et sa stœchiométrie a été proposée par Debure [100] pour effectuer la modélisation de ses expériences d'altération du verre en présence de magnésium. Sa stœchiométrie est $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, son équation et ses constantes associées sont :

Talc2 + $6H^+$ = $4SiO_2(aq)$ + $3Mg^{2+}$ + $4H_2O$ avec logK = -23,1118 à 60°C et une masse volumique de 2783,6 kg.m^{-3}.

Il est à noter que la phase qui se forme dans les expériences décrites en IV.2 est supposée être proche de la composition du talc.

Les résultats de la modélisation sont comparés aux résultats expérimentaux des expériences Mg 100 mg/L a et Mg 100 mg/L b dans la Figure 144. La modélisation reproduit globalement assez bien ce que peut générer la formation d'une phase silicatée magnésienne sur l'altération du verre :

- une augmentation de l'altération du verre ;
- une diminution du pH et des concentrations en Si, puis une nouvelle augmentation de ces deux valeurs une fois que le Mg de la solution a été consommé.

Malgré tout, la modélisation présente quelques écarts :

- l'augmentation de l'altération est plus rapide qu'elle ne l'est en réalité : le modèle ne reproduit pas le temps d'induction observé entre l'ajout de Mg en solution et l'augmentation de la vitesse d'altération du verre ;
- Les quantités de verre altéré estimées par les concentrations de bore en solution ne sont pas aussi élevées pour la modélisation que pour les expériences ;

- la consommation du magnésium est trop rapide par rapport à la réalité expérimentale ;
- la diminution de pH est plus marquée qu'expérimentalement.

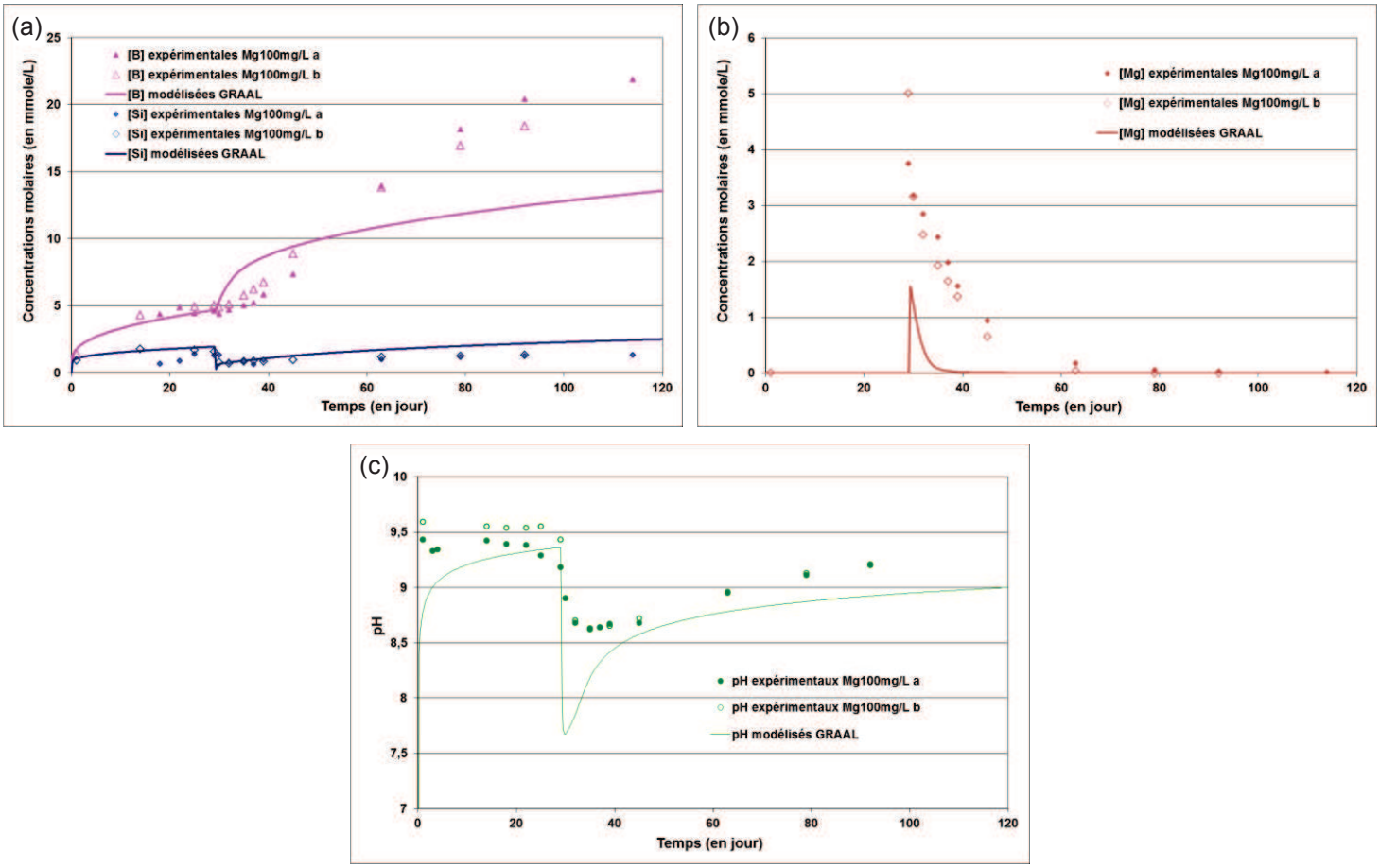


Figure 144 : Comparaison des concentrations molaires en B et Si (a), en Mg (b) et des pH (c) expérimentaux et modélisés par GRAAL pour l'expérience avec ajout de 100 mg.L^{-1} de magnésium

Malgré ces écarts, il apparaît que l'expérience peut être décrite par le mécanisme retenu, c'est-à-dire l'augmentation de l'altération liée à la formation d'une phase secondaire silicatée magnésienne. Une raison des écarts observés pourrait être la cinétique de formation de la phase secondaire. Dans le calcul précédent, la formation de la phase est immédiate dès que les conditions de précipitation sont atteintes. Quelques calculs de modélisation ont été effectués en faisant varier la cinétique de précipitation de la phase silicatée magnésienne.

V.3.3 Calculs avec modification de la vitesse de précipitation de la phase silicatée magnésienne

Pour réaliser les calculs avec différentes vitesses de précipitation de la phase silicatée magnésienne, des paramètres supplémentaires sont utilisés :

- les cinétiques de formation testées pour la phase Talc2 vont de 1 10^{-10} à 1 10^{-18} mol.m^{-2}.s^{-1} ;
- la phase Talc2 est autorisée à se former à la surface du verre.

Les résultats des modélisations avec les différentes vitesses de précipitation sont comparés aux résultats expérimentaux des expériences Mg 100 mg/L a et Mg 100 mg/L b dans la Figure 145.

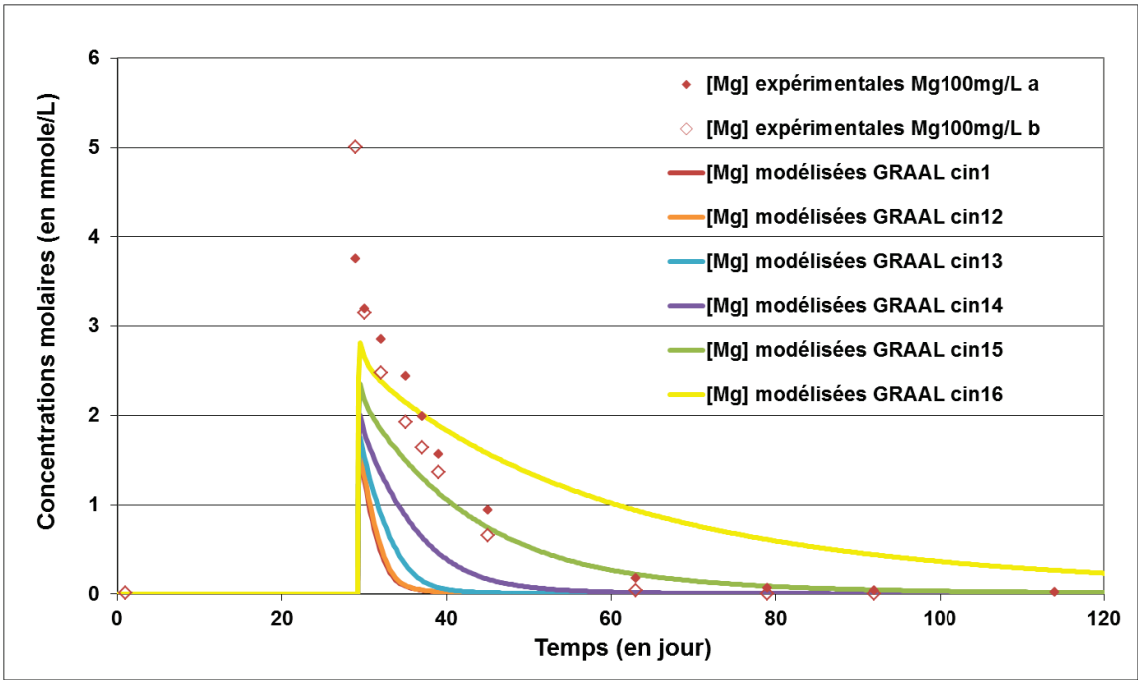


Figure 145 : Comparaison des concentrations molaires en Mg expérimentales et modélisées par GRAAL pour l'expérience avec ajout de 100 mg.L^{-1} de magnésium

La consommation du magnésium (vitesse de diminution des concentrations en magnésium en solution) est sensible à la cinétique de précipitation de la phase silicatée magnésienne. La cinétique qui conviendrait le mieux est celle utilisée pour le cas « Cin15 » de la Figure 145. La vitesse correspondante est de 1 10^{-16} mol.m^{-2}.s^{-1}. Il est à noter que cette valeur est associée à la stœchiométrie de la phase considérée et qu'elle serait différente pour une autre stœchiométrie.

L'impact des vitesses de formation de la phase silicatée magnésienne sur l'altération du verre est représenté sur la Figure 146.

La vitesse de formation de la phase secondaire joue bien sur l'altération du verre. Une vitesse lente de formation de la phase secondaire est plus compatible avec les données expérimentales d'altération qui suit l'ajout de magnésium à 29 jours, mais ne l'est plus à plus long terme. Il faudrait que cette vitesse augmente au cours du temps ou, plus vraisemblablement, que la croissance de la phase secondaire soit indexée à sa propre surface : la formation de la phase augmentant la surface de nucléation (la vitesse de croissance est donnée en mole.m^{-2}.s^{-1}) la quantité de phase formée par unité de temps augmenterait ainsi au cours du temps. Ce cas de figure n'a malheureusement pas pu être testé ici.

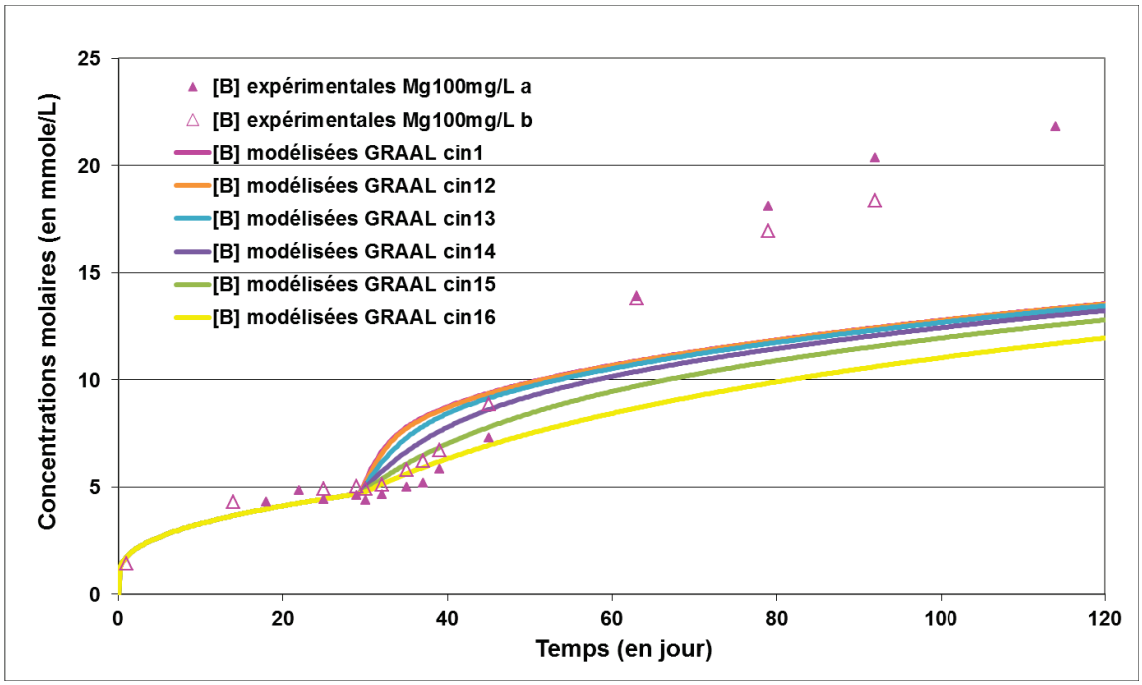


Figure 146 : Comparaison des concentrations molaires en B expérimentales et modélisées par GRAAL pour l'expérience avec ajout de 100 mg.L^{-1} de magnésium

V.3.4 Calculs en faisant varier la quantité de Mg introduite

Les calculs qui suivent ont été réalisés en multipliant par deux et par trois la quantité de Mg introduite à 29 jours. L'idée est juste d'étudier les modifications de prédictions GRAAL engendrées par une quantité plus grande de magnésium ajoutée. La Figure 147 montre les résultats de modélisations GRAAL pour les 3 teneurs en magnésium ajoutées avec les données des deux expériences avec un ajout de 100 mg.L^{-1} pour indiquer le comportement expérimental du système étudié.

L'augmentation de la quantité de magnésium introduite dans le système entraîne une augmentation de la quantité de verre altéré. Cela entraîne aussi une diminution plus importante et plus durable du pH et la cinétique de consommation du magnésium est impactée. Un effet assez peu différent pourrait avoir lieu si au lieu de changer la quantité de magnésium introduite dans le milieu, la stœchiométrie de la phase silicatée magnésienne était changée.

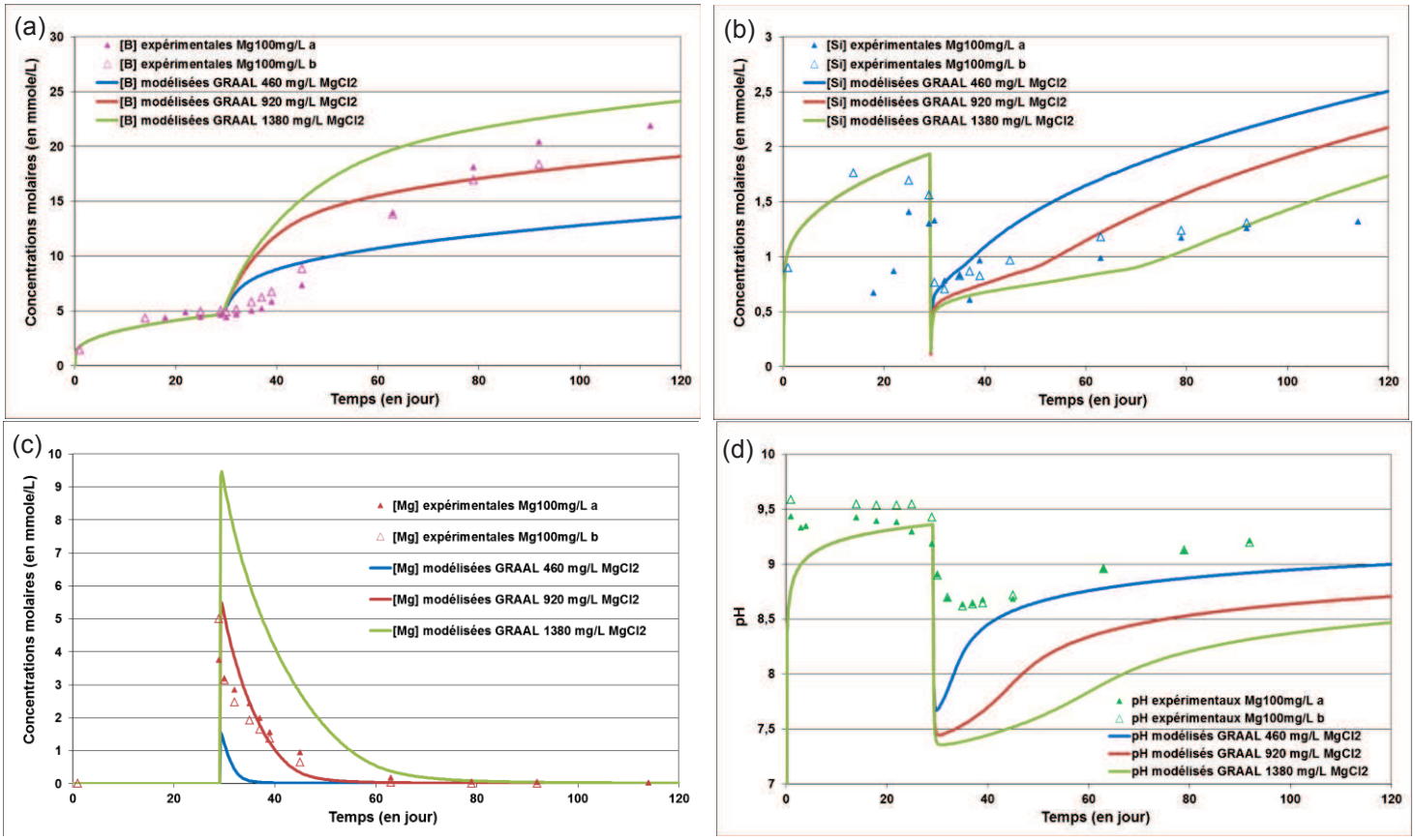


Figure 147 : Evolution des concentrations molaires en B (a), en Si (b), en Mg (c) et des pH (d) modélisés par GRAAL avec des ajouts modélisés de 460 mg.L^{-1}, 920 mg.L^{-1} et 1380 mg.L^{-1} de $MgCl_2$

Les calculs menés dans cette partie montrent que l'altération du verre est sensible à la quantité de magnésium introduite.

V.3.5 Calculs avec une autre stœchiométrie de la phase silicatée magnésienne

Les calculs suivants Figure 148) comparent deux stœchiométries de phase différentes : celle du « Talc2 » (rapport molaire Mg/Si de 0,75) présentée en V.3.2 et celle d'une phase inspirée du « Talc2 » et de la stœchiométrie déterminée dans la partie IV.2.3.2 (rapport molaire Mg/Si de 0,3) à l'issue des études expérimentales sur la formation de la phase silicatée magnésienne. Cette dernière phase est nommée « Talc3 » et son équation de dissolution et ses constantes sont :

Talc3 + $6H^+$ = $10SiO_2(aq)$ + $3Mg^{2+}$ + $6H_2O$ avec logK = -1 à 50°C (pour forcer la phase à se former) et une masse volumique de 2783,6 kg.m^{-3}.

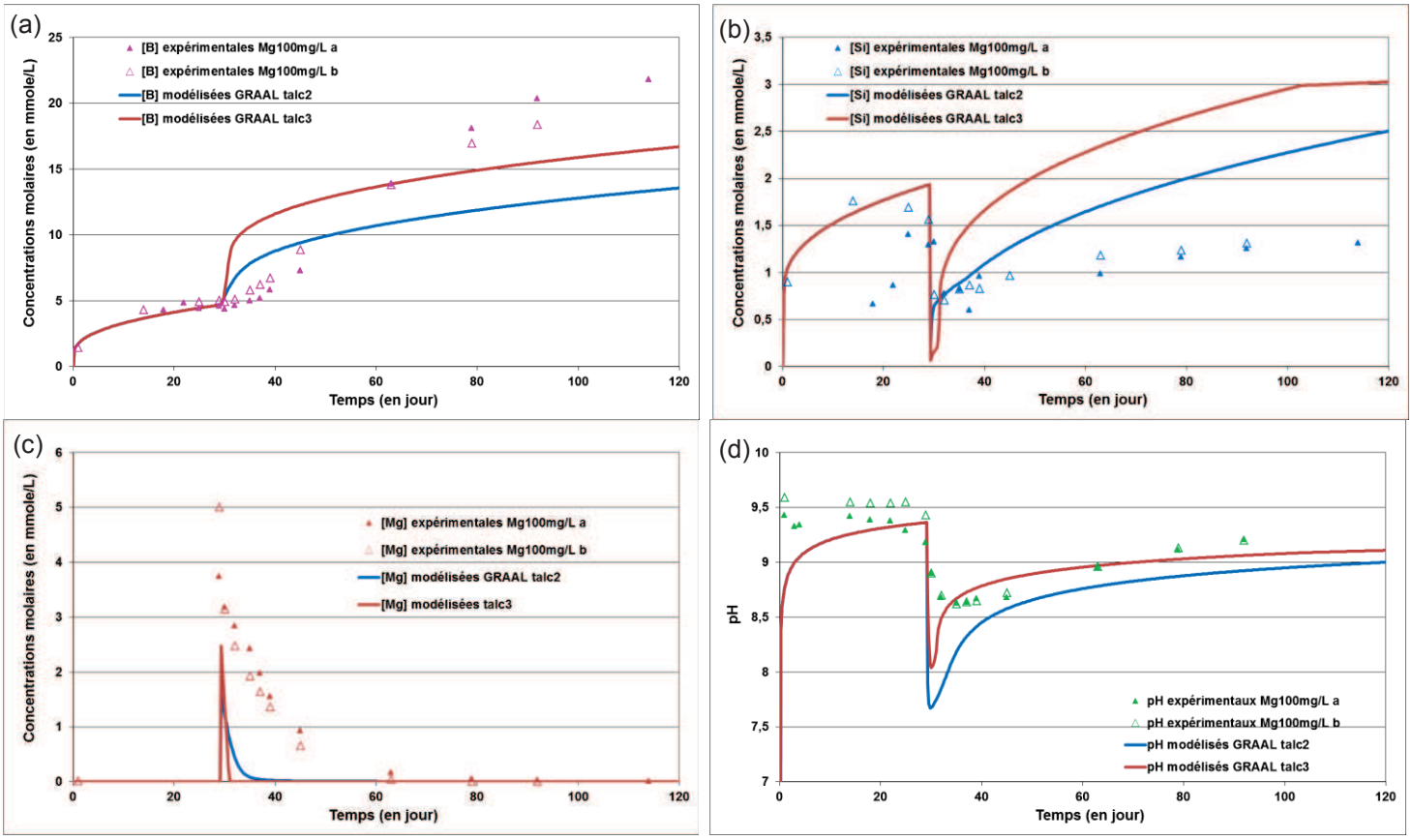


Figure 148 : Evolution des concentrations molaires en B (a), en Si (b), en Mg (c) et des pH (d) modélisés par GRAAL avec les stœchiométries des phases « talc2 » et « talc3 »

Le changement de la stœchiométrie de la phase silicatée magnésienne entraîne une modification de l'altération du verre : plus le rapport Mg/Si et faible et plus le verre est altéré, ceci pour une même quantité de magnésium disponible dans le milieu.

V.3.6 Bilan sur la modélisation préliminaire des expériences sur l'impact de la précipitation de phases secondaires magnésiennes sur l'altération du verre

Les calculs présentés dans cette partie mettent bien en évidence le rôle que peut jouer la formation de la phase silicatée magnésienne sur la cinétique d'altération du verre. Il convient alors de bien connaître sa stœchiométrie et sa cinétique de précipitation. Il est à noter que pour réussir à correctement quantifier l'une (la cinétique de précipitation), il est indispensable de bien connaître l'autre (la stœchiométrie de la phase). La modélisation de l'évolution des concentrations de magnésium en solution laisse suggérer que la formation de la phase Si-Mg pourrait être ralentie cinétiquement. La simulation de la croissance de la phase sur elle-même et non directement à partir de la surface du verre pourrait être un moyen de décrire le temps d'induction observé expérimentalement entre l'ajout du magnésium en solution et l'augmentation de l'altération.

V.4 Bilan sur la modélisation du plan d'expérience

Trois exercices de modélisation différents ont été menés dans le cadre de ce chapitre, ils illustrent les éléments de compréhension ou de questionnement que peut apporter l'usage de la modélisation au cours des études présentées ici.

La modélisation thermodynamique des expériences d'altération via des calculs de spéciation géochimique effectués avec JCHESS a permis de montrer que la vitesse de dissolution du CO_2 en solution est proportionnellement dépendante de l'étanchéité du dispositif expérimental sur les 190 premiers jours d'altération. La concentration des carbonates en solution est alors associée à un équilibre entre la précipitation de phases carbonates comme la calcite par exemple et la dissolution en solution du CO_2 gazeux. Les indices de saturation modélisés via JCHESS indiquent que la calcite est thermodynamiquement susceptible de se former. Les seules précipitations de phases secondaires autres que les carbonates (par exemple, l'indice de saturation modélisé via JCHESS pour l'hydroxyapatite est systématiquement positif lorsqu'il y a du phosphore en solution) ne suffisent pas pour expliquer les variations de pH (en particulier la diminution de pH). La tendance générale de la dissolution du CO_2 est une diminution du pH significative qui est en accord avec les diminutions de pH observées. En ce qui concerne les évolutions des vitesses d'altération en fonction de l'activité de l'espèce H_4SiO_4, il semble que le régime résiduel soit atteint au bout d'environ 100 jours dans les conditions expérimentales testées si le critère développé par Gin [19] est utilisé.

La modélisation est une étape clé dans l'étude du comportement à long terme de l'altération des verres nucléaires. Le modèle GRAAL est un outil développé pour franchir cette étape et jusqu'à présent, il était adapté au seul verre de référence SON68. Un des buts du travail présenté ici était d'élargir le domaine d'utilisation de ce modèle à un domaine plus vaste de composition (dans le domaine R7T7). Cela a été fait au travers d'une étude sur la constante D_0 du coefficient de diffusion de l'eau à travers l'IRP de GRAAL (couche d'altération passivante développée au cours de l'altération). L'exercice a consisté à modéliser chacune des 27 expériences du plan d'expérience et à adapter le coefficient de diffusion D_0 pour que les pentes des courbes expérimentales et modélisées soient similaires, c'est-à-dire pour que les vitesses d'altération expérimentales et modélisées soient identiques sur la période de temps considérée (entre 357 et 553 jours et pour un pH correspondant au pH stationnaire mesuré expérimentalement). Pour les 27 verres de construction, la constante D_0 ainsi obtenue varie entre environ 10^{-12} et 10^{-9} $m^2.s^{-1}$. Une équation statistique prédictive a alors été développée à partir des résultats du plan d'expérience pour prédire cette constante en fonction de la composition du verre. En utilisant l'équation statistique prédictive sur les pH en plus de celle sur les coefficients de diffusion, le modèle GRAAL a ensuite été testé sur les verres 30, 31 et 32 et quelques verres du plan de 1999 répartis selon leur teneur en Cr_2O_3 (la teneur en cet élément de certains verres du plan de 1999 les empêche de rentrer strictement dans le domaine de composition du nouveau plan d'expérience). La comparaison des résultats de ces essais avec les vitesses expérimentales d'altération pour des verres de compositions différentes indiquent que le modèle GRAAL prédit la

vitesse résiduelle d'altération du verre avec l'ordre de grandeur attendu en tenant compte des incertitudes, et ce, à partir du coefficient de diffusion calculé statistiquement en fonction de la composition du verre. En outre, une fois les valeurs des coefficients de diffusion établies statistiquement, le modèle GRAAL permet de modéliser des expériences réalisées à différents rapport S/V et différents progrès de réaction. Dans l'absolu, pour établir la valeur du coefficient de diffusion, il faut que la composition du verre entre dans le domaine étudié au cours du plan d'expérience de ce travail. Pour les verres qui sortent de ce domaine, comme les verres du plan de 1999, il a été montré que pour certains éléments, comme le chrome, cela peut entraîner des écarts entre modélisation et expérience (il est à noter que les deux verres à 0.74% de Cr_2O_3 en question qui présentent des écarts ont aussi un taux plus élevé en Al_2O_3 et un taux de fines (Zr, Mo et Mn principalement) plus faible. En restant dans le domaine circonscrit, les tendances statistiques autour de la moyenne des 27 verres de construction constituent des informations utiles et elles indiquent que les coefficients de diffusion à travers l'IRP augmentent quand le verre contient plus de ZnO et moins de SiO_2, NiO+CoO, Fe_2O_3, ZrO_2 et RestePF.

Il est à noter qu'avec le modèle GRAAL, il existe un écart constant (en $mmol.L^{-1}$) entre les courbes modélisées et les courbes expérimentales qui traduit probablement le fait que le modèle GRAAL ne modélise pas correctement les premiers instants de l'altération (peut-être l'interdiffusion, la dissolution du CO_2 en solution ou bien l'apparition du gel d'altération…). Ces écarts sont compris entre -4 et 32 $mmol.L^{-1}$. Une équation statistique prédictive a été mise en place et son application sur les verres 30, 31 et 32 prédit des écarts dans l'ordre de grandeur attendu. De manière statistique autour de la composition moyenne des 27 verres de construction, les écarts entre les courbes expérimentales et optimisées avec GRAAL augmentent quand le verre contient plus de B_2O_3 et surtout plus de NiO+CoO et moins de Al_2O_3, Fe_2O_3 et Reste PF. Il est à noter toutefois que l'utilisation de l'équation statistique prédisant cet écart pour d'autres rapports S/V ou d'autres conditions expérimentales n'est pas validée.

Enfin, une modélisation préliminaire avec GRAAL des expériences de précipitation de phase silicatée magnésienne présentées dans la partie IV.2 met bien en évidence le rôle que peut jouer la formation de la phase silicatée magnésienne sur la cinétique d'altération du verre. Il est mis en évidence que pour établir l'existence d'une éventuelle cinétique de précipitation de la phase secondaire, il convient de bien connaître sa stœchiométrie.

Conclusion et perspectives

Dans le cadre du stockage des déchets nucléaires de haute activité à vie longue, le comportement à long terme des colis de verre nucléaire dans leurs futures conditions de stockage souterrain doit être compris et maîtrisé pour évaluer correctement le relâchement des radionucléides. Ce travail de thèse contribue à cet objectif à travers le plan d'expérience développé pour étudier les effets de composition des verres sur leur vitesse résiduelle d'altération, mais aussi grâce à l'étude sur l'impact de la précipitation de phases magnésiennes sur l'altération du verre et au travail de modélisation des expériences avec le modèle GRAAL pour une meilleure compréhension de l'effet de la composition du verre.

Comme il est montré dans le chapitre I, l'altération d'un verre regroupe un ensemble de phénomènes complexes (interdiffusion, hydrolyse, recondensation des éléments dans un gel, précipitation de phases secondaires…) qui engendrent une partition de l'altération en un régime initial, une chute de vitesse, un régime résiduel et une éventuelle augmentation de l'altération. Etant donné les durées associées au concept de stockage, le régime de vitesse résiduelle correspondra au régime d'altération principal des colis de verres nucléaire enfouis en profondeur. Les facteurs qui peuvent avoir une influence sur le régime résiduel sont la température, le pH, la composition de la solution altérante et la formation et la nature du gel d'altération et des phases secondaires qui dépendent des éléments mis en présence au cours de l'altération qu'ils proviennent du verre ou du milieu environnant. Ainsi, les conditions du plan d'expérience pour étudier les effets de composition du verre sur la vitesse résiduelle d'altération ont été choisies en incluant les éléments connus pour avoir des effets sur ces facteurs et en tenant compte du domaine de composition des verres R7T7 produits à la Hague par AREVA. Le plan d'expérience est composé de 27 verres équivalents inactifs des verres R7T7 dont les compositions sont optimisées pour étudier les effets des 12 variables sélectionnées : SiO_2, B_2O_3, Na_2O, Al_2O_3, CaO, ZnO, NiO+CoO, Fe_2O_3, MoO_3, ZrO_2, Reste PF (il s'agit des restes de produits de fission + actinides) et platinoïdes. Les compositions des verres du plan possèdent toutes 5 éléments constants qui sont : MgO, K_2O, Li_2O, Cr_2O_3 et P_2O_5. Il faut noter que les verres du plan ont été élaborés sans platinoïdes en renormant les compositions à 100% sans les platinoïdes. En effet, ils n'ont pas d'effet sur l'altération et ils ne font pas partie intégrante du réseau vitreux. Leur présence dans les variables est nécessaire vis-à-vis du domaine de composition des verres R7T7 qui en tient compte. En plus des 27 verres, 3 verres ont été élaborés pour pouvoir comparer les résultats à d'autres études et pour tester les modèles prédictifs construits à partir des 27 verres de construction : le verre de référence SON68 (verre inactif R7T7), le verre moyen des 27 verres et un verre de composition représentant une composition d'un colis industriel. Après avoir contrôlé l'homogénéité et vérifié la composition des verres élaborés, les expériences du plan ont été lancées en eau pure, à 50°C, avec un rapport surface de verre sur volume de solution de 200 cm^{-1} et un pseudo-renouvellement mensuel de 2 mL par mois. Mensuellement, les solutions d'altération ont été analysées pour connaître les évolutions des variables et des constantes en solution et le pH a été

mesuré à 50°C. Ponctuellement, des caractérisations du solide ont été effectuées sur des échantillons de verre altéré.

En ce qui concerne l'atteinte du régime résiduel pour les expériences d'altération du plan, les spéciations géochimiques modélisées par CHESS (chapitre V) montrent que les expériences sont en régime résiduel au bout d'environ 100 jours en utilisant le critère développé par Gin [19] qui concerne les évolutions des vitesses d'altération en fonction de l'activité de l'espèce H_4SiO_4. Afin de ne pas introduire de perturbation due à des analyses de solution réalisées dans différentes campagnes, les vitesses résiduelles ont été étudiées entre 357 et 553 jours d'altération dans cette étude. Les résultats expérimentaux varient dans l'ensemble sur un ordre de grandeur puisque les NL(B), pertes de masse normalisées du verre par rapport au bore, sont comprises entre 0,05 et 0,54 $g.m^{-2}$ avec un intervalle de confiance à 95% expérimentale de 15%. Les vitesses d'altération sont comprises entre 2 10^{-5} et 2,8 10^{-4} $g.m^{-2}.j^{-1}$ avec un intervalle de confiance à 95% expérimentale moyen de 1,7 10^{-5} $g.m^{-2}.j^{-1}$ et les pH sont compris entre 9 et 10,4 avec un intervalle de confiance de 0,1. Ces variations sont principalement dues à des effets de composition puisque seule la composition de verre est modifiée d'une expérience à l'autre. Cependant, ces travaux de thèse ont permis de mettre en évidence l'impact sur le pH de la dissolution du CO_2 de l'air ambiant dans la solution d'altération. En effet (III.4 et V.1), il est montré via des calculs de modélisation géochimique que la vitesse de dissolution du CO_2 dans la solution est proportionnellement dépendante au degré d'étanchéité du réacteur expérimental (environ 1,08 10^{-4} moles de CO_2 pour 1 g d'eau évaporée du réacteur). Même si la modification engendrée par le CO_2 est une diminution de quelques dixièmes d'unité pH, elle n'a pas un impact significatif sur l'altération (dans les incertitudes expérimentales associées aux grandeurs étudiées) d'après les comparaisons entre les 5 expériences altérées en eau statique et leurs équivalentes en eau pseudo-renouvelée (Annexe 5). Cela traduit également le fait que le pH influence peu l'altération en régime résiduelle sur des variations de quelques dixièmes d'unité pH. Par ailleurs, il est à noter que les verres qui contiennent le moins de sodium libèrent le lithium en solution de manière plus importante que le bore probablement à cause d'une interdiffusion préférentielle du lithium aux premiers instants pour les verres peu chargés en sodium.

Les données expérimentales de ce plan ont été traitées pour en tirer des tendances statistiques. Ainsi, à partir des données expérimentales, des réponses (pertes de masse normalisées, pH, vitesse d'altération) ont été sélectionnées et associées aux compositions des 27 verres pour construire des modèles statistiques prédictifs par régression linéaire multivariée. Ce type de modèle est optimisé pour les réponses qui dépendent linéairement des variables ou bien des produits de variables mais il correspond également à un optimal lorsque le type de variation de la réponse en fonction des variables n'est pas connu (ceci est d'autant plus vrai dans un domaine restreint puisque toute fonction est assimilable à une droite sur de faibles variations). Le modèle a ainsi été développé en ajoutant successivement des termes croisés et en s'intéressant aux critères descriptifs (R^2) et prédictifs (via un critère de prédiction interne aux données de construction : Q^2) ainsi qu'aux incertitudes de prédictions qui peuvent être au mieux de l'ordre de grandeur des incertitudes expérimentales. En toute rigueur, un

modèle est applicable à des données qui respectent l'ensemble des conditions de création du modèle (conditions sur les compositions et conditions d'altération également). La validité de ce modèle statistique a été qualifiée en l'appliquant à des données externes à sa construction. Cette validation dépend des critères de satisfaction fixés par l'utilisateur comme l'incertitude de prédiction qui doit être acceptable en fonction du cahier des charges par exemple. Dans cette étude, seuls les verres 31 et 32 entrent strictement dans les conditions d'application du plan. D'autres séries de verre, pas très éloignées des conditions requises, ont cependant été utilisées pour obtenir des indications sur la validité des modèles. Il ressort de cet exercice que les modèles peuvent prédire des valeurs de vitesse, de pH et de quantités de verre altérés pour l'ensemble des verres du domaine étudié, mais que l'incertitude associée reste importante et que ces prédictions sont obtenues dans les strictes conditions du plan : à 50°C, à 200 cm^{-1} et pour des échéances fixées. Ce qui semble plus intéressant, c'est que les modèles prédictifs développés permettent de dégager des tendances d'effets de composition :

- Les effets de composition principaux qui sont mis en évidence par les traitements statistiques à partir des compositions massiques et molaires sont une augmentation des NL(B) à 553 jours si le verre contient plus de B_2O_3, de Na_2O et surtout plus de NiO+CoO et si le verre contient moins de ZrO_2. De plus, il faut noter que les tendances relatives semblent bien prédites par le modèle sur les NL(B).

- Les principales influences qui apparaissent sur les vitesses avec les modèles à partir des compositions massiques et molaires sont une augmentation de la vitesse résiduelle si les quantités de B_2O_3, Na_2O et surtout de ZnO sont plus élevées dans le verre et si ce dernier contient moins de SiO_2.

- En supposant que la vitesse de carbonatation de la solution n'est pas limitante dans l'équilibre du pH dû à la dissolution du CO_2 en solution et à un effet de composition, le traitement statistique des données liant les pH mesurés et les compositions indique que le pH en solution augmente principalement quand le verre contient plus de sodium.

De plus, selon leur composition, les modèles semblent bien en mesure de prédire le comportement relatif des verres vis-à-vis de l'altération à 50°C à un rapport S/V de 200 cm^{-1}. Cette remarque est d'autant plus vraie si les verres comparés appartiennent à un domaine restreint inclus dans les conditions du plan d'expérience (s'ils ne sont pas dispersés dans l'ensemble du domaine R7T7). A ce titre, même si les résultats du plan d'expérience ne prédisent pas toujours parfaitement les grandeurs étudiés pour l'ensemble du domaine R7T7, il aurait difficilement pu être mieux optimisé. De plus, étant donné le nombre de verre réalisable dans le cadre de cette thèse, le choix des variables réalisé était très certainement le plus pertinent pour obtenir des effets de composition tout en assurant la description du domaine R7T7.

Les caractérisations du solide réalisées montrent que l'interface entre le verre sain et le gel d'altération est irrégulière (observations MET). Cela explique les zones de mélanges observées sur

les profils TOF-SIMS et entraîne l'impossibilité d'une estimation convenable des coefficients de diffusion des éléments mobiles à travers la pellicule d'altération. De plus, les caractérisations du solide (MET, MEB et TOF-SIMS) révèlent que les épaisseurs altérées pour les monolithes de verre sont plus élevées que celles des grains de verre. L'hypothèse qu'il reste à vérifier pour expliquer cette observation est la différence de traitement thermique entre les monolithes qui sont recuits et la poudre de verre qui provient du broyage du verre coulé sur plaque. Cependant, le travail sur les quantités de verre altéré estimées par les concentrations de bore en solution reste pertinent puisque la surface développée par les monolithes est négligeable devant celle de la poudre de verre et que les estimations des épaisseurs équivalentes grâce aux pertes en bore en solution sont plus proches des épaisseurs caractérisées sur les grains de verre altérés. Enfin, les profils TOF-SIMS indiquent que le zinc a un comportement différent dans les phases secondaires de celui de Mg, Ni, Co ou encore Mn. Le zinc semble présent en plus grande quantité relativement aux autres métaux de transition dans la zone plus proche de la solution. Ceci est en accord avec les tendances statistiques des modèles NL(B) et vitesse résiduelle issus du plan d'expérience qui différencient les variables NiO+CoO et ZnO. Cela confirme aussi l'idée que les phases qui précipitent s'accumulent successivement à l'extrême surface de la pellicule en contact avec la solution. En effet, la variable NiO+CoO qui influence significativement les quantités de verre altéré peut être associée à une précipitation de phases Ni/Co dans un premier temps de l'altération alors que la variable ZnO qui influence significativement la vitesse résiduelle peut être associée à une précipitation de phases contenant Zn qui serait plus importante dans un second temps de l'altération. Un travail sur la caractérisation du solide pour l'ensemble des verres du plan serait intéressant à mettre en place à l'avenir pour pouvoir comprendre d'avantage les effets de compositions sur le gel d'altération, confirmer les différences de comportement entre Zn et Ni/Co/Mg/Mn sur l'ensemble du domaine étudié. De manière générale, des observations du solide complémentaires sont requises pour expliquer et valider les tendances statistiques établies dans le chapitre III ou encore le rôle du chrome sur l'altération.

La formation des phases secondaires est un phénomène clef dans le processus d'altération d'un verre par l'eau puisque la consommation d'éléments provenant du verre ou de sa pellicule d'altération influence l'altération. En présence de magnésium dans le système (verre magnésien ou magnésium présent dans la solution d'altération), des phases magnésiennes consommant en particulier du silicium précipitent en augmentant les quantités de verre altéré. Dans le contexte d'un stockage des verres nucléaires en profondeur dans la Meuse, le milieu d'altération contient du magnésium puisque l'eau souterraine à l'équilibre avec les minéraux du Callovo-Oxfordien (appelée eau du COx) possède environ 100 $mg.L^{-1}$ de magnésium à 50°C. Pour étudier l'impact de la solution d'altération, 5 verres du plan d'expérience ont été choisis : le verre de référence, les verres dont les vitesses d'altération sont prédites par l'ancien plan comme étant la plus élevée et la plus faible ainsi que deux verres susceptibles de former le plus et le moins de phases. Ces verres ont été altérés en eau du COx avec des renouvellements mensuels des taux de Mg et Ca aux valeurs initiales de l'eau du COx (chapitre IV). Il s'avère que les effets de compositions se retrouvent dans les deux milieux d'altération (eau pure et eau du COx) et qu'il existe environ un ordre de grandeur de différence entre altération en eau pure

et en eau du COx. De plus, il est à remarquer que les éléments Li, Na et Mo sont plus mobiles que B pour les expériences en eau du COx alors que ce n'est pas systématiquement le cas en eau pure. Par ailleurs, les épaisseurs des phases secondaires correspondant aux expériences en eau du COx sont d'environ 200 nm. Des caractérisations du solide sur l'ensemble des 5 verres altérés en eau du COx pourraient permettre de mieux comprendre pourquoi le bore est moins mobile que Na, Li ou Mo dans ces solutions d'altération. La modélisation de ces expériences avec le modèle GRAAL peut également permettre de confirmer notre compréhension de l'altération en eau du COx.

Pour mieux comprendre l'impact de la précipitation de phases magnésiennes sur l'altération du verre, déterminer les mécanismes limitants et s'intéresser à la cinétique de précipitation des phases magnésiennes dans le but d'éventuellement en tenir compte dans le modèle GRAAL, des expériences de précipitation de phases magnésiennes ont été réalisées à 50°C avec un rapport S/V de 200 cm^{-1} (chapitre IV). L'idée était de perturber des conditions stables d'altération (vitesses et concentrations stationnaires en solution) en ajoutant du magnésium au milieu et en étudiant la réaction du système. Ces travaux montrent que l'ajout de magnésium entraîne la formation d'une phase silicatée magnésienne consommant le Mg ajouté et le Si provenant de l'altération du verre (le silicium est fourni soit par la solution, soit par la dissolution du gel préformé, soit par l'altération directe du verre, ceci en fonction des conditions expérimentales). En faisant varier les conditions de l'ajout, il apparaît que l'étape de nucléation ne limite pas la précipitation de la phase magnésienne qui se forme. Il apparaît aussi que la diminution du pH observée concomitamment à la précipitation de la phase est plus rapide pour les pH les plus élevés. Par contre, lorsque le pH est situé vers 8-8,5, la formation des phases magnésiennes est inhibée : il y a une limitation par le pH. Si le silicium n'est pas fourni par la solution, il a été mis en évidence que celui-ci pouvait être fourni par l'altération du gel ou directement par l'altération du verre (si le gel ne peut plus fournir de silicium). Dans les deux cas, cela a pour conséquence une augmentation de l'altération du verre. Cette augmentation de l'altération se fait avec un temps d'induction qui peut être attribué au temps nécessaire pour que le gel soit suffisamment modifié pour que cela induise en retour l'altération du verre. Pour les quantités de magnésium ajoutées dans cette étude, il est montré que la quantité de magnésium ajoutée lors de la perturbation du milieu n'influence ni la cinétique de précipitation de la phase silicatée magnésienne, ni la vitesse d'altération du verre atteinte pendant l'augmentation de l'altération et ce, tant qu'il reste du magnésium en solution. Cela est dû au fait que dans ces conditions, le verre s'altère à sa vitesse maximale compte tenu des concentrations élémentaires et du pH de la solution. Dans le cas où le magnésium est ajouté de manière non limitante dans la solution d'altération, la précipitation de la phase magnésienne est limitée par l'altération du verre qui n'est pas en mesure de fournir les éléments à une vitesse supérieure. De plus, en faisant l'hypothèse que la phase magnésienne qui précipite a systématiquement la même structure, le rapport atomique Mg/Si de cette phase calculé pour chaque expérience est compris entre 0,2 et 0,4. Cela correspond à un atome de magnésium qui mobilise entre 3 et 5 atomes de silicium provenant du gel, du verre ou de la solution. Un travail de caractérisation du solide est donc encore nécessaire pour valider l'hypothèse d'une phase unique qui précipite dans toutes les expériences. Les modélisations des expériences avec GRAAL pourraient

alors permettre de confirmer notre compréhension phénoménologique : connaissant la stœchiométrie de la phase, la modélisation des expériences pourrait donner des éléments de réponse sur la nécessité de ralentir ou non la formation de la phase secondaire pour mieux simuler les résultats expérimentaux. Il s'agirait alors de vérifier si à un moment donné de l'altération, la cinétique de formation de la phase secondaire peut ou non être limitante.

De façon générale, la modélisation est indispensable dans l'étude du comportement à long terme de l'altération des verres nucléaires car elle permet de vérifier que les mécanismes d'altération sont bien compris (en confrontant les données modélisées avec les données expérimentales) et d'atteindre, en termes de prédictions, des durées inaccessibles à l'échelle d'une vie humaine. A ce titre, les exercices de modélisation menés au cours de ce travail de thèse sont très illustratifs. En effet, le modèle GRAAL développé au LCLT est un outil mis en place pour prédire le comportement à long terme des verres mais son utilisation n'était jusqu'à présent pas possible sur l'ensemble du domaine de composition R7T7. En utilisant le plan d'expérience développé durant la thèse, un travail a été mené pour établir une équation statistique permettent d'établir la valeur D_0 du coefficient de diffusion de l'eau à travers l'IRP telle que définie dans GRAAL, coefficient de diffusion qu'il faudrait utiliser pour chaque verre pour que la modélisation par GRAAL de son altération corresponde aux résultats expérimentaux. Les coefficients de diffusion ainsi obtenus sont compris entre 10^{-12} et 10^{-9} $m^2.s^{-1}$ et une équation statistique prédisant les coefficients de diffusion des verres respectant les conditions du plan est désormais disponible. Les tendances statistiques autour de la composition moyenne des 27 verres de construction prédisent un coefficient de diffusion qui augmente quand le verre contient plus de ZnO et moins de SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, ZrO_2 et Reste PF. En utilisant l'équation prédictive des pH (III.4) et celle des coefficients de diffusion (V.2), le modèle GRAAL a été testé sur d'autres verres que les 27 verres de construction : les verres 30, 31 et 32 et quelques verres du plan de 1999. Il apparaît que le modèle GRAAL prédit correctement la vitesse résiduelle d'altération du verre dans l'ordre de grandeur attendu en tenant compte des incertitudes pour tous les verres appartenant ou étant très proches du domaine de composition étudié. Pour les autres verres, notamment ceux du plan de 1999 contenant par exemple trop de chrome pour appartenir au domaine, l'écart entre la modélisation et l'expérience se creuse mais les prédictions en relatif restent bonnes. Il faudrait étendre l'exercice à d'autres compositions de verre pour éventuellement définir si cet écart est lié à la teneur en chrome ou à la variation d'autres éléments.

Pour ce qui est de la prédiction des quantités de verre altéré, l'écart constant des concentrations molaires en bore entre les courbes modélisées et les courbes expérimentales qui varie d'un verre à l'autre et qui est compris entre -4 et 32 $mmol.L^{-1}$, n'est pas correctement modélisé. Il est associé aux premiers instants de l'altération mal modélisés par GRAAL et il peut être lié au mécanisme d'interdiffusion, à la dissolution du CO_2 en solution ou bien à la façon dont se forme le gel d'altération. Il faudrait donc travailler le modèle GRAAL pour qu'il prenne en compte, a minima, la dissolution du CO_2 afin d'obtenir des pH plus représentatifs de l'expérience, au moins aux premiers instants et

s'attacher à mieux comprendre la raison du décalage sachant qu'il est statistiquement plus grand pour les verres qui contiennent plus de B_2O_3, NiO+CoO et moins de Al_2O_3, Fe_2O_3 et Reste PF.

Quoiqu'il en soit, pour ce qui est de la prédiction des vitesses d'altération, le travail mené ici ouvre des perspectives très intéressantes. A partir des résultats du plan d'expérience, il a été possible d'établir le comportement de verres ayant d'autres compositions que celle du verre SON68 grâce notamment au paramètre du coefficient de diffusion de l'eau au sein de l'IRP. Avec ce paramètre, il devient possible, comme il était fait pour le verre SON68 de modéliser l'altération de tout verre appartenant au domaine étudié pour des conditions de température, de S/V et de progrès de réaction variables, pourvu qu'il soit vérifié les éléments suivants : que les dépendances en pH et en température des coefficients de diffusion des différents verres soient les mêmes que pour le verre SON68, que les pôles utilisés pour décrire la formation du gel d'altération puissent être les mêmes pour tous les verres, tout comme la nature des phases secondaires. Cette vérification reste à faire. Il est d'ailleurs à noter qu'au cours de l'exercice de modélisation avec GRAAL des résultats du plan d'expérience, seules les données concernant le pH et les concentrations en bore ont été exploitées. Tout ce qui concerne la formation des pôles et des phases secondaires ne l'a pas été. Cela représente un ensemble de données qui pourraient faire notablement avancer et améliorer la modélisation de la formation de la pellicule d'altération (gel et phases secondaires). Toujours dans ce registre, l'exploitation des données a été faite pour indexer le coefficient de diffusion à la composition du verre, ce qui est une bonne chose mais qui ne permet pas de prendre en compte une modification du coefficient de diffusion liée à l'apport d'éléments extérieurs. Des éléments de réponse pourraient être obtenus en décrivant le coefficient de diffusion en fonction de la composition effective du gel (composition pouvant être obtenue via la modélisation, en disposant de la composition et de la teneur des différentes phases le composant). Ce travail, associé aux tendances mises en évidence ou confirmées au cours de cette thèse concernant le rôle et l'impact des éléments sur l'altération permettrait de proposer une description plus réaliste de la formation du gel d'altération et des phases secondaires que celle actuellement proposée dans GRAAL. Par exemple, une modification du pôle $Si_2CaO_4(OH)_2$ est envisageable au regard des résultats obtenus. En effet, même si le Ca n'apparaît pas comme ayant statistiquement une influence majeure sur les quantités de verre altéré ni même sur la vitesse résiduelle, cet élément est connu pour renforcer le caractère protecteur du gel [48], [49] et [50]. Or, dans le modèle GRAAL, il est pris en compte dans un pôle qui consomme du silicium et donc qui prive l'IRP d'une partie du silicium qui pourrait lui permettre d'être plus protecteur. Un autre exemple, pourrait être de modifier la cinétique relative de formation des phases secondaires Ni-Co (et Mg) et de des phases secondaires au Zn pour rendre compte des observations expérimentales et notamment de la formation anticipée, semble-t'il de la phase Ni-Co, par rapport à la phase Zn, et vérifier si cela impacte les calculs.

Enfin, la modélisation préliminaire avec GRAAL des expériences de précipitation de phase silicatée magnésienne présentées dans la partie IV.2 met bien en évidence le rôle que peut jouer la formation de cette phase sur la cinétique d'altération du verre. Il est ainsi montré que pour établir l'existence

d'une éventuelle cinétique de précipitation de la phase secondaire, il convient de bien connaître sa stœchiométrie. Un travail sur la prise en compte des cinétiques de précipitation des phases secondaires dans GRAAL pourrait alors être mené (actuellement, la cinétique de précipitation des phases secondaires dans GRAAL est infiniment rapide) pour étudier la sensibilité des prédictions de GRAAL en fonction des cinétiques de précipitation. Ce travail compléterait l'exercice préliminaire qui a ici été mené sur cette thématique et qui montre toute la sensibilité de la modélisation aux quantités élémentaires mises en jeu, à la stœchiométrie des phases considérées et aux cinétiques de précipitation utilisées.

Pour conclure, ce travail confirme l'importance de la composition du verre sur sa vitesse d'altération à long terme. Il montre que ces effets de composition sont complexes, probablement très couplés, notamment avec l'effet du pH, et qu'ils ne peuvent probablement pas être bien décrits avec des lois linéaires. Toutefois, des tendances apparaissent nettement et pour nombre d'éléments étudiés il est possible de leur attribuer un rôle sur l'altération du verre. Ce travail permet aussi et surtout de proposer des outils permettant de définir les tendances relatives de comportement en fonction de l'apport de tel ou tel élément dans la composition du verre. Ces outils de modélisation statistique ou mécanistique qui restent encore à améliorer permettent d'ores et déjà de répondre en relatif aux questions concernant l'impact des modifications de composition des verres sur leur comportement à long terme.

Références bibliographiques :

[1] Godon N., *Dossier de référence sur le comportement à long terme des verres nucléaires*, RT/DTCD/04.06, **2004**

[2] Frugier P., Gin S., Minet Y., Chave T., Bonin B, Godon N., Lartigue J.E., Jollivet P., Ayral A., De Windt L., Santarini G., *SON68 nuclear glass dissolution kinetics: Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model*, Journal of Nuclear Materials, 380, **2008**, 8-21

[3] Bunker B.C., *Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, 179, **1994**, 300-308

[4] Dran J. C., *Hydration mechanisms of silicate glasses. Discussion on the respective role of ion exchange and water permeation*, in Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Materials Research Society, Vol. 127, **1989**, 25-32

[5] Ferrand K., Abdelouas A., Grambow B., *Water diffusion in the simulated French nuclear waste glass SON 68 contacting silica rich solutions: Experimental and modeling*, Journal of Nuclear Materials, 355 (1-3), **2006**, 54-67

[6] Advocat T., Crovisier J.L., Vernaz E., Ehret G., Charpentier H.*,. Hydrolysis of R7T7 nuclear waste glass in dilute media: mechanisms and rate as a function of pH*, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIV. Mater. Res. Soc., **1991**, 57-64

[7] Gin S., *Protective effect of the alteration gel : A key mechanism in the long-term behavior of nuclear waste glass*, in Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIV, Mater. Res. Soc., **2001**, 207-216

[8] Gin S., Ribet I., Couillard M., *Role and properties of the gel formed during nuclear glass alteration: importance of gel formation conditions*, Journal of Nuclear Materials, 298, **2001**, 1-10

[9] Bourcier W. L., *Overview of chemical modeling of nuclear waste glass dissolution*, in Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIV, Mater. Res. Soc., Vol. 212, **1991**, 3-18

[10] Van Iseghem P., *Glamor : A critical Evolution of the dissolution mechanisms of high level waste glasse in of relevance for geological disposal*, Euradwaste'4, Luxembourg, **2004**, 381-385

[11] Dran J.C., Petit J.C., Trotignon L., Paccagnella A., Della Mea G., Hydration mechanisms of silicate glasses. Discussion on the respective role of ion exchange and water permeation, Material Research Society Symposia Proceedings, 127, **1989**, 25-32

[12] Jegou C., Gin S., Larche F., *Alteration kinetics of simplified nuclear glass in an aqueous medium : effects of solution chemistry and of protective gel properties on diminishing the alteration rate*, Journal of Nuclear Materials, 280, **2000**, 216-229

[13] Vernaz E., Gin S., Jégou C., Ribet I., *Present understanding of R7T7 glass alteration kinetics and their impact on long-term behavior modeling*, Journal of Nuclear Materials, 298 (1,2), **2001**, 27-36

[14] Valle N., Traçage isotopique (^{29}Si et ^{18}O) des mécanismes d'altération du verre de confinement des déchets nucléaires : SON68, Thèse de l'INPL de l'université de Nancy, **2001**

[15] Donzel N., Gin S., Augereau F., Ramonda M., *Study of gel development during SON68 glass alteration using atomic force microscopy. Comparison with two simplified glasses*, Journal of Nuclear Materials, 317 (1), **2003**, 83-92

[16] Verney-Carron A., Gin S., Frugier P., Libourel G., *Long-term modeling of alteration-transport coupling: Application to a fractured Roman glass*, Geochimica et Cosmochimica Acta, 74 (8), **2010**, 2291-2315

[17] Rebiscoul D., Frugier P., Gin S., Ayral A., *Protective properties and dissolution ability of the gel formed during nuclear glass alteration*, Journal of Non-Crystalline Solids, 342, **2005**, 26-34

[18] Rebiscoul D., Van der Lee A., Rieutord F., Né F., Spalla O., El Mansouri A., Frugier P., Ayral A., Gin S., *Morphological evolution of alteration layers formed during nuclear glass alteration : new evidence of a gel as a diffusive barrier*, Journal of Nuclear Materials, 326, **2004**, 9-18

[19] Gin S., Beaudoux X., Angéli F., Jégou C., Godon N., *Effect of composition on the short-term and long-term dissolution rates of ten borosilicate glasses of increasing complexity from 3 to 30 oxides*, Journal of Non-Crystalline Solids, 358, **2012**, 2559-2570

[20] Neeway J., Abdelouas A., Grambow B., Schumacher S, *Dissolution mechanism of the SON68 refenrence nuclear waste glass: New data in dynamic system in silica saturation conditions*, Journal of Nuclear Materials, 415, **2011**, 31-37

[21] Inagaki Y., Shinkai A., Idemistu K., Arima T., Yoshikawa H., Yui M., *Aqueous alteration of Japanese simulated waste glass P0798: Effects of alteration-phase formation on alteration rate and cesium retention*, Journal of Nuclear Materials, 354 (1-3), **2006**, 171-184

[22] Gin S., Mestre J.-P., *SON 68 nuclear glass alteration kinetics between pH 7 and pH 11.5*, Journal of Nuclear Materials, 295(1), **2001**, 83-96

[23] Ribet S., Gin S., *Role of neoformed phases on the mechanisms controlling the resumption of SON68 glass alteration in alkaline media*, Journal of Nuclear Materials, 324, **2004**, 152-164

[24] Ribet S., Muller I.S., Pegg I.L, Gin S., Frugier P., *Compositional effects on the long-term durability of nuclear waste glasses: A statistical approach*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 824, **2004**, 309-314

[25] Kloprogge J.T., Komarneni S., Amonette J.E., *Synthesis of smectite clay minerals a critical review*, Clays and Clay Minerals, 47(5), **1999**, 529-554

[26] Decarreau A., *Etude expérimentale de la cristallogenèse des smectites Mesures des coefficients de partage smectite trioctaédrique, solution aqueuse pour les métaux M^{2+} de la première série de transition*, Science géologique, 74, **1983**

[27] Brindley G.W., Brown G., *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray identification*, Mineralogical Society, Monograph 5, **1980**,169-180

[28] Valle N., Sterpenich J., Libourel G., *^{29}Si and ^{18}O tracing of borosilicate glass alteration. Implications on the mechanisms of formation of the altered layer*, Geochimica and Cosmochimica Acta, **2001**, 1-40

[29] Noguera C., Fritz B., Clément A., Amal Y., *Simulation of nucleation and growth of binary solutions in aqueous solutions*, Chemical Geology, 269, **2010**, 89-99

[30] Chave T., *Etude des mécanismes d'altération par l'eau du verre R7T7 en milieu confiné*, Thèse de l'université de Montpellier II, **2007**

[31] Thien B., Godon N., Hubert F., Angeli F., Gin S., Ayral A., *Structural identification of a trioctahedral smectite formed by the aqueous alteration of a nuclear glass*, Applied Clay Science 49, **2010**, 135-141

[32] Crovisier J.L., Vernaz E., Dussossoy J.L., Caurel J., *Early phyllosilicates formed by alteration of R7T7 glass in water at 250°C*, Applied Clay Science 7, **1992**, 47-57

[33] Vernaz E., Dussossoy J.L., *Current state of knowledge of nuclear waste glass corrosion mechanisms: the case of R7T7 glass*, Applied Geochemistry Suppl. Issue (1), **1992**, 13-22

[34] Noguès J. L., *Les mécanismes de corrosion des verres de confinement des produits de fission*, Thèse de Sciences et Techniques du Languedoc, **1984**

[35] Kawano M., Tomita K., Kamino Y., *Formation of clay minerals during low temperature experimental alteration of obsidian*, Clays and Clay Minerals 41 (4), **1993**, 431-441

[36] Caurel J., *Altération hydrothermale du verre R7T7. Cinétiques de dissolution du verre à 150 et à 250°C, rôle des phases néoformées*, Thèse de l'Université de Poitiers, **1990**

[37] Caurel J., Vernaz E., Beaufort D., *Hydrothermal leaching of R7-T7 borosilicate glass (nuclear waste glass)*, In Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIII, Mater. Res. Soc., **1990**, 309-318

[38] Abrajano T.A., Bates J.K., Woodland A.B., Bradley J.P., Bourcier W.L., *Secondary phase formation during nuclear waste-glass dissolution*, Clays and Clay Minerals 38 (5), **1990**, 537-548

[39] Muller I.S., Ribet S., Pegg I.L., Gin S., Frugier P., *Characterization of alteration phases on hlw glasses after 15 years of PCT leaching*, American Ceramic Society, 176, **2005**, 191–199

[40] Pelegrin E., *Etude comparée de la structure locale des produits d'altération du verre SON68 et de gels naturels*, Thèse de l'Université Denis Diderot - UFR des Sciences Physiques de la Terre, **2000**

[41] Curti E., Crovisier J.L., Morvan G., Karpoff A.M., *Long-term corrosion of two nuclear waste reference glasses (MW and SON 68): A kinetic and mineral alteration study*, Applied Geochemistry 21, **2006**, 1152-1168

[42] Zwicky H. U. et al., *Corrosion behaviour of British Magnox waste glass in pure water*, In Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII, Mater. Res. Soc. Vol. 127, **1989**, 129-136

[43] Abrajano T.A., Bates J.K., *Analytical electron microscopy of leached nuclear waste glasses*, Nuclear Waste Management III, 9, **1990**, 211-228

[44] Verney-Carron A., Gin S., Libourel G., *A fractured roman glass block altered for 1800 years in seawater: Analogy with nuclear waste glass in a deep geological repository*, Geochimica et Cosmochimica Acta, 72 (22), **2008**, 5372-5385

[45] Ramsey W. G., Taylor T. D., Jantzen C. M., *Predictive modeling of leachate pH for simulated high-level waste glass*, In Ceramic Transactions - Nuclear Waste Management IV - The American Ceramic Society, Vol. 23, **1991**, 105-114

[46] Bell I.S., Coveney P.V., *Molecular modelling of the mechanism of action of borate retarders on hydrating cements at high temperature*, Molecular simulation, Vol. 20, **1998**, 331-356

[47] Abdelouas A., Crovisier J.L., Lutze W., Grambow B., Dran J.C., Muller R., *Surface layers on a borosilicate nuclear waste glass corroded in $MgCl_2$ solution*, Journal of Nuclear Materials, 240, **1997**, 100-111

[48] Jegou C., *Mise en évidence expérimentale des mécanismes limitant l'altération du verre R7T7 en milieu aqueux. Critique et proposition d'évolution du formalisme cinétique*, Thèse de l'université Montpellier II, **1998**

[49] Arab M. et al, *Experimental Study and Monte Carlo Modeling of Calcium Borosilicate Glasses Leaching*, In Scientific Basis for Nuclear Waste Mannagement XXX, Materials Research Society, **2007**, 193-198

[50] Cailleteau C., *Influence de la morphologie du gel sur la cinetique d'alteration des verres borosilicates : role du calcium et du zirconium*, Thèse de l'école Polytechnique, **2008**

[51] Thien B., Godon N., Ballestero A., Gin S., Ayral A., *The dual effect of Mg on the long-term alteration rate of AVM nuclear waste glasses*, Journal of Nuclear Materials, 427, **2012**, 297-310

[52] Advocat T., Crovisier J.L., Dussossoy J.L., Vernaz E., Interrante C.G., Pabalan R.T., *Effects of MgO on the short and long-term stability of R7T7 and M7 nuclear waste glass in aqueous media*, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVI, Mat. Res. Soc., **1993**, 177–182

[53] Molières E., *Effet des terres rares sur la structure et l'altération des verres borosilicatés*, Thèse de l'université Pierre et Marie Curie, **2012**

[54] Ménard O., *Behaviour of actinides (Th, U, Np and Pu) and rare earths (La, Ce and Nd) during aqueous leaching of a nuclear glass under geological disposal conditions*, Applied Geochemistry, Vol. 13, **1998**, 105-126

[55] Ménard O., Advocat T.,Michard A., *Comportement des terres rares et des actinides en solution lors de l'altération aqueuse du verre nucléaire R7T7 à 90°C : Etude en système dynamique*, C. R. Acad. Sci. Paris 321 (IIa), **1995**, 17-23

[56] Pacaud F., Fillet C., Jacquet-Francillon N., *Effect of platinoids on french LWR reference glass properties*, **1991**

[57] Tinsson W., *Plans d'expérience : constructions et analyses statistiques*, Springer, **2010**

[58] Dagnelie P*., La planification des expériences : choix des traitements et dispositif expérimental*, Journal de la société Française de statistique, 141 (1-2), **2000**, 5-29

[59] Dagnelie P., *Le plan d'expérience évolue…*, Revue Modulad 38, **2008**, 13-36

[60] *Statistique -- Vocabulaire et symboles -- Partie 3: Plans d'expériences*, Norme ISO 3534-3, **1999**

[61] Goupy J., *Plans d'expérience*, Technique de l'ingénieur référence P230, **1997**

[62] Louvet F., Delplanque L., *Les plans d'expériences : une approche pragmatique et illustrée*, Expérimentique, **2005**.

[63] *Application de la statistique : Plan d'expériences, vocabulaire et indications générales*, Norme afnor X 06-080, **1989**

[64] *Plans d'expériences : Guide pour le choix d'un plan d'expériences*, Norme afnor FD X 06-081, **2003**

[65] Karam S., *Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt*, Thèse de l'université de limoges, **2004**

[66] Frugier P., Martin C., Ribet I., Advocat T., Gin S., *The effect of composition on the leaching of three nuclear waste glasses: R7T7, AVM and VRZ*, Journal of Nuclear Materials, 346, **2005**, 194-207

[67] Advocat T., Mestre J.P., Chouchan J.L., *Méthodologie des plans d'expériences pour quantifier la durabilité chimique des verres du domaine de composition défini pour les ateliers de vitrification R7 et T7*, PG/SCD/N°98-02, **1998**

[68] Mathieu D., Phan Tan Luu R., Logiciel NEMROD, université de Marseille, **1982**

[69] Mathieu D., Phan Tan Luu R., *Plans d'expériences-Applications à l'entreprise*, **1997**

[70] Thien B, *Développement des bases théoriques nécessaires à la modélisation de la vitesse résiduelle d'altération en milieux aqueux des verres nucléaires AVM*, Thèse de l'université Montpellier II, **2010**

[71] Byers C. D., Jercinovic M. J., Ewing R. C., Keil K., *Basalt glass: an analogue for the evaluation of the long-term stability of nuclear waste form borosilicate glasses*, In Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, Mater. Res. Soc. Vol. 44, **1985**, 583-590

[72] Crovisier J. L., Fritz B., Grambow B., Eberhart J. P., *Dissolution of basaltic glass in seawater : experiments and thermodynamic modelling*, In Scientific Basis for Nuclear Waste Management IX, Mater. Res. Soc. Vol. 50, **1985**, 273-280

[73] Grambow B., *A general rate equation for nuclear waste glass corrosion*, In Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII, Mat. Res. Soc. Vol. 44, **1985**, 15-27

[74] Grambow B., Strachan D. M., *Leach testing of waste glasses under near-saturation conditions*, In Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII, Vol. 26, **1984**, 623-634

[75] Aagaard P., Helgeson H.C., *Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. I. Theoretical considerations*, American Journal of Science 282, **1982**, 237-285

[76] Gin S., Jegou C., Frugier P., Minet Y., *Theoretical consideration on the application of the Aagaard-Helgeson rate law to the dissolution of silicate minerals and glasses*, Chemical Geology, 255 (1-2), **2008**, 14-24

[77] Criscenti L.J., Kubicki J.D., Brantley S.L., *Silicate glass and mineral dissolution: calculated reaction paths and activation energies for hydrolysis of a* Q^3 *Si by* H^3O^+ *using Ab initio methods*, J. Phys. Chem. A 110, **2006**, 198-206

[78] Berger G., Claparols C., Guy C., Daux V., *Dissolution rate of a basalt glass in silica-rich solutions: implications for long term alteration*, Geochimica et Cosmochimica Acta, 58 (22), **1994**, 4875-4886

[79] Guy C., Schott J., *Multisite surface reaction versus transport control during the hydrolysis of a complex oxide*, Chemical Geology, 294, **1989**, 181-204

[80] Daux V., Crovisier J.L., Hemond C., Petit J.C., *Geochemical evolution of basaltic rocks subjected to weathering : Fate of the major elements, rare earth elements, and thorium*, Geochimica et Cosmochimica Acta, 58 (22), **1994**, 4941-4954

[81] Bourcier W. L., Peiffer D. W., Knauss K. G., McKeegan K. D., Smith D. K., *A kinetic model for borosilicate glass dissolution based on the dissolution affinity of a surface alteration layer*, In Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIII, Mater. Res. Soc. Vol. 176, **1990**, 209-216

[82] Daux V., Guy C., Advocat T., Crovisier J.L., Stille P., *Kinetic aspects of basaltic glass dissolution at 90°C : role of aqueous silicon and aluminium*, Chemical Geology, 142, **1997**, 109-126

[83] Jollivet P., Montanelli P., Vernaz E. Modeling, *The Lifetime of a High-Level Containment Glass Package under Various Disposal Conditions*, Intern. Conf. on Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle System (GLOBAL 95), ANS Topical Meeting, Versailles, **1995**, 1-8

[84] Ribet I., Gin S., Minet Y., Vernaz E., Chaix P., Do Quang R., *Long-term behavior of nuclear glass : The r(t) opérational model*, GLOBAL 2001, Paris, **2001**, 1-9

[85] Grambow B., Muller R., *First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment*, Journal of Nuclear Materials, 298 (1,2), **2001**, 112-124

[86] ANDRA, *Les recherches de l'Andra sur le stockage géologique des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue : résultats et perspectives*, **2005**

[87] Chave T., Frugier P., Gin S., Ayral A., *Glass-water interphase reactivity with calcium rich solutions, implications for glass long term modeling,* Geochimica Cosmochimica Acta, **2010**

[88] Williams A. et al, *Quantifier l'incertitude dans les mesures analytiques*, Guide EURACHEM/CITAC, **2000**

[89] Kragten J., *Calculating type deviations and confidence intervals with a universally applicable spreadsheet technique*, Analyst, 119, **1994**, 2161-2166

[90] Confais J., Le Guen M., *Premiers pas en régression linéaire avec SAS*, Revue Modulad, Vol.35, **2006**, 220-363

[91] Van der Lee J., De Windt, L., *Chess tutorial and Cookbook (Updated for version 3.0)*, Ecole des Mines de Paris LHM/RD/02/13, **2002**

[92] Lagneau V., *R2D2-Reactive transport and waterflow on an odd dimension 2 grid*, Ecole des Mines de Paris and Fontainebleau LHM/RD/02, **2002**

[93] Frugier P., Chave T., Gin S. and Lartigue J.E., *Application of the GRAAL Model to Leaching Experiments with SON68 Nuclear Glass in Initially Pure Water*, Journal of Nuclear Materials, 392(3), **2009**, 552-567

[94] Aagaard P., Helgeson H.C., *Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. I. Theoretical considerations*, American Journal of Science, 282, **1982**, 237-285

[95] Chave T., Frugier P., Ayral A., Gin S., *Solid state diffusion during nuclear glass residual alteration in solution*, Journal of Nuclear Materials, 362, **2007**, 466-473

[96] Gin S., Ryan J.V., Schreiber D.K., Neeway J. Cabié M., *Contribution of atom-probe tomography to a better understanding of glass alteration mechanisms: Application to a nuclear glass specimen altered 25 years in a granitic environment*, Chemical Geology, 349-350, **2013**, 99-109

[97] Jollivet P., Frugier P., Parisot G., Mestre J.P., Brackx E., Gin S., Schumacher S., *Effect of clayey groundwater on the dissolution rate of the simulated nuclear waste glass SON68*, Journal of Nuclear Materials, 420, **2012**, 508-518

[98] Moore D.M., Reynolds R.C., *X-Ray diffraction and the identification of clay minerals*, Oxford University Press, **1997**, 1-371

[99] Jollivet P., Angéli F., Cailleteau C., Devreux F., Frugier P., Gin S., *Investigation of gel porosity clogging during glass leaching*, Journal of non-crystalline solids, 354, **2008**, 4952-4958

[100] Debure M., Frugier P., De Windt L., Gin S., *Borosilicate glass alteration driven by magnesium carbonates*, Journal of Nuclear Materials, 420, **2012**, 347-361

[101] Debure M., Frugier P., De Windt L., Gin S., *Dolomite effect on borosilicate glass* alteration, Applied Geochemistry, 33, **2013**, 237-251

Annexes :

Annexe 1 : Tableau des compositions en pourcentage massique d'oxyde des 25 verres du plan d'expérience R7T7 de 1999

Verre	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	Al_2O_3	Fe+Ni+Cr	fines	Produit Fission
1	42,40	12,40	8,10	6,60	5,60	0,01	15,39
2	42,40	12,40	11,00	6,60	0,40	6,85	10,85
3	42,40	14,10	11,00	6,60	5,60	0,01	10,79
4	42,40	14,10	8,10	3,60	4,34	0,01	17,95
5	49,52	16,47	8,10	3,60	0,40	0,01	12,40
6	51,60	14,93	11,00	3,60	0,40	0,01	8,96
7	51,68	14,93	8,10	6,60	0,40	0,01	8,78
8	49,16	16,35	11,00	6,60	0,38	0,01	7,00
9	51,68	14,93	8,10	3,60	5,18	0,01	7,00
10	42,40	14,10	8,10	6,60	1,32	6,85	11,13
11	43,17	14,35	11,00	3,60	0,42	0,01	17,95
12	44,53	12,85	8,10	6,60	0,46	0,01	17,95
13	43,80	12,65	11,00	3,60	5,50	0,01	13,94
14	43,80	12,65	8,10	3,60	5,52	6,88	9,96
15	51,68	16,50	11,00	3,70	0,40	3,60	3,62
16	51,68	16,50	8,10	6,60	0,40	3,60	3,62
17	42,55	14,10	11,00	3,60	5,60	6,77	6,88
18	50,20	14,50	8,10	3,60	0,45	6,77	6,88
19	47,50	15,78	8,10	6,60	5,49	3,50	3,53
20	50,82	14,65	11,00	6,60	0,40	3,50	3,53
21	49,10	14,21	11,00	3,60	5,56	3,50	3,53
22	45,62	14,20	9,50	5,07	2,72	2,90	10,50
V1	44,01	14,15	8,80	4,33	3,53	1,45	14,23
V2	48,65	15,40	10,25	4,33	1,56	3,25	7,06
V3	45,47	14,03	9,75	4,85	1,25	3,00	12,15

Annexe 2 : Références des réactifs utilisés pour les élaborations des verres

Référence du réactif	Fabriquant	Numéro
SiO_2	MILLISIL	E10
H_3BO_3	PROLABO	20185-297
Na_2CO_3	PROLABO	27771-290
Al_2O_3	PROLABO	20985-361
MgO	PROLABO	25061-293
CaO	ALFA AESAR	44776
Li_2CO_3	PROLABO	25006-293
Fe_2O_3	PROLABO	24193-292
NiO	ALFA AESAR	12359
Cr_2O_3	PROLABO	22798-298
ZnO	PROLABO	29211-298
$AlPO_4$	ALFA	11109
$Sr(NO_3)_2$	MERCK	1.07872
ZrO_2	PROLABO	29289-296
MoO_3	ALFA AESAR	11837
$Mn(NO_3)_2$, $4H_2O$	MERCK	12884
Co_2O_3, Co_3O_4	PROLABO	22923-235
$CsNO_3$	ALFA AESAR	12884
$Ba(NO_3)_2$	PROLABO	21740-293
Y_2O_3	RP	0E294078
La_2O_3	PROLABO	24960-260
$Ce_2(NO_3)_3$, $6H_2O$	PROLABO	22585-236
Nd_2O_3	ALFA AESAR	11248
Pr6O11	SODIPRO	87022
KNO_3	PROLABO	26869-291
Ag_2O	PROLABO	30468-260
CdO	ALFA AESAR	33235
SnO	PROLABO	23763-295
TeO_2	BDH	303483P

Annexe 3 : Résultats des mesures BET pour les verres du plan d'expérience

COMPTE RENDU D'ESSAI

M65CR2

Date rédaction : 29/07/2011

Références commande demandeur : n° 4000468672/P5F63 du 15/04/2011

Références échantillons demandeur : voir document

Références PRIME Verre :

devis n° 110325P1 / dossier n°M65

Objet de la demande :

- mesure de surface spécifique sur poudre par BET krypton.

Moyens mis en œuvre :

- ASAP 2010.

Mode opératoire :

- BET2.

État des contrôles : OK.

Non conformités : aucune.

Rédacteur : **Vérificateur :**

Résultat de mesure BET Krypton

Demandeur : Benjamin FLEURY.

Description : poudres de verre, fraction 40-63 µm

Gaz d'analyse : krypton.

Conditions dégazage : 24 heures à 200°C sous 1µm Hg au minimum

Fichiers mesure : 002-719, 002-720, 002-738 à 002-744 et 002-747

Fichiers étalon : 002-737 et 002-752 : OK.

Référence échantillon	Surface développée En cm²/g
Lot 3 / M65-21	1 076
Lot 23 / M65-22	1 102
Lot 24 / M65-23	963
Lot 26 / M65-24	987
Lot 27 / M65-25	1 001
Lot 28 / M65-26	1 057
Lot 29 / M65-27	1 041
Lot 30 / M65-28	959
Lot 31 / M65-29	1 068
Lot 32 / M65-30	1 174

COMPTE RENDU D'ESSAI

M65CR1

Date rédaction : 12/07/2011

Références commande demandeur : n° 4000468672/P5F63 du 15/04/2011

Références échantillons demandeur : voir document

Références PRIME Verre :

devis n° 110325P1 / dossier n°M65

Objet de la demande :

- mesure de surface spécifique sur poudre par BET krypton.

Moyens mis en œuvre :

- ASAP 2010.

Mode opératoire :

- BET2.

État des contrôles : OK.

Non conformités : aucune.

Rédacteur : **Vérificateur :**

Résultat de mesure BET Krypton

Demandeur : Benjamin FLEURY.

Description : poudres de verre, fraction 40-63 µm

Gaz d'analyse : krypton.

Conditions dégazage : 24 heures à 200°C sous 1µm Hg au minimum

Fichiers mesure : 002-697 à 002-718

Fichiers étalon : 002-696 ; 002-705 et 002-721: OK.

Référence échantillon	Surface développée En cm²/g
Lot 2 / M65-1	943
Lot 4 / M65-2	913
Lot 5 / M65-3	960
Lot 6 / M65-4	1 020
Lot 7 / M65-5	1 087
Lot 11 / M65-6	1 011
Lot 12 / M65-7	967
Lot 13 / M65-8	1 033
Lot 17 / M65-9	978
Lot 18 / M65-10	1 020
Lot 1 / M65-11	1 026
Lot 8 / M65-12	1 088
Lot 10 / M65-13	1 065
Lot 15 / M65-14	1 095
Lot 16 / M65-15	977
Lot 19 / M65-16	1 112
Lot 20 / M65-17	1 111
Lot 21 / M65-18	1 070
Lot 22 / M65-19	1 083
Lot 25 / M65-20	1 028

Annexe 4 : Protocole de synthèse de l'eau du COx pour les expériences à 50°C

Référence du réactif	Fabriquant	N° de Série	N° de Lot
Na_2SO_4	AnalaR Normapur-VWR	O71030030	28114.230
KCl	AnalaR Normapur-VWR	O7F180003	26764.232
$CaCl_2$-$2H_2O$	MERCK	-	1.02382.1000
Na_2O_3Si-$9H_2O$	ACROS ORGANICS	419 590 250	A 0233685
NaCl	AnalaR Normapur-VWR	O7G120007	27810.262
$NaHCO_3$	AnalaR Normapur-VWR	O7E150040	27778.236
$MgCl_2$-$6H_2O$	Puratronic ALFA AESAR	O10797	23221
$SrCl_2$-$6H_2O$	RIEDEL DE HAEN	31 632	3218 A

- Peser tous les réactifs (dont les références figurent dans le tableau ci-dessus) dans l'ordre indiqué dans le tableau ci-dessous (sauf Na_2O_3Si-$9H_2O$ qui est pesé par la suite) dans un bécher et écraser le tout à la spatule

Masses des réactifs à peser données par l'ANDRA en mars 2008

Réactifs	Masses pour 50°C
$NaHCO_3$	142,8 mg
Na_2SO_4	1,9886 g
NaCl	677,9 mg
KCl	74,6 mg
$CaCl_2$-$2H_2O$	1,4555 g
$MgCl_2$-$6H_2O$	833,5 mg
$SrCl_2$-$6H_2O$	53,3 mg
Na_2O_3Si-$9H_2O$	99,5 mg

- Dans une fiole jaugée de 1 L, placer environ 750 mL d'eau ultra pure (résistivité de 18.2 MΩ.cm)
- Ajouter toutes les poudres mélangées du bécher dans la fiole
- Agiter manuellement la fiole jusqu'à la disparition complète des cristaux en suspension
- Compléter jusqu'à 1 L avec de l'eau ultra pure (résistivité de 18.2 MΩ.cm)
- Mesurer le pH à température ambiante (25°C) qui est d'environ 8 pour une préparation d'eau du COx à 50°C
- Introduire le Na_2O_3Si-$9H_2O$ sans phase précipitée en abaissant le pH(25°C) jusqu'à 6.55 en faisant buller un mélange de gaz : Argon (89.5%) + H_2 (5%) + CO_2 (5.5%)
- Broyer Na_2O_3Si-$9H_2O$ dans un mortier puis en introduire 99.5 mg dans la fiole. Au contact de la solution, la poudre crée un voile blanchâtre qui disparaît une fois la solution agitée.
- L'ajout du méta-silicate de sodium a pour effet de faire remonter le pH. Il faut donc faire un second bullage afin d'ajuster le pH à la valeur de 6.64
- La solution est ensuite transvasée dans une poche étanche

Annexe 5 : Expériences d'altération en eau statique

Les expériences du plan étant réalisées avec un pseudo-renouvellement de 2 mL/mois, l'impact de ce débit sur l'altération des verres est à évaluer en lançant des expériences en eau statique. Il faut noter que contrairement aux expériences avec un pseudo-renouvellement pour lesquelles le rapport surface de verre sur volume de solution reste constant, les expériences en eau statique ont un rapport S/V qui augmente au cours de l'altération.

Conditions expérimentales :

Les expériences en statique sont réalisées sur 5 verres qui ont été sélectionnés pour étudier des verres qui s'altèrent plus ou moins vite et qui forment plus ou moins de phases secondaires a priori (cf IV.1.1). Les conditions sont indiquées dans le Tableau 53. Pour les 5 expériences en statique, 3 quarts de monolithes (12,5*12,5*3 mm^3) sont placés au cœur de la poudre de verre dont la granulométrie est de 40-63 µm.

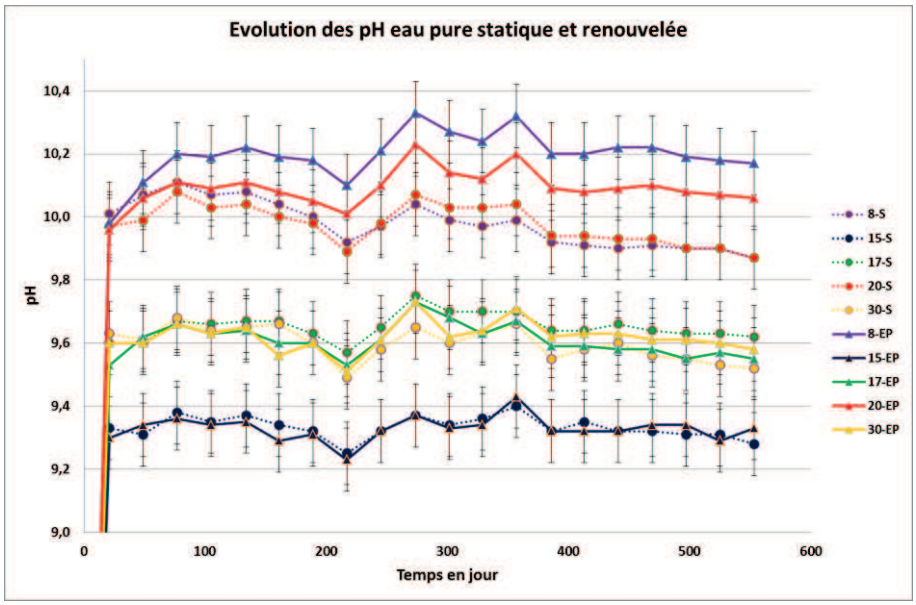
Tableau 53 : Conditions expérimentales des expériences d'altération de 5 verres en eau statique

Nombre d'expérience	Solution altérante	Débit Q/S	Température	Rapport S/V	Volume de solution	Remarque
5 (verres du plan d'expérience 8, 15, 17, 20 et 30)	Eau pure	Statique	50 °C	Initialement à 200 cm^{-1}	240 mL	- Pas d'agitation - Masse de verre proche de 40 g

Les prélèvements ont lieu mensuellement comme pour les autres expériences du plan et les analyses sont les mêmes que celles des verres en pseudo-renouvellement (pH et ICP-AES).

Résultats :

Les résultats des analyses de solution des expériences en statique sont comparés à ceux des expériences en pseudo-renouvellement. Les évolutions des pH sont indiquées Figure 149 et elles sont identiques pour les expériences 15, 17 et 30 en eau pure statique et pseudo-renouvelée. Au contraire, les pH des expériences 8 et 20 en eau pure statique sont plus faibles d'environ 0,2 unité que ceux pour les eaux pures pseudo-renouvelées. Ces écarts sont dus aux différences d'étanchéité des réacteurs qui entraînent des vitesses de dissolution du CO_2 différentes (cf III.4.1).



	masse d'eau évaporée en g/mois entre 21 et 189
8-EP	0,19
15-EP	0,23
17-EP	0,66
20-EP	0,23
30-EP	0,29
8-S	0,50
15-S	0,30
17-S	0,43
20-S	0,51
30-S	0,30

Figure 149 : Evolution des pH en fonction du temps et tableau des pertes de masse par évaporation pour les expériences en eau pure statique et pseudo-renouvelée

Les évolutions des NL(B) en fonction du temps sont représentées sur la Figure 150. Les NL(B) ont des allures similaires dans les deux types d'eau pure et les faibles différences (au maximum de 4 10^{-2} $g.m^{-2}$) ne sont pas assez significatives pour conclure à un impact du pseudo-renouvellement différent des conditions d'altération statique.

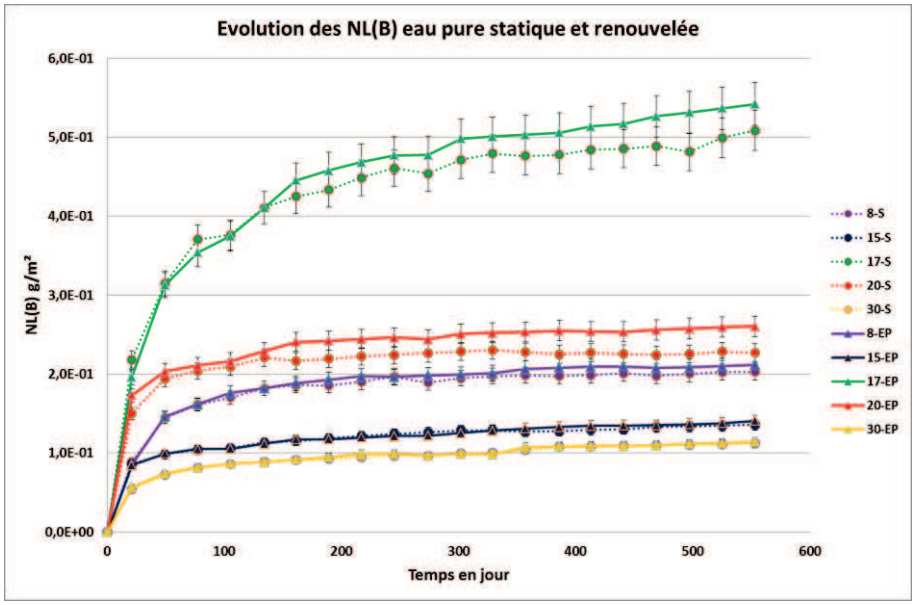


Figure 150 : Evolution des NL(B) en fonction du temps pour les expériences en eau pure statique et pseudo-renouvelée

Les vitesses calculées à partir des NL(B) entre 357 et 553 jours sur 8 points (sauf pour 20-S dont la vitesse a été calculée sur 4 points entre 469 et 553 jours) sont regroupées sur la Figure 151.

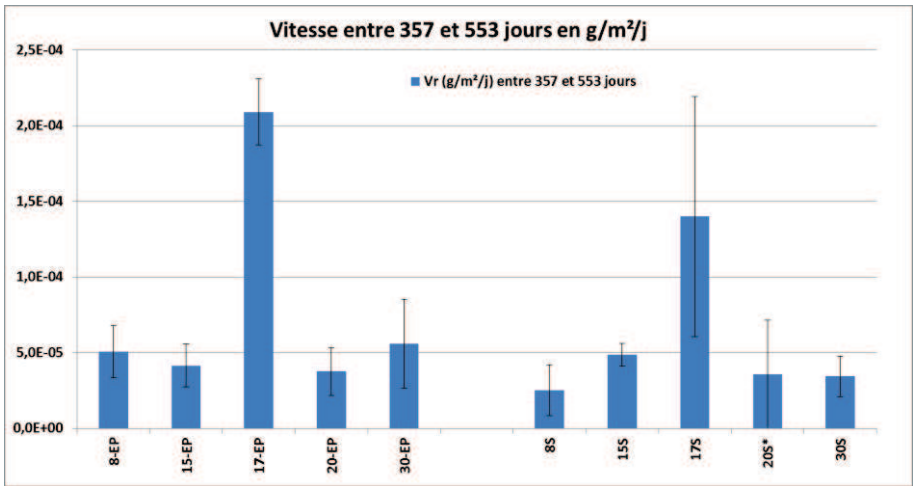


Figure 151 : Vitesses d'altération entre 357 et 553 jours pour les expériences en eau pure statique et pseudo-renouvelée

En tenant compte des incertitudes sur les vitesses expérimentales, les comportements des vitesses en eau pure statique ou pseudo-renouvelée sont identiques. Ainsi malgré les différences de vitesses de carbonatation et les pH différents pour les expériences 8 et 20 en eau pure statique et pseudo-renouvelée, les NL(B) et les vitesses d'altérations sont similaires dans les deux cas. Ceci renforce l'idée que les différences d'étanchéité des réacteurs entraînant des vitesses de dissolution du CO_2 différentes ne sont pas rédhibitoires pour tirer des effets de composition via le plan d'expérience.

Les photographies des expériences en eau statique sont présentées dans la Figure 152. Les poudres associées ont les mêmes aspects macroscopiques que celles des expériences altérées en eau pure pseudo-renouvelée (cf Annexe 10).

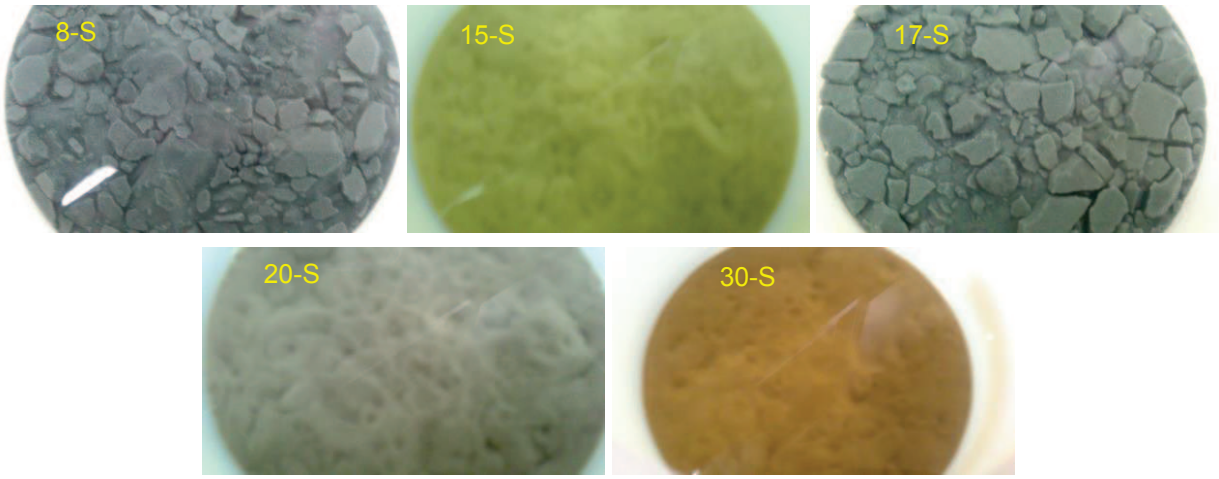


Figure 152 : Photographies des 5 expériences en eau pure statique à 16 mois d'altération

La Figure 153 montre les évolutions en fonction du temps des concentrations en solution de Na, Li, Mo, Si, Ca, P et Cr. Les tendances entre les eaux pures statique et pseudo-renouvelée sont identiques et les différences entre les deux milieux sont de l'ordre des incertitudes expérimentales ou bien peuvent être dues à des campagnes d'analyses différentes (cas du Ca ou P du verre 17-S par exemple).

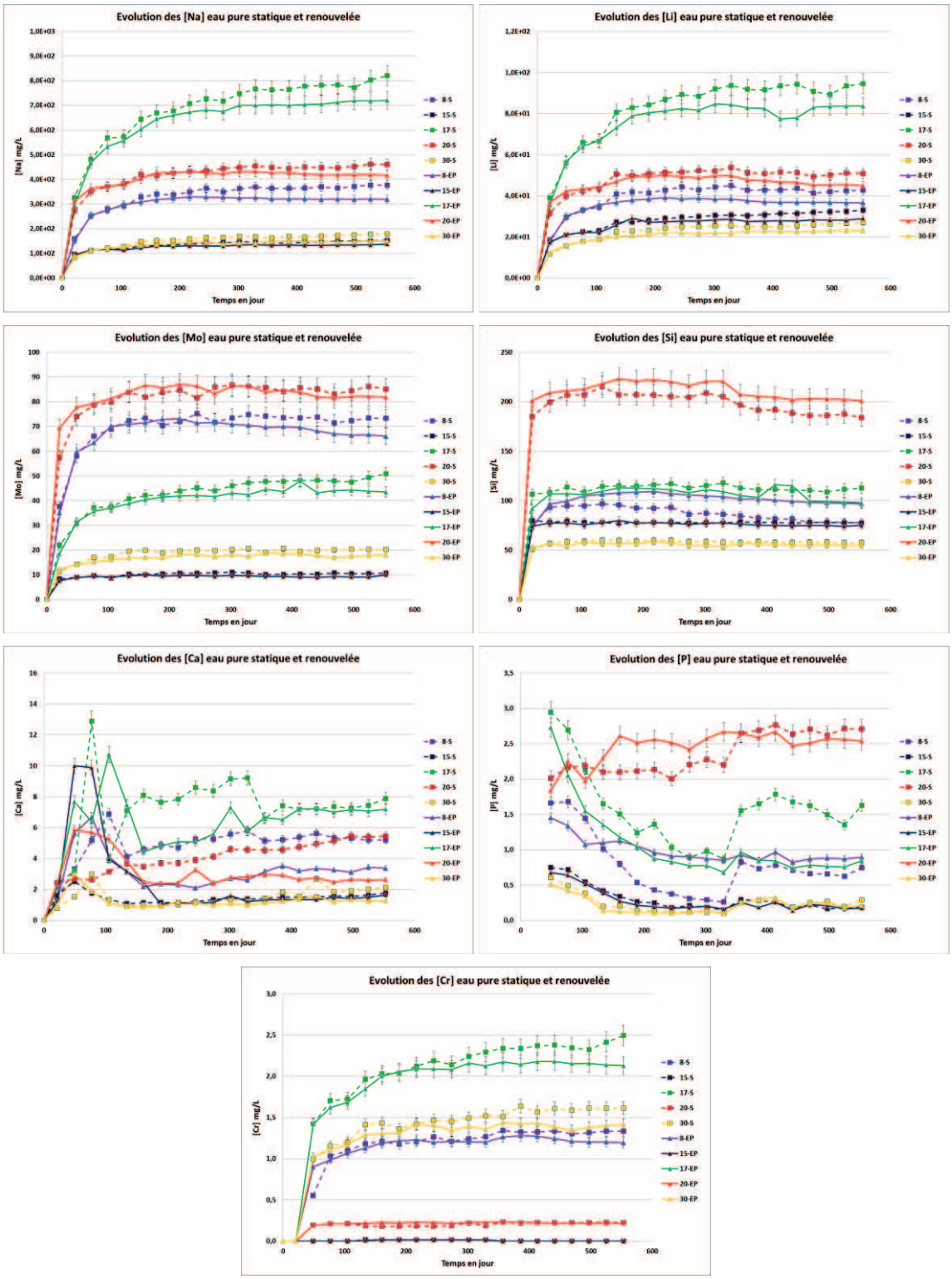


Figure 153 : Evolution des [Na], [Li], [Mo], [Si], [Ca], [P] et [Cr] en fonction du temps pour les expériences en eau pure statique et pseudo-renouvelée

Conclusion : Le pseudo-renouvellement de 2 mL par mois (volume initial de 240 mL) n'a pas d'effet significatif sur l'altération en comparaison des 5 expériences réalisées sur 5 verres en eau pure statique et pseudo-renouvelée. De plus, la dissolution du CO_2 en solution ne semble pas être rédhibitoire pour tirer des effets de composition via le plan d'expérience.

300

Annexe 6 : Spectre choisi pour la composition de la variable reste Produits de fission + Actinides du nouveau plan d'expérience

Oxydes	Pourcentage dans la variable « reste PFA »
MnO_2	4,00
SrO	3,92
Y_2O_3	2,45
AgO	0,80
CdO	0,48
SnO_2	0,20
TeO_2	2,93
Cs_2O	13,24
BaO	8,35
Ce_2O_3	11,80
Pr_2O_3	5,58
La_2O_3	12,25
Nd_2O_3	34,00
Somme	100,00

Annexe 7 : Les analyses fluorescence X quantitatives (B en ICP-AES et Li en absorption atomique) des compositions de 11 verres élaborés (en % massique d'oxydes)

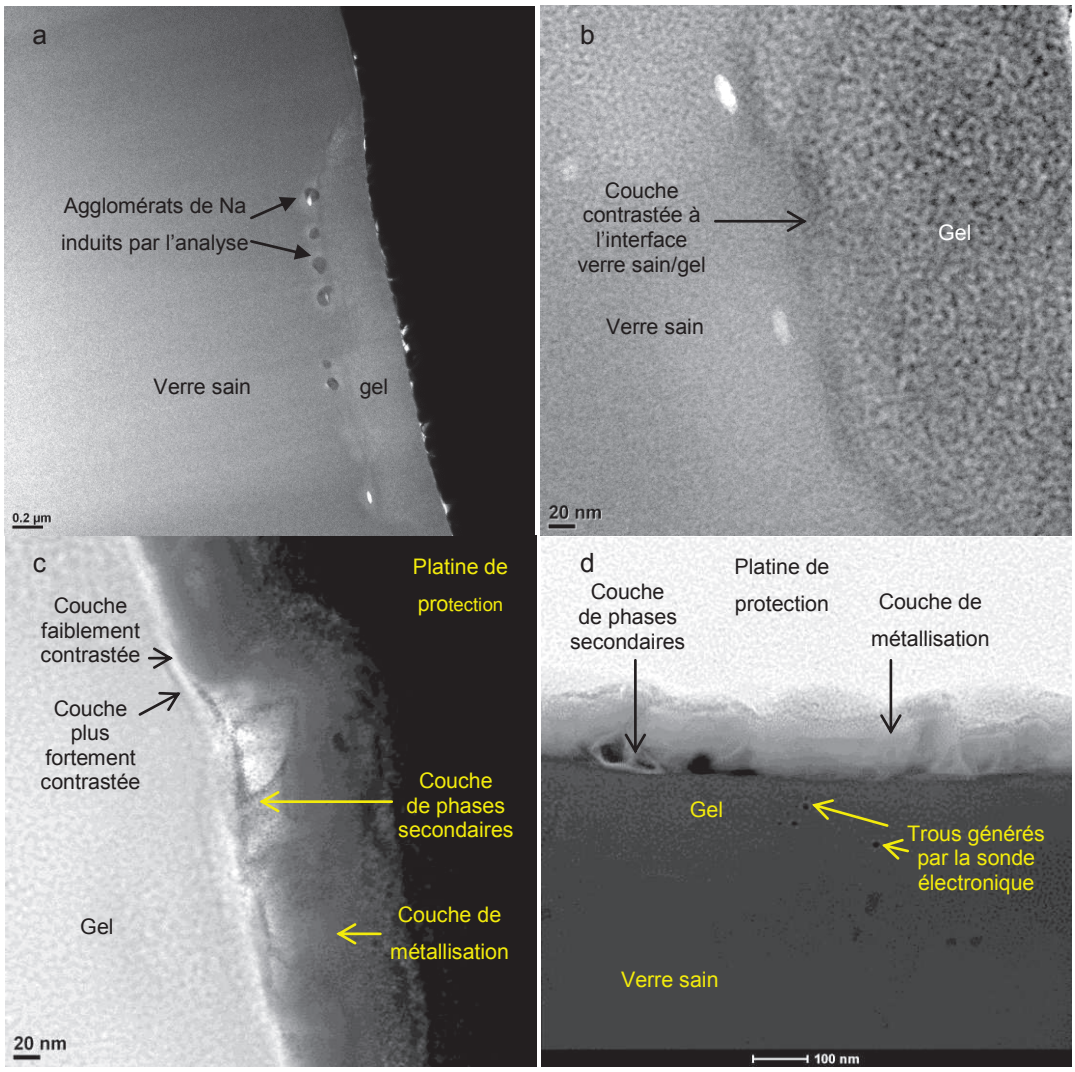
	SiO2	B2O3	Na2O	Al2O3	CaO	ZnO	NiO	CoO	Fe2O3	MoO3	ZrO2	MnO2	SrO	Y2O3	AgO	CdO	SnO2	TeO2	Cs2O	BaO	Ce2O3	Pr2O3	La2O3	Nd2O3	MgO	K2O	Li2O	Cr2O3	P2O5	Somme
1 élaboré	55,0	15,69	9,27	6,53	3,51	2,16	0,03	0,04	0,07	2,96	1,22	0,07	0,07	0,04	0,01	<0,01	<0,01	0,04	0,24	0,15	0,33	0,11	0,23	0,59	0,09	0,11	2,18	0,11	0,27	101,15
2	43,6	11,39	9,09	6,42	3,48	2,05	0,05	0,06	4,50	1,20	3,40	0,54	0,55	0,33	0,10	0,08	0,03	0,33	1,74	1,02	1,46	0,78	1,73	4,60	0,13	0,12	2,15	0,11	0,26	101,25
3	42,7	16,47	12,20	3,71	4,73	3,72	0,55	0,59	4,46	3,01	3,74	0,08	0,07	0,04	0,02	0,04	<0,01	0,05	0,25	0,15	0,31	0,11	0,23	0,61	0,09	0,10	2,15	0,11	0,26	100,54
4	53,6	11,99	8,27	3,76	3,53	3,71	0,02	0,04	0,08	1,14	1,20	0,48	0,47	0,29	0,09	0,08	0,04	0,29	1,57	0,98	1,40	0,70	1,42	3,94	0,09	0,12	2,16	0,17	0,27	101,85
6	51,1	11,90	12,33	3,74	3,46	2,10	0,55	0,62	4,54	0,78	3,68	0,15	0,14	0,08	0,03	0,02	<0,01	0,10	0,44	0,29	0,40	0,20	0,44	1,12	0,09	0,11	2,20	0,11	0,27	100,95
8	47,9	12,55	12,53	6,92	4,85	3,68	0,58	0,63	0,06	3,05	3,70	0,07	0,07	0,04	0,01	0,01	<0,01	0,03	0,24	0,14	0,32	0,11	0,23	0,59	0,10	0,11	2,19	0,12	0,27	101,08
12	47,2	12,44	12,45	3,80	4,82	2,09	0,02	0,04	0,06	1,27	1,21	0,53	0,52	0,32	0,10	0,06	0,04	0,32	1,57	1,10	1,55	0,79	1,72	4,41	0,11	0,12	2,21	0,11	0,27	101,23
18	52,3	12,01	8,25	6,93	4,85	2,14	0,58	0,64	4,64	2,99	1,14	0,08	0,07	0,04	0,01	0,01	<0,01	0,04	0,25	0,14	0,31	0,11	0,22	0,59	0,10	0,10	2,15	0,12	0,26	101,03
23	53,0	11,48	11,40	6,72	3,40	3,42	0,02	0,03	0,06	2,98	3,67	0,07	0,07	0,04	0,01	0,01	<0,01	0,04	0,24	0,14	0,34	0,10	0,22	0,57	0,09	0,11	2,12	0,12	0,26	100,77
27	49,9	15,81	8,34	3,79	3,56	2,03	0,02	0,04	0,07	1,06	1,24	0,43	0,44	0,27	0,09	0,08	0,03	0,26	1,48	0,92	1,26	0,65	1,31	3,65	0,11	0,12	2,16	0,12	0,27	99,49
30	46,6	14,39	10,15	5,07	4,01	2,50	0,42	0,00	3,01	1,74	2,75	0,40	0,30	0,20	0,03	0,03	0,03	0,22	1,15	0,63	0,96	0,50	0,93	2,00	0,00	0,00	2,10	0,60	0,30	101,01

Annexe 8 : Compositions massiques des verres a à p qui servent à tester les modèles prédictifs

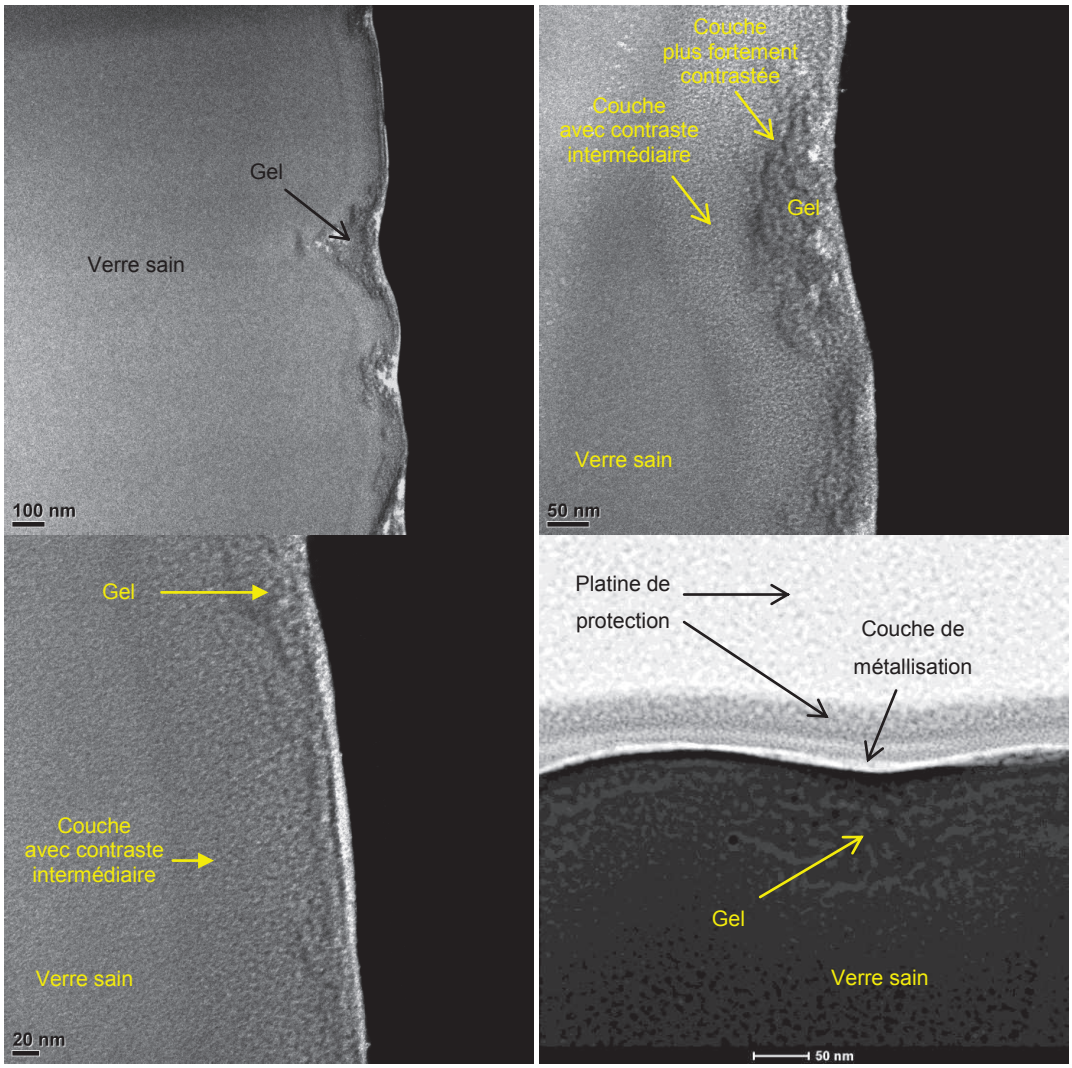
	SiO2	B2O3	Na2O	Al2O3	CaO	ZnO	NiO	CoO	Fe2O3	MoO3	ZrO2	MnO2	SrO	Y2O3	Ag2O
Verre a	45,81	13,64	9,41	4,27	3,90	2,44	0,16	0,00	2,89	2,27	2,28	0,48	0,41	0,00	0,00
Verre b	45,78	13,63	9,40	4,27	3,89	2,43	0,16	0,08	2,89	2,27	2,28	0,48	0,41	0,00	0,00
Verre b bis	45,78	13,63	9,40	4,27	3,89	2,43	0,16	0,08	2,89	2,27	2,28	0,48	0,41	0,00	0,00
Verre b ter	45,78	13,63	9,40	4,27	3,89	2,43	0,16	0,08	2,89	2,27	2,28	0,48	0,41	0,00	0,00
Verre c (Verre 30)	45,85	14,14	10,22	5,00	4,07	2,53	0,43	0,00	3,03	1,78	2,75	0,39	0,35	0,20	0,03
Verre d	45,31	14,58	10,77	4,50	4,12	2,55	0,51	0,40	3,02	1,10	2,03	0,23	0,20	0,00	0,00
Verre e	46,18	14,23	9,95	5,02	4,08	2,55	0,18	0,00	1,35	2,13	3,18	0,46	0,39	0,23	0,04
Verre f	46,04	14,18	9,92	5,01	4,08	2,55	0,19	0,00	1,35	2,12	3,18	0,46	0,39	0,23	0,04
Verre g	45,96	14,16	9,91	5,00	4,08	2,55	0,19	0,00	1,34	2,12	3,17	0,46	0,39	0,23	0,04
Verre h	45,74	14,10	9,87	4,98	4,08	2,55	0,19	0,00	1,34	2,11	3,16	0,46	0,39	0,23	0,03
Verre i	45,65	14,07	9,84	4,97	4,08	2,55	0,18	0,00	1,33	2,10	3,16	0,46	0,39	0,23	0,03
Verre j	52,01	16,61	11,08	3,73	4,06	2,54	0,04	0,00	0,30	1,41	2,27	0,30	0,11	0,07	0,01
Verre k	46,63	14,45	10,27	4,92	4,16	2,64	0,10	0,00	0,73	1,99	2,96	0,43	0,37	0,22	0,03
Verre l	52,35	16,71	11,14	3,75	4,07	2,54	0,04	0,00	0,30	1,42	2,28	0,30	0,11	0,07	0,01
Verre m	49,15	14,75	11,20	3,67	4,37	2,44	0,09	0,00	0,32	1,77	2,20	0,38	0,28	0,18	0,06
Verre n	46,75	14,41	9,96	3,68	4,15	2,57	0,09	0,00	0,32	2,26	2,83	0,48	0,41	0,26	0,09
Verre o	45,74	14,10	9,96	5,11	4,07	2,52	0,09	0,00	0,32	2,26	2,82	0,48	0,41	0,26	0,09
Verre o bis	45,74	14,10	9,96	5,11	4,07	2,52	0,09	0,00	0,32	2,26	2,82	0,48	0,41	0,26	0,09
Verre o ter	45,74	14,10	9,96	5,11	4,07	2,52	0,09	0,00	0,32	2,26	2,82	0,48	0,41	0,26	0,09
Verre p	44,53	13,73	9,96	6,74	3,96	2,45	0,09	0,00	0,32	2,26	2,80	0,48	0,41	0,26	0,09

	CdO	SnO2	TeO2	Cs2O	BaO	Ce2O3	Pr2O3	La2O3	Nd2O3	MgO	K2O	Li2O	Cr2O3	P2O5	Somme
Verre a	0,00	0,03	0,31	1,39	0,87	1,25	0,68	1,55	3,58	0,00	0,00	2,09	0,05	0,22	87,97
Verre b	0,00	0,03	0,31	1,39	0,87	1,25	0,68	1,55	3,58	0,00	0,00	2,09	0,05	0,22	87,98
Verre b bis	0,00	0,03	0,31	1,39	0,87	1,25	0,68	1,55	3,58	0,00	0,00	2,09	0,05	0,22	87,98
Verre b ter	0,00	0,03	0,31	1,39	0,87	1,25	0,68	1,55	3,58	0,00	0,00	2,09	0,05	0,22	87,98
Verre c (Verre 30)	0,03	0,02	0,23	1,12	0,62	0,97	0,46	0,93	2,03	0,00	0,00	1,99	0,53	0,29	90,77
Verre d	0,00	0,02	0,15	0,67	0,42	0,61	0,33	0,75	5,53	0,00	0,00	2,11	0,00	0,11	89,32
Verre e	0,04	0,02	0,27	1,27	0,71	1,10	0,52	1,06	2,32	0,00	0,00	2,00	0,23	0,51	89,96
Verre f	0,04	0,02	0,26	1,27	0,70	1,09	0,52	1,06	2,31	0,25	0,00	2,00	0,23	0,51	89,73
Verre g	0,04	0,02	0,26	1,27	0,70	1,09	0,52	1,06	2,31	0,41	0,00	2,00	0,23	0,51	89,59
Verre h	0,03	0,02	0,26	1,26	0,70	1,09	0,51	1,05	2,30	0,82	0,00	2,00	0,23	0,51	89,21
Verre i	0,03	0,02	0,26	1,26	0,70	1,09	0,51	1,05	2,29	1,02	0,00	2,00	0,23	0,51	89,03
Verre j	0,01	0,01	0,08	0,36	0,20	0,31	0,15	0,30	0,68	0,81	0,00	1,99	0,05	0,51	94,55
Verre k	0,03	0,02	0,25	1,20	0,66	1,03	0,49	1,00	2,19	0,70	0,00	2,05	0,13	0,36	89,89
Verre l	0,01	0,01	0,08	0,36	0,20	0,31	0,15	0,30	0,68	0,25	0,00	1,99	0,05	0,51	95,10
Verre m	0,03	0,03	0,21	0,95	0,60	0,86	0,40	0,92	2,46	0,31	0,00	2,11	0,05	0,22	90,85
Verre n	0,05	0,03	0,31	1,38	0,87	1,25	0,58	1,31	3,57	0,06	0,00	2,03	0,05	0,22	88,27
Verre o	0,05	0,03	0,31	1,38	0,87	1,25	0,58	1,33	3,57	0,13	0,00	1,99	0,05	0,22	88,22
Verre o bis	0,05	0,03	0,31	1,38	0,87	1,25	0,58	1,33	3,57	0,13	0,00	1,99	0,05	0,22	88,22
Verre o ter	0,05	0,03	0,31	1,38	0,87	1,25	0,58	1,33	3,57	0,13	0,00	1,99	0,05	0,22	88,22
Verre p	0,05	0,03	0,31	1,38	0,87	1,25	0,58	1,38	3,57	0,29	0,00	1,94	0,05	0,22	88,08

Annexe 9 : Les images MET des verres 25 et 30 à 329 jours

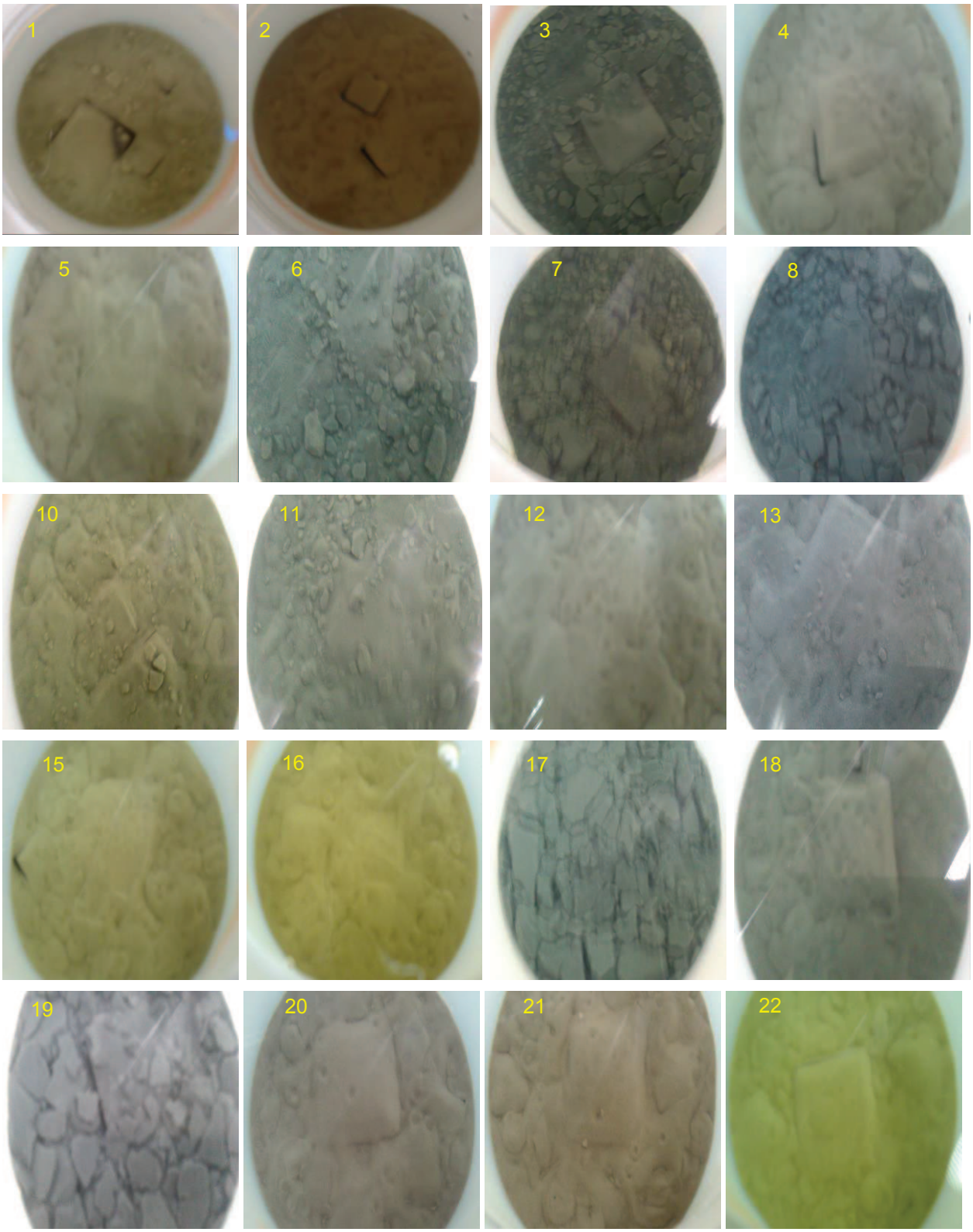


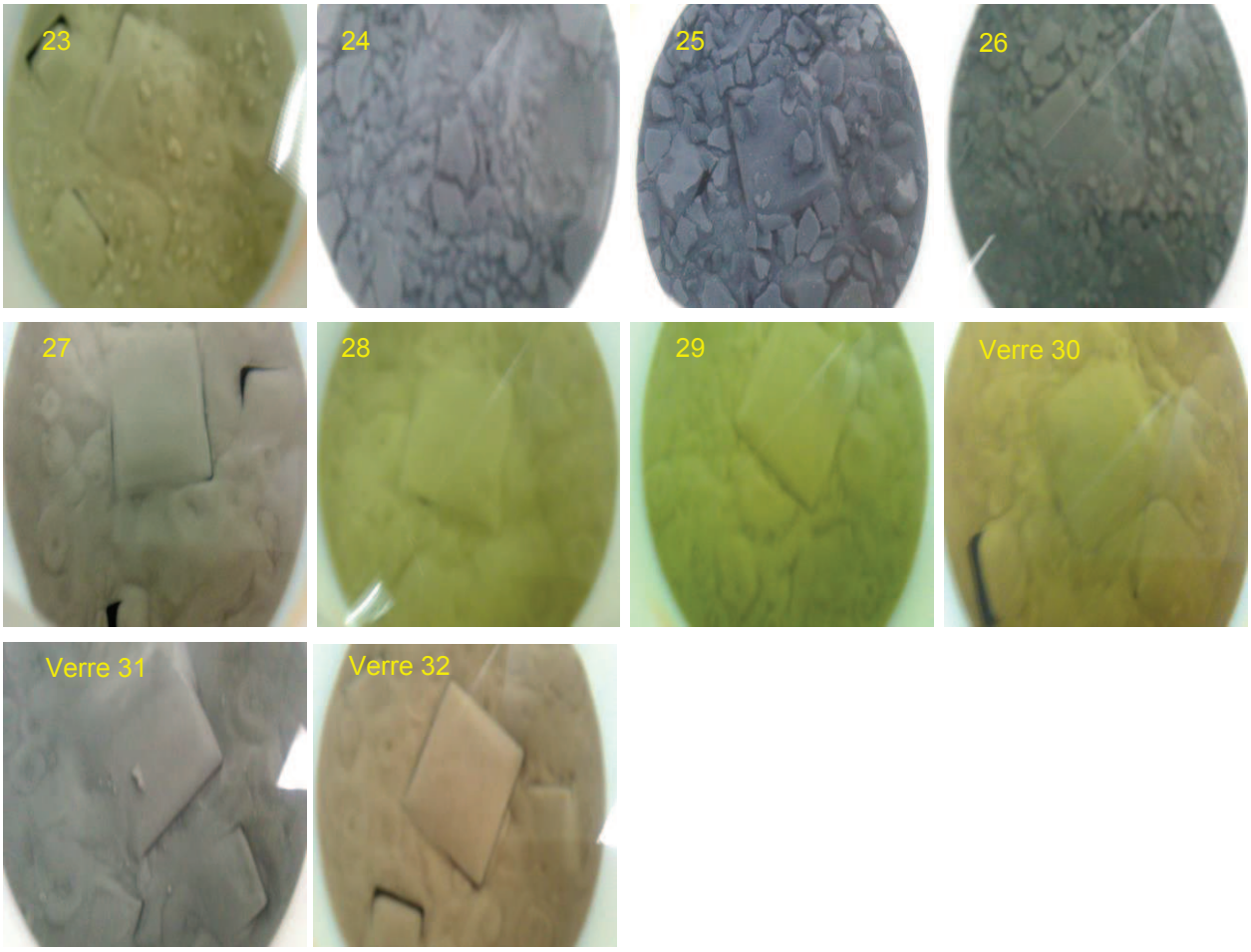
Images MET champ clair (a, b et c) et fond noir annulaire à grand angle (d) pour le verre 25 du plan d'expérience altéré en eau pure



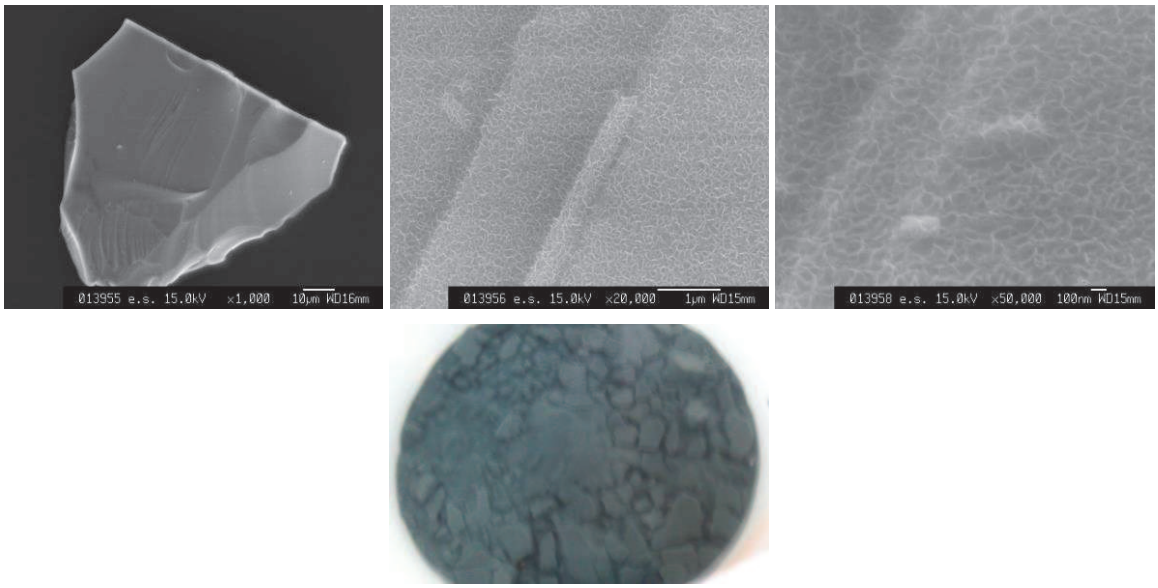
Images MET champ clair (a, b et c) et fond noir annulaire à grand angle (d) pour le verre 30 du plan d'expérience altéré en eau pure

Annexe 10 : L'ensemble des photographies des expériences en eau pure à 16 mois d'altération

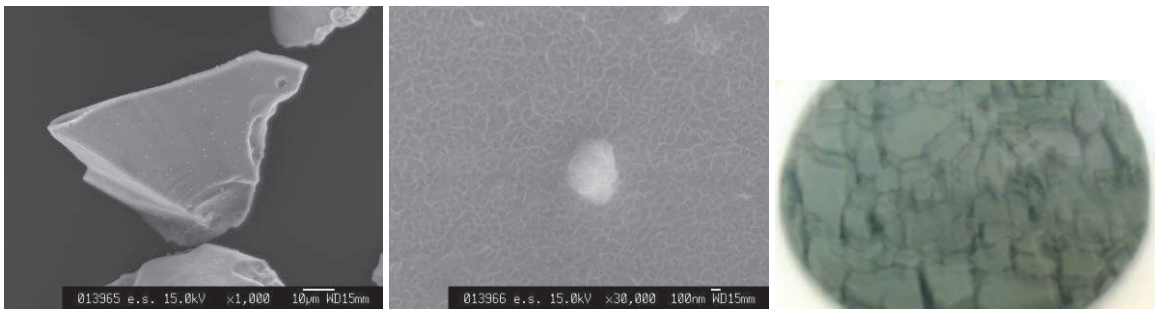



23
24
25
26
27
28
29
Verre 30
Verre 31
Verre 32

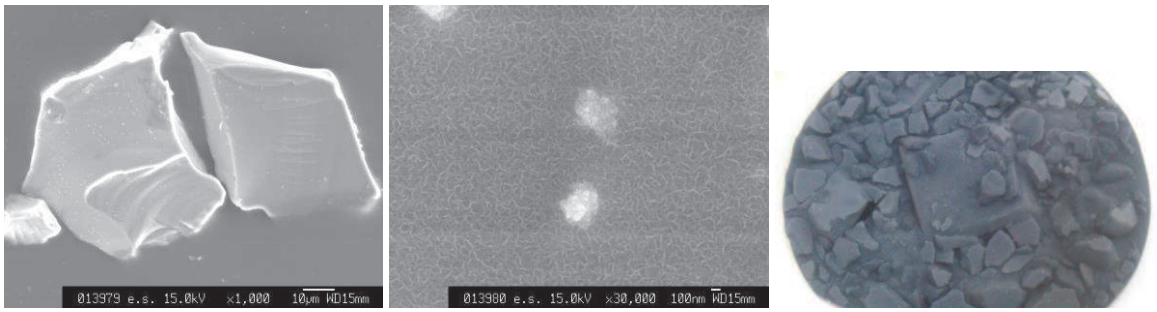
Annexe 11 : Quelques images MEB sur les grains des expériences en eau pure à 16 mois d'altération



Images MEB de grains de verre et photographie de l'expérience 8 altéré 16 mois en eau pure pseudo-renouvellée

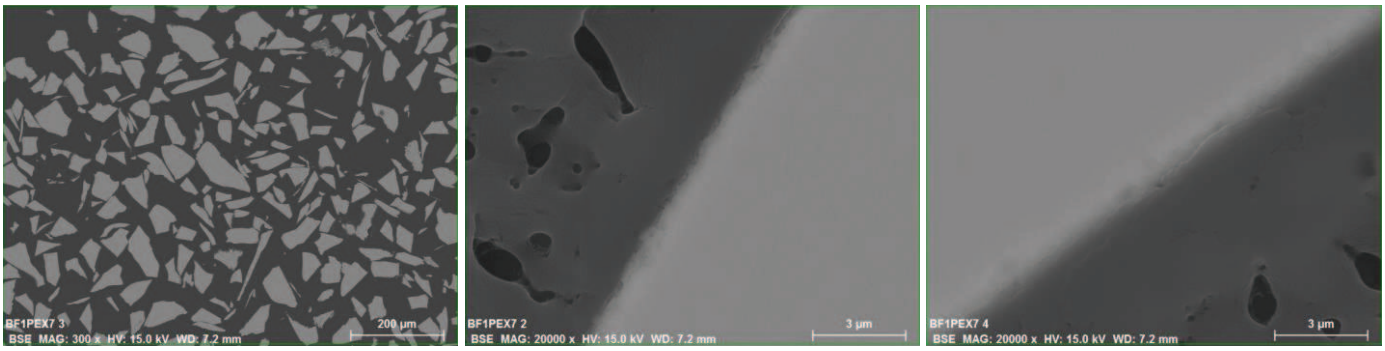


Images MEB de grains de verre et photographie de l'expérience 17 altéré 16 mois en eau pure pseudo-renouvellée

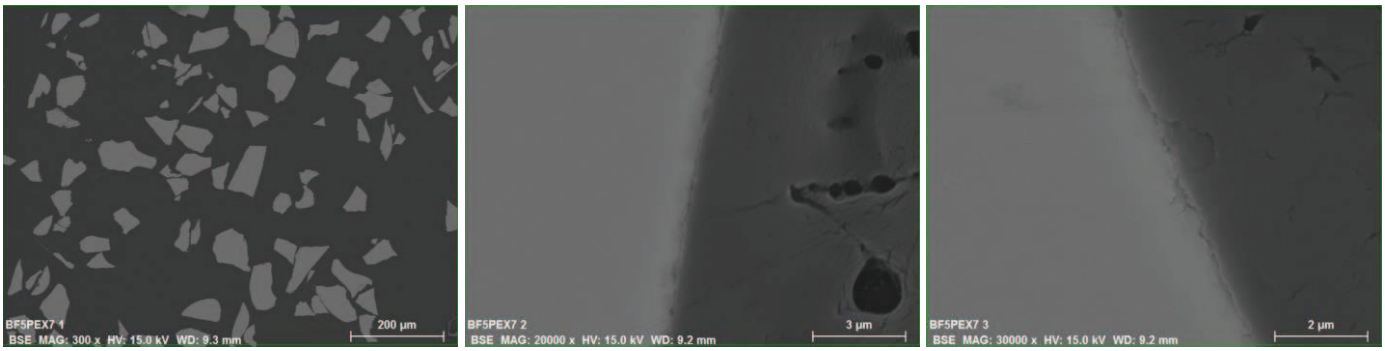


Images MEB de grains de verre et photographie de l'expérience 25 altéré 16 mois en eau pure pseudo-renouvellée

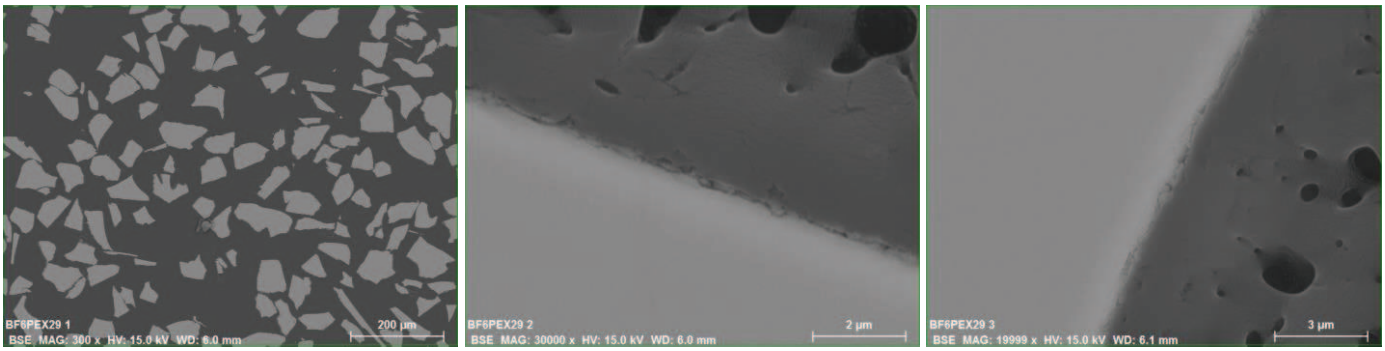
Annexe 12 : Quelques images MEB des sections polies réalisées sur les grains des verres 7 et 29 altérés en eau pure 20 mois



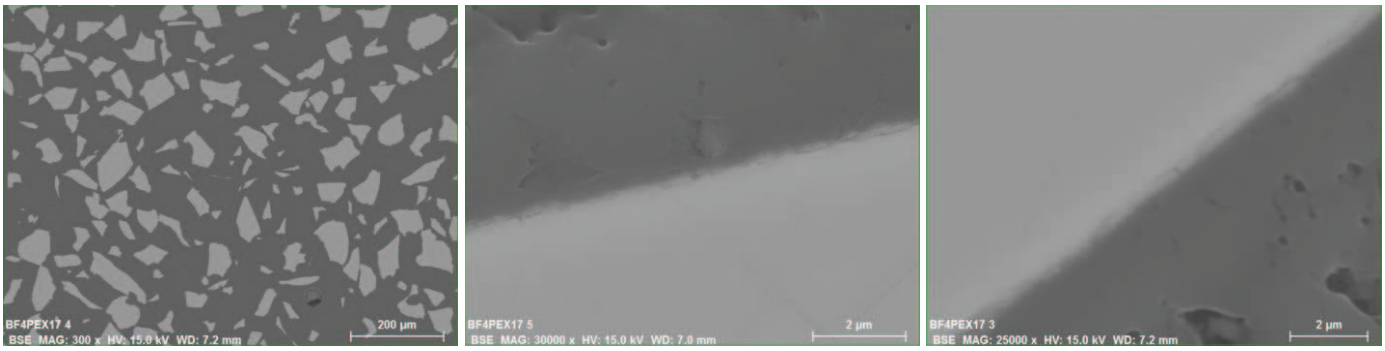
Images MEB de sections polies de grains de verre issus du dessus de l'expérience 7 altéré 20 mois en eau pure pseudo-renouvellée



Images MEB de sections polies de grains de verre issus du dessous de l'expérience 7 altéré 20 mois en eau pure pseudo-renouvellée



Images MEB de sections polies de grains de verre issus du dessus de l'expérience 29 altéré 20 mois en eau pure pseudo-renouvellée



Images MEB de sections polies de grains de verre issus du dessous de l'expérience 29 altéré 20 mois en eau pure pseudo-renouvellée

Annexe 13 : Image MEB et spectre EDS d'une phase Ca sur l'échantillon 20-COx

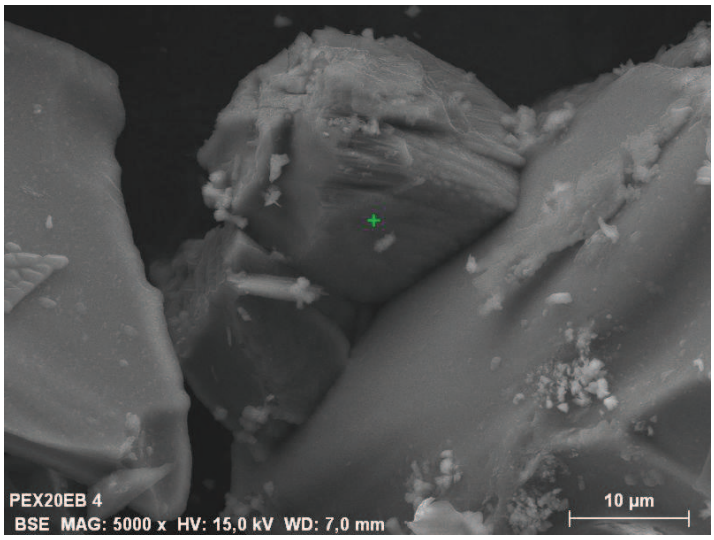
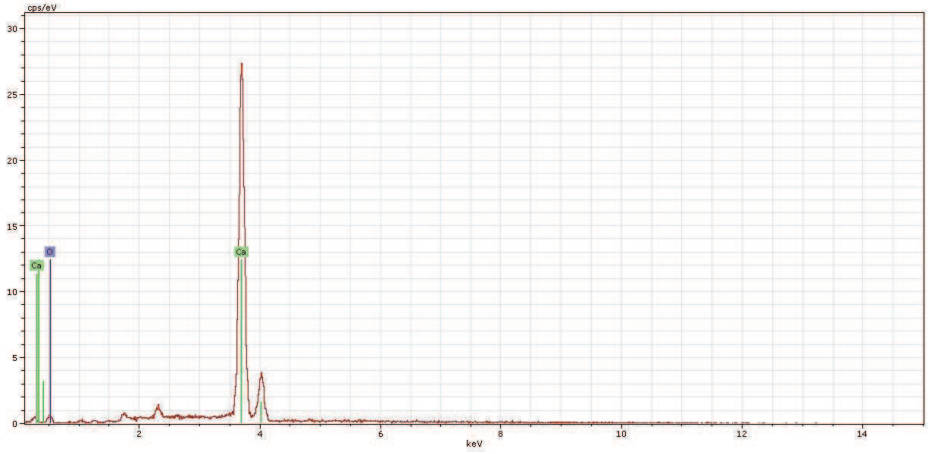
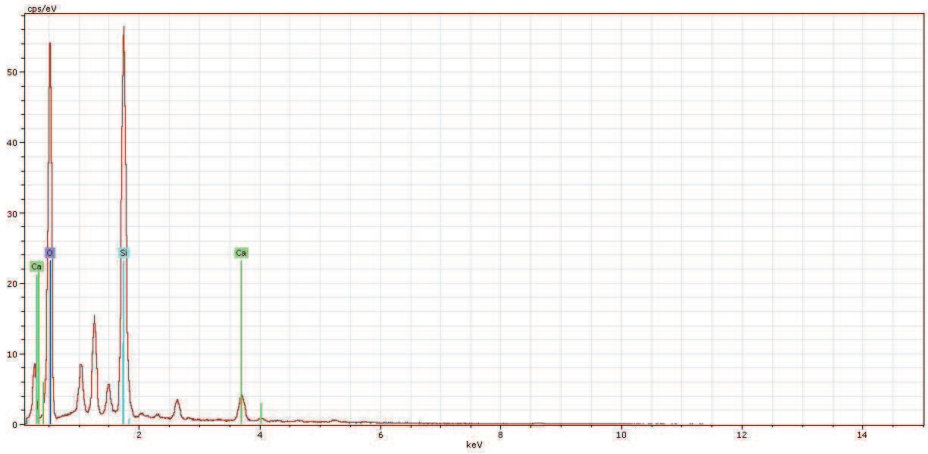
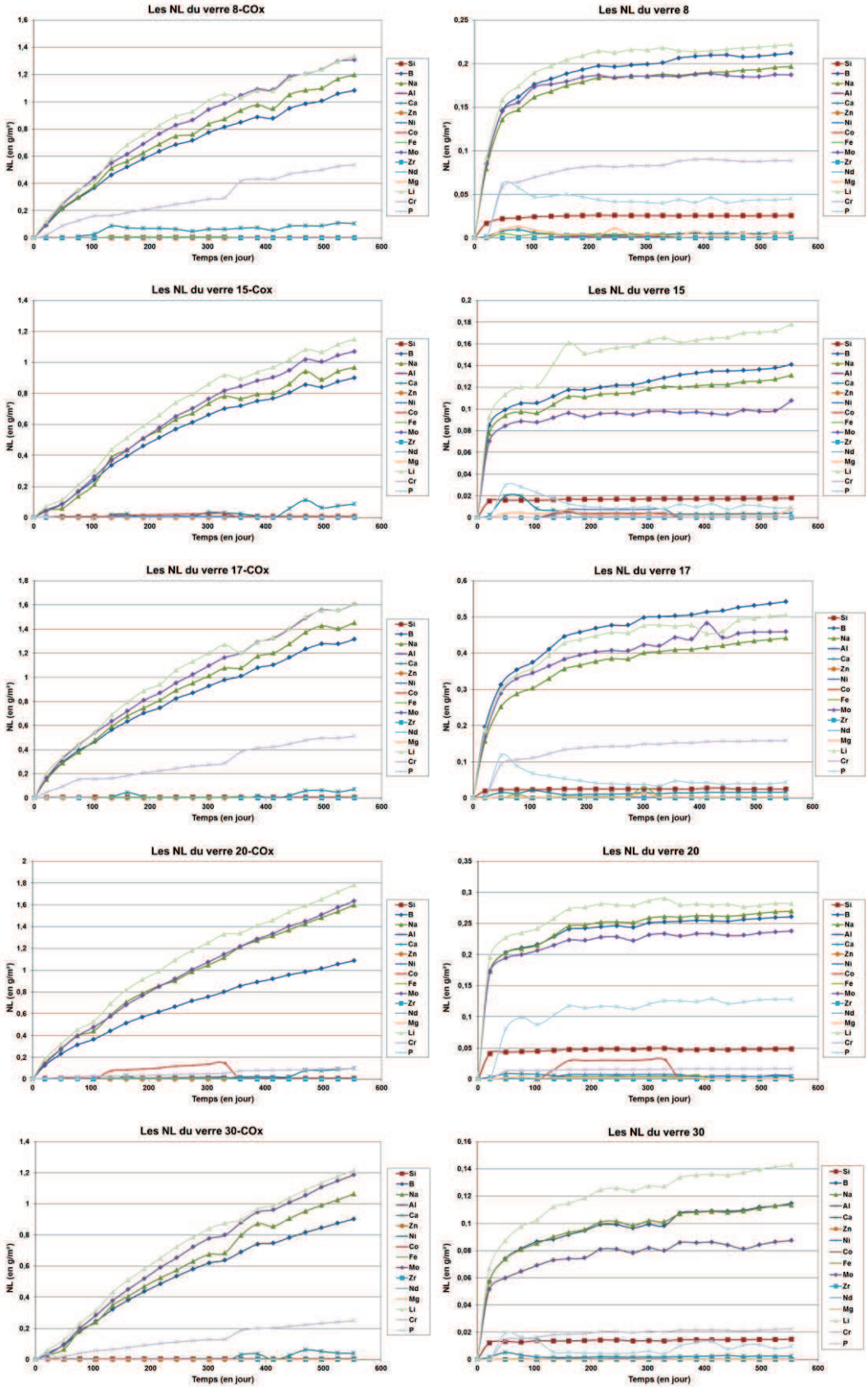


Image MEB de l'échantillon 20-COx présentant une phase sur un grain de verre



Spectre EDS pour un pointé sur la phase montrant la présence presque exclusive de Ca



Spectre EDS pour un pointé sur le verre à côté de la phase

Annexe 14 : Evolution des NL en fonction du temps pour les expériences en eau du COx et en eau pure