



HAL
open science

Altération aqueuse et hydratation en phase vapeur du verre SON68 à basse température (35-90°C)

Rachid Bouakkaz

► **To cite this version:**

Rachid Bouakkaz. Altération aqueuse et hydratation en phase vapeur du verre SON68 à basse température (35-90°C). Matériaux. Ecole des Mines de Nantes, 2014. Français. NNT : 2014EMNA0168 . tel-01127182

HAL Id: tel-01127182

<https://theses.hal.science/tel-01127182>

Submitted on 7 Mar 2015

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.

Thèse de Doctorat

Rachid BOUAKKAZ

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Nantes
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans*

École doctorale : ED3MPL

Discipline : Chimie des matériaux
Spécialité : Radiochimie
Unité de recherche : *SUBATECH, UMR 6457*

Soutenue le 24 Septembre 2014
Thèse N° : 2014EMNA0168

Altération aqueuse et hydratation en phase vapeur du verre SON68 à basse température (35-90°C)

JURY

Rapporteurs : **Gin Stéphane**, Directeur de recherche, CEA, Marcoule
Pierre Van Iseghem, Professeur, SCK-CEN, Belgique

Examineurs : **Martin Christelle**, Docteur-ingénieur, Andra
Stephan Schumacher, Responsable du service « colis et matériaux », Andra

Directeur de Thèse : **Abdessalam Abdelouas**, Professeur, Ecole des Mines de Nantes

Co-directeur de Thèse : **Bernd Grambow**, Professeur, Ecole des Mines de Nantes, Directeur du laboratoire Subatech

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer toute ma gratitude à mon directeur de thèse, Monsieur Abdesselam Abdelouas, de m'avoir donné l'opportunité de réaliser cette thèse, de m'avoir suivi, encouragé et soutenu tout au long de ce travail.

Je tiens également à remercier mon co-directeur de thèse, Monsieur Bernd Grambow, directeur du Laboratoire SUBATECH, de m'y avoir accueilli, et de son implication dans ce sujet.

Je tiens ensuite à remercier Stéphane Gin (CEA) et Pierre Van Iseghem (SCK·CEN) pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit et pour tout le soin qu'ils y ont consacré. Mes remerciements vont également à toutes les personnes de l'Andra, avec qui j'ai pu échanger au cours des différentes réunions. Merci à Stéphan Schumacher, Christelle Martin et Didier Crusset pour leurs questions et leurs discussions scientifiques, merci encore une fois à Stéphan et Christelle d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je remercie aussi Massoud Fattahi et Stéphan Schumacher d'avoir fait partie de mon comité de suivi de thèse, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce sujet et pour leurs conseils.

Je tiens aussi à exprimer toute ma reconnaissance aux personnes qui de par leurs contributions précieuses m'ont permis de réaliser ce travail : Yassine El Mendili pour les analyses Raman et l'interprétation des spectres. Karine David pour les analyses isotopiques du silicium, ça n'a pas toujours été facile mais on s'en est bien sorti. Solange Ribet pour la modélisation et les riches informations qu'elle a su m'apporter. Nicolas Stéphand de l'institut des matériaux Jean Rouxel pour les analyses au MEB. Je remercie aussi Katy Perigaud pour l'analyse par ICP-MS et Véronique Baty pour l'analyse par Chromatographie Ionique et ses discussions amicales.

Je remercie sincèrement les personnes qui m'ont aidé lors de la mise en place de mes expériences, et qui ont ainsi également contribué à la réussite de ce travail. Il s'agit de Céline Bailly et de Nicolas Bessaguet qui étaient toujours disponibles pour m'aider avec une grande gentillesse au montage de mes expériences. Je n'oublie pas les personnes du service mécanique (notamment Jean Michel Buhour, Thierry Milletto et Yann Bortoli) et du service informatique : Jérôme et Jean. Je remercie encore une fois Stéphane Gin pour la synthèse du verre SON68 sur lequel a porté mon travail ainsi que Pierre Frugier (CEA) pour son aide pour la modélisation et l'interprétation des données. Je remercie chaleureusement Tomo Suzuki pour ses conseils et ses discussions scientifiques.

Je tiens tout particulièrement à remercier mon ami Gökhan Karakurt avec qui j'ai commencé ma thèse et partagé des moments si merveilleux. Ta grande disponibilité me fait penser aux sapeurs pompiers et aux chauffeurs de taxi.

Un grand merci aussi à tous ceux, collègues, thésards... qui ont dû me supporter aux cours de ces années au laboratoire : Myriam, Anne, Abdelouahad, Julie, Johan, Guillaume, Gilles, Catherine, Olivier, Aurélien, Muriel, Ronald, Rabha, Zongyuan, Siva, Brice, Narash, Ameer et Hervé. Merci également aux anciens : Alicia, Delphine, Chaïbia, Ludivine, Rachid Essehli, Ali, Francis et Ibtihel.

Merci enfin à mes parents, à ma femme et à toute ma famille pour leur encouragement lors de ces années d'étude.

Résumé et mots-clés

Cette étude s'inscrit dans la problématique du stockage géologique profond des déchets radioactifs de haute activité et à vie longue, et plus particulièrement le verre nucléaire. Le travail est organisé autour de trois axes majeurs.

La première partie concerne l'altération du verre en phase aqueuse saturée en Si et à faibles températures. Dans ce cas, le verre SON68 est altéré en mode dynamique dans une eau représentative de l'eau porale du Callovo-Oxfordien (eau du COx) riche en silicium (42 mg/L) à 35, 50 et 90 °C. Le pH est fixé à 8 et un fort rapport surface du verre sur volume de la solution S/V est utilisé ($S/V = 14000 \text{ m}^{-1}$). Les résultats montrent que l'altération du verre semble être gouvernée par un mélange de processus de diffusion et de réaction de surface. La vitesse résiduelle mesurée à 90 °C est de l'ordre de $10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$. Elle est environ 2 et 1,5 ordres de grandeur supérieure à celles obtenues à 35 et 50 °C, respectivement. L'énergie d'activation (E_a) est de l'ordre de 70 kJ.mol^{-1} . Le traçage isotopique en ^{29}Si a mis en évidence deux mécanismes qui seraient à l'origine du développement de la couche d'altération : (1) dissolution/précipitation au contact de la solution externe, et (2) hydrolyse/condensation avec un équilibre thermodynamique plus local (eau de pore). Les silicates de Mg et la calcite précipitent à 35 et 50 °C, mais en plus la powellite et l'apatite ont été identifiées à 90 °C. Les résultats de la modélisation géochimique reproduisent les données expérimentales.

La deuxième partie concerne l'hydratation en phase vapeur du verre. Ainsi, le verre est hydraté à des températures allant de 35 à 125 °C et des valeurs d'humidité relative (HR) entre 92 et 99,9 %. L'hydratation du verre augmente avec la température et HR, l'énergie d'hydratation E_a est de l'ordre de $34,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Les épaisseurs des couches d'altération varient entre $0,3 \mu\text{m}$ à 35 °C et $5 \mu\text{m}$ à 125 °C. La couche d'altération est appauvrie en (B, Li et Na) et enrichie en (Si, Al, Fe, Ca, Zn et Ni). Les principales phases secondaires formées sont la calcite, la powellite, l'apatite et la tobermorite en plus d'un gel hydraté. Après 653 jours et à 90 °C la vitesse d'hydratation du verre en phase vapeur est environ 10 fois supérieure à la vitesse d'altération du verre en eau de COx saturée en Si.

La troisième partie est consacrée à l'étude de l'altération du verre en présence de matériaux d'environnement en champ proche (acier/produits de corrosion, argilite). Pour ce faire, nous avons utilisé du verre SON68 dopé en ^{29}Si . La présence d'acier augmente le pH et diminue la concentration en Si et en Mo sans modifier la vitesse globale de corrosion du verre. Le Si relâché par le verre et l'argilite est retenu sur les produits de corrosion d'acier, sa concentration en solution semble être contrôlée par la dissolution de l'argilite. La corrosion du verre en présence d'acier et d'argile à 90 °C conduit à la formation de magnétite, sidérite, ferrosilicates, silice pure, sulfures de fer (pyrite, troilite, pyrrhotite et mackinawite), calcite, apatite, powellite et silicates de Mg. Les résultats de modélisation sont en bon accord avec les données expérimentales.

Mots clés : verre nucléaire, SON68, corrosion, phases secondaires, hydratation, cellules de percolation, matériaux en champ proche, Spectroscopie Raman, isotopie (^{29}Si , D_2O^{18}), modélisation géochimique.

Résumé et mots-clés en anglais

The present study is being conducted within the framework of high-level radioactive waste geological disposal and more particularly the nuclear glass. The work is organized around three major axes.

The SON68 glass is initially altered in dynamic mode under silica rich CO_x water (42 mg/L) at pH8, high S/V ratio (14000 m⁻¹) and at 35, 50 and 90 °C. The results showed that the glass alteration seems to be governed by both diffusion and surface reaction process. The residual rate measured at 90 °C is around 10⁻⁴ g.m⁻².d⁻¹; it is about 2 and 1.5 orders of magnitude higher than that obtained at 35 and 50 °C, respectively. The activation energy (*E_a*) is about 70 kJ.mol⁻¹. The isotopic tracing with ²⁹Si highlighted that the dissolution/precipitation and hydrolysis/condensation mechanisms are responsible for the development of the alteration layer. Magnesium silicates and calcites precipitate at 35 and 50 °C, the same phases in addition to powellite and apatite precipitate at 90°C. The results predicted by the model reproduced well experimental data.

The glass is then hydrated with water vapour at temperatures ranging from 35 to 125 °C and relative humidity values (RH) between 92 and 99.9 %. The glass hydration increases with the temperature and RH, the hydration energy *E_a* is about 34,2 kJ.mol⁻¹. The alteration layers thicknesses vary between 0.3 μm at 35 °C and 5 μm at 125 °C. The alteration layer is depleted in (B, Li, Na) and enriched in (Si, Al, Fe, Zn and Ni). The secondary phases are calcite, powellite, apatite and tobermorite in addition to a hydration gel. The hydration rate at 90 °C upon 653 days is 10 times higher in vapour than in aqueous solution.

The effect of near field materials on the ²⁹Si doped SON68 glass alteration was studied. The presence of steel has led to the increase of the pH and decrease of the Si and Mo concentrations without changing the overall rate of glass corrosion. Silicon released by both glass and clay is retained on the steel corrosion products, its concentration in solution seems to be controlled by the clay dissolution. The glass corrosion in the presence of steel and clay at 90 °C leads to the formation of magnetite, siderite, iron silicates, pure silica, iron sulphur (pyrite, troilite, pyrrhotite and mackinawite), calcite, apatite, powellite and Mg silicates. The modelling results agree well with the experimental data.

Keywords: nuclear glass, SON68, corrosion, secondary phases, hydration, percolation cells, near field materials, Raman Spectroscopy, isotopy (²⁹Si, D₂O¹⁸), geochemical modelling.

Table des matières

Remerciements	1
Résumé et mots-clés	2
Résumé et mots-clés en anglais	3
Table des matières	4
Liste des Figures	7
Liste des tableaux	12
Introduction	13
Chapitre I : Etude bibliographique	18
I.1. Contexte	18
<i>I.1.1. Les déchets radioactifs : classification et origine</i>	18
<i>I.1.2. Le concept de stockage de l'Andra</i>	19
I.2. Le verre comme matrice de confinement de déchets radioactifs	21
<i>I.2.1. La structure des verres</i>	21
<i>I.2.2. Les conditions de vitrification</i>	23
<i>I.2.3. Le verre R7T7</i>	24
I.3. Comportement des verres et des minéraux silicatés en milieu aqueux	25
<i>I.3.1. Les mécanismes d'altération des verres en milieu aqueux</i>	25
I.3.1. 1. L'hydratation	26
I.3.1. 2. L'interdiffusion ou échange ionique	26
I.3.1. 3. L'hydrolyse	28
I.3.1. 4. La compétition entre l'hydrolyse et l'interdiffusion	28
<i>I.3.2. Les paramètres influençant la dissolution du verre</i>	30
I.3.2.1. Influence de la composition du verre	30
I.3.2.2. Influence de la température	32
I.3.2.3. Influence du pH	33
I.3.2.4. Influence de la composition de la solution	35
I.3.2.5. Influence du rapport S/V « surface du verre exposé sur le volume de solution altérante »	37
I.3.2.6. Influence du débit d'écoulement	37
<i>I.3.3. La cinétique d'altération du verre nucléaire</i>	38
I.3.3.1. La vitesse initiale de dissolution	39
I.3.3.2. La chute de vitesse	39
I.3.3.3. La vitesse résiduelle	40
I.3.3.4. La reprise d'altération	40
<i>I.3.4. La formation de produits d'altération</i>	41
I.3.4.1. Le verre hydraté	41
I.3.4.2. Le gel d'altération	41
I.3.4.3. Les phases secondaires	42
<i>I.3.5. L'influence de l'environnement sur l'altération du verre</i>	44
I.3.5.1. Effet du fer	44
I.3.5.2. Effet de l'argile	46
<i>I.3.6. La modélisation de la cinétique d'altération du verre</i>	47
I.3.6.1. Cinétiques liées à la théorie de l'état de transition	47

I.3.6.1.1. <i>Le modèle de Grambow (1985)</i>	49
I.3.6.1.2. <i>Le modèle de Bourcier et al. (1990)</i>	50
I.3.6.1.3. <i>Le modèle de Daux et al. (1997)</i>	50
I.3.6.2. Evolution des modèles : prise en compte de la diffusion.....	51
I.3.6.2.1. <i>Le modèle de Delage et al. (1992)</i>	51
I.3.6.2.3. <i>Le modèle GM2001 (Grambow et Müller, 2001)</i>	52
I.3.6.2.4. <i>Le modèle GRAAL (Frugier et al., 2008)</i>	54
I.4. Conclusion	57
Chapitre II : Mécanismes et cinétiques d'altération du verre SON68 en phase aqueuse	60
II.1. Introduction	60
II.2. Méthode expérimentale	60
II.2.1. <i>Préparation des poudres et des lames de verre</i>	60
II.2.2. <i>Préparation de solutions d'altération</i>	61
II.2.3. <i>Protocole expérimental</i>	62
II.2.4. <i>Méthodes d'analyse employées</i>	64
II.2.5. <i>Calcul des vitesses de dissolution normalisées en mode dynamique (Neeway, 2011)</i>	67
II.3. Résultats	69
II.3.1. <i>L'altération du verre SON68 non dopé dans de l'eau de COx non dopée en ²⁹Si</i> . 69	
II.3.1.1. Evolution du pH.....	69
II.3.1.2. Evolution des concentrations élémentaires.....	70
II.3.1.3. Evolution des pertes de masse normalisées.....	71
II.3.1.4. Comparaison avec les données de la littérature.....	74
II.3.1.5. Effet de la température sur l'altération du verre.....	75
II.3.1.6. Analyse de produits d'altération par MEB/EDX et spectroscopie Raman.....	78
II.3.2. <i>Traçage isotopique en ²⁹Si de l'altération du verre SON68 dans un milieu aqueux</i>	87
II.3.2.1. Cinétiques d'altération et évolution du pH.....	87
II.3.2.2. Analyses isotopiques et élémentaires de silicium.....	88
II.3.2.3. Evolution des pertes de masse normalisées.....	92
II.3.2.4. Analyse des produits d'altération par MEB/EDX et spectroscopie Raman	94
II.4. Modélisation	103
II.5. Conclusion	110
Chapitre III : Mécanismes et cinétiques d'altération du verre SON68 en phase vapeur	114
III.1. Introduction	114
III.2. Matériels et méthodes	115
III.3. Résultats	117
III.3.1. <i>Les cinétiques d'hydratation du verre</i>	117
III.3.1.1. Spectroscopie Infra rouge.....	117
III.3.1.2. Effet de la température sur l'hydratation du verre	119
III.3.1.3. Effet de l'humidité relative sur l'hydratation du verre.....	126
III.3.2. <i>Analyse du verre hydraté par MEB/EDX et spectroscopie Raman</i>	128
III.4. Traçage isotopique par l'eau deutérée de l'hydratation du verre SON68	132

III.4.1. Méthode expérimentale	133
III.4.2. Résultats	134
III.4.2.1. Effet de la température	134
III.4.2.2. Comparaison entre les expériences en présence de H ₂ O pure et de H ₂ O–D ₂ O ¹⁸ (20 %).....	135
III.4.2.3. Analyse du verre hydraté par MEB/EDX et spectroscopie Raman	136
III.4.2.4. Analyse des verres altérés par TOF-SIMS	138
III.5. Altération en solution de lames de verre hydratées	144
III.5.1. Méthode expérimentale	144
III.5.2. Résultats	144
III.5.2.1. Evolution du pH	144
III.5.2.2. Evolution des pertes de masse normalisées.....	145
III.5.2.3. Effet de la température d'hydratation sur l'altération du verre dans l'eau de CO _x à 50 °C	150
III.5.2.4. Effet de l'humidité relative sur l'altération du verre dans l'eau de CO _x à 50 °C	151
III.6. Conclusion	153
Chapitre IV : L'altération du verre SON68 dope en ²⁹Si en présence des matériaux en champ proche	158
IV.1. Introduction	158
IV.2. Méthode expérimentale	159
IV.3. Résultats et discussions	162
IV.3.1. Evolution du pH	162
IV.3.2. Evolution des concentrations des ions dans les lixiviats	163
IV.3.3. Evolution de la concentration de silicium et du rapport isotopique ²⁹Si/²⁸Si	165
IV.3.4. Evolution des concentrations des éléments traceurs de l'altération du verre	167
IV.3.5. Evolution des vitesses de dissolution normalisées	168
IV.3.5.1. Effet de la température et de l'acier sur l'altération du verre	171
IV.3.5.2. Comparaison avec les expériences réalisées en réacteur batch.....	171
IV.3.6. Démantèlement de cellules de percolation	173
IV.3.6.1. Analyse de différentes interfaces par MEB/EDX et spectroscopie Raman ...	174
IV.4. Modélisation	187
IV.5. Conclusion	193
Conclusions générales	196
Bibliographies	200
Annexes	216

Liste des Figures

Figure 1: Schéma d'un colis de stockage pour les déchets HA (Andra, 2009).	20
Figure 2: Concept de stockage en couches géologiques profondes des déchets HAVL (Andra, 2005).	20
Figure 3: Représentation plane d'un réseau (a) totalement polymérisé et (b) désordonné par introduction d'ions de sodium (Zarzycki, 1982), (c) réseau modifié par la présence des zones riches en modificateurs (atomes noirs) et en formateurs (zone hachurée) (Greaves, 1985).	22
Figure 4: Structure du verre R7T7 seule et avec l'incorporation d'un produit de fission PF (Données CEA).	24
Figure 5: Coefficient de diffusion de l'eau à 90 °C à travers des réseaux silicatés en fonction du rapport entre le diamètre des anneaux de silice et le diamètre cinétique d'une molécule d'eau (Bunker, 1994).	26
Figure 6: Ordres de grandeur du temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire et des épaisseurs de verre altéré en fonction du coefficient de diffusion et de la vitesse de dissolution (Frugier et al. (2008)).	29
Figure 7: Echange ionique sur différentes structures anioniques dans le verre en fonction du pH de la solution (Bunker, 1994).	31
Figure 8: Mécanisme d'hydrolyse de la silice (Bunker, 1994).	31
Figure 9: Courbes de vitesses initiales de dissolution du verre SON68 à 50 et 90 °C en fonction du pH (Advocat et al., 1991).	34
Figure 10: Evolution de log de la vitesse de dissolution du verre SON68 en fonction de q/S (débit d'écoulement/surface du solide). Les expériences ont été menées à 90 °C et pH 9, avec ou sans ajout de silice dans la solution d'entrée (Icenhower et Steefel, 2013).	38
Figure 11: Représentation schématique des différents régimes de vitesse d'altération du verre nucléaire en fonction du temps et les mécanismes associés (Van Iseghem et al., 2006).	39
Figure 12: Représentation schématique des différentes phases constituant le verre SON68 altéré en solution aqueuse.	43
Figure 13: Déroulement d'une réaction chimique élémentaire selon la théorie de l'état de transition.	48
Figure 14: Représentation schématique du modèle $r(t)$.	52
Figure 15: Représentation schématique du modèle GM2001 Grambow et Müller. (2001).	53
Figure 16: Schéma simplifié des principaux mécanismes d'altération du verre SON68 pris en compte dans le modèle GRAAL (Frugier et al., 2008).	55
Figure 17: Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail pour l'étude de l'altération du verre SON68 en milieu saturé à 35, 50 et 90 °C.	63
Figure 18: Evolution du pH dans les lixiviats en fonction du temps à 35, 50 et 90 °C. Les mesures de pH ont été réalisées à température ambiante.	69
Figure 19: Evolution des concentrations des éléments dans les solutions d'altération en fonction du temps à 35 °C (a), 50 °C (b) et 90 °C (c).	71
Figure 20: Evolution des vitesses de relâchement des éléments NLR ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$) en fonction du temps à 35 °C (a), 50 °C (b) et 90 °C (c-d).	73
Figure 21: Vitesses d'altération (NLR , $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$), calculées à partir des concentrations du bore, en fonction du temps à 90 °C et pH 8. Les résultats obtenus dans ce travail sont comparés à ceux obtenus par Neeway (2011) et Neeway et al. (2011) dans les mêmes conditions.	75
Figure 22: Vitesses de relâchement du B (a), Li (b), Cs (c) et Mo (d) ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$) en fonction du temps à 35, 50 et 90 °C.	76
Figure 23: Vitesses d'altération calculées à partir du relâchement des éléments après 482 jours d'altération en fonction de l'inverse de la température.	77
Figure 24: Vitesses de dissolution normalisées, calculées à partir du relâchement du bore après 3, 257 et 482 jours d'altération en fonction de l'inverse de la température.	78
Figure 25: Image MEB du verre SON68 altéré pendant 653 jours à 35, 50 et 90 °C.	79
Figure 26: Image MEB du verre altéré après 653 jours à 90 °C avec le spectre EDX correspondant, indiquant la précipitation de silicates de magnésium.	80
Figure 27: Evolution des concentrations de Si et de Mg en fonction du temps à 35 °C (a), 50 °C (b) et 90 °C (c). Les erreurs de mesure sont de l'ordre de 10 %.	81

Figure 28: Variation de la concentration de Si dans les solutions de sortie en fonction du temps à 35, 50 et 90 °C.....	82
Figure 29: Image MEB du verre SON68 altéré pendant 653 jours à 90 °C avec le spectre EDX correspondant, suggérant la présence de (a) mélange de molybdate de baryum et de calcium (Ba,CaMoO ₄) et (b) molybdate de calcium pur (CaMoO ₄).....	83
Figure 30: Spectre micro-Raman de la powellite sur la surface du verre altéré à 90 °C pendant 653 jours.....	84
Figure 31: Les différents modes de vibration d'un tétraèdre [MoO ₄] selon Poilblanc et Crasnier. (2006).	85
Figure 32: Image MEB du verre altéré après 653 jours à 90 °C avec le spectre EDX correspondant, suggérant la présence de (a) apatite et (b) calcite.....	86
Figure 33: Spectre micro-Raman de l'apatite et de calcite à la surface du verre altéré à 90 °C pendant 653 jours.....	87
Figure 34: Evolution de la concentration du Mg en fonction du temps pour l'ensemble des expériences réalisées à 90 °C, pH 8 et [Si] _{init} = 42 mg/L.....	88
Figure 35: Evolution du rapport isotopique ²⁹ Si/ ²⁸ Si en solution en fonction du temps à 90 °C dans l'expérience de lixiviation du verre SON68 dopé en ²⁹ Si à pH 8 dans l'eau de COx [Si] _{init} = 42 mg/L. La ligne rouge horizontale indique le rapport isotopique de la solution d'entrée (0,0508).....	89
Figure 36: Evolution de la concentration de Si en fonction du temps à 90 °C pour les expérience de lixiviation du verre SON68 dopé et non dopé en ²⁹ Si dans l'eau de COx non dopée en ²⁹ Si, pH 8, [Si] _{init} = 42 mg/L.....	90
Figure 37: Facteurs d'enrichissement $F(^{28}\text{Si})$ et $F(^{29}\text{Si})$ des isotopes ²⁸ Si et ²⁹ Si dans les lixiviats en fonction du temps. Les courbes mettent en évidence un flux sortant de Si du verre vers la solution, et un flux entrant de Si de la solution dans le verre.	92
Figure 38: Vitesses de relâchement des éléments (g.m ⁻² .j ⁻¹) en fonction du temps à 90 °C dans l'expérience de lixiviation du verre SON68 dopé en ²⁹ Si dans l'eau de COx non dopée [Si] _{init} = 42 mg/L et pH 8.	93
Figure 39: Vitesses de relâchement des éléments (g.m ⁻² .j ⁻¹) en fonction du temps à 90 °C dans l'expérience de lixiviation du verre SON68 non dopé dans l'eau de COx dopée en ²⁹ Si [Si] _{init} = 42 mg/L et pH 8.	93
Figure 40: Vitesses de relâchement du bore (g.m ⁻² .j ⁻¹) en fonction du temps pour les différentes expériences de lixiviation du verre à 90 °C, pH 8 et [Si] _{init} = 42 mg/L.....	94
Figure 41: Image MEB et cartographie élémentaire par EDX d'un profil de lame de verre SON69 dopé en ²⁹ Si altérée dans l'eau de COx naturelle à 90 °C après 485 jours.....	97
Figure 42: Profils TOF-SIMS du rapport isotopique ²⁸ Si/ ²⁹ Si et du bore pour une lame de verre SON68 dopé en ²⁹ Si altérée après 485 jours dans l'eau de COx non dopée.	100
Figure 43: Profils TOF-SIMS du rapport isotopique ²⁹ Si/ ²⁸ Si et du bore pour une lame de verre SON68 non dopé altérée après 456 jours dans l'eau de COx dopée en ²⁹ Si.	100
Figure 44: Profils TOF-SIMS du B, Cs, Mo, Na, Li pour une lame de verre SON68 dopé en ²⁹ Si altérée après 485 jours dans l'eau de COx non dopée.....	102
Figure 45: Profils TOF-SIMS du Fe, Al et Zr pour une lame de verre SON68 dopé en ²⁹ Si altérée après 485 jours dans l'eau de COx non dopée.....	102
Figure 46: Profils TOF-SIMS du Ca et Mg pour une lame de verre SON68 dopé en ²⁹ Si altérée après 485 jours dans l'eau de COx non dopée.....	103
Figure 47: Comparaison entre les données expérimentales de l'altération du verre SON68 à 35 °C ([Si] _{init} = 42 mg/L et pH 8) et celles obtenues par modélisation à l'aide des paramètres présentés dans le tableau 10. (a) concentration du B et Li, (b) concentration du Cs et Mo, (c) concentration du Si, (d) NL (g.m ⁻²) et (e) NLR (g.m ⁻² .j ⁻¹).	106
Figure 48: Comparaison entre les données expérimentales de l'altération du verre SON68 à 50 °C ([Si] _{init} = 42 mg/L et pH 8) et celles obtenues par modélisation à l'aide des paramètres présentés dans le tableau 10. (a) concentration du B et Li, (b) concentration du Cs et Mo, (c) concentration du Si, (d) NL (g.m ⁻²) et (e) NLR (g.m ⁻² .j ⁻¹).	108
Figure 49: Comparaison entre les données expérimentales de l'altération du verre SON68 à 90 °C ([Si] _{init} = 42 mg/L et pH 8) et celles obtenues par modélisation à l'aide des paramètres présentés dans	

le tableau 10. (a) concentration du B et Li, (b) concentration du Cs et Mo, (c) concentration du Si, (d) NL (g.m^{-2}) et (e) NLR ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$).	109
Figure 50: Coupe transversale du dispositif expérimental utilisé pour l'hydratation du verre SON68.	116
Figure 51: Spectres FTIR du verre SON68 hydraté à 90 °C et une humidité relative de 95 % en fonction du temps.	117
Figure 52: Exemple de déconvolution d'un spectre FTIR obtenu sur le verre SON68 hydraté pendant 100 jours à 90 °C et 95 % HR.	118
Figure 53: Evolution de l'absorbance du pic à 3590 cm^{-1} (Si-OH) en fonction du temps et de la température pour une humidité relative constante de 92 % (a), 95 % (b) et 98 % (c). Les valeurs de l'absorbance ont été normalisées en utilisant l'absorbance de Si-OH au temps zéro.	120
Figure 54: Evolution en fonction du temps de l'épaisseur altérée pour chaque lame de verre.	122
Figure 55: Evolution des vitesses d'hydratation VH en ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) en fonction du temps pour différentes températures et différentes valeurs d'humidité relative.	123
Figure 56: Evolution de la vitesse de dissolution du verre SRL 165 altéré en mode dynamique en fonction du pH à 25, 50 et 70 °C. La composition du verre SRL est : $\text{SiO}_2 = 55,7$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 11,7$; $\text{B}_2\text{O}_3 = 8,4$; $\text{Na}_2\text{O} = 18,2$; $\text{CaO} = 6,0$ wt % (Bates et al., 1994).	124
Figure 57: Vitesses d'hydratation du verre SON68 en fonction de l'inverse de la température. Les vitesses sont calculées à partir des épaisseurs de couches d'altération observées par MEB après 515 jours d'hydratation à 35, 90 et 125 °C pour une humidité relative de 95 %.	125
Figure 58: Une courbe d'Arrhenius de l'hydratation des échantillons de verre à différentes températures pour HR 92%, mesurées par MEB et FTIR pour l'épaisseur de la couche altérée. La Figure est extraite du travail de Neeway (2011).	126
Figure 59: Evolution de l'absorbance du pic à 3590 cm^{-1} (Si-OH) en fonction du temps et de l'humidité relative à 90 °C. Les valeurs de l'absorbance ont été normalisées en utilisant l'absorbance de Si-OH au temps zéro.	127
Figure 60: Evolution de la masse d'eau retenue sur la surface des lames de verre ($\text{mg H}_2\text{O}/\text{cm}^2$ verre) en fonction de l'humidité relative pour différents intervalles de temps.	127
Figure 61: Image MEB/EDX du verre hydraté à : (a) 35 °C et 95 % HR après 654 jours ; (b) 50 °C et 98 % HR après 490 jours ; (c) 90 °C et 95 % HR après 652 jours.	128
Figure 62: Image MEB du verre hydraté après 593 jours à 125 °C et une humidité relative de 95 % avec le spectre EDX correspondant.	129
Figure 63: Spectre micro-Raman de la tobermorite à la surface du verre hydraté après 593 jours à 125 °C et RH 95 % (a) ; de la powellite à la surface du verre hydraté après 652 jours à 90 °C et RH 95 % (b) ; de la calcite à la surface du verre hydraté après 654 jours à 35 °C et RH 95 % (c).	131
Figure 64: Image MEB de poudre de verre hydratée après 593 jours à 125 °C et une humidité relative de 95 % avec le spectre EDX correspondant, suggérant la présence de la tobermorite.	132
Figure 65: Evolution en fonction du temps de l'absorbance du pic à 3590 cm^{-1} (SiOH) du verre SON68 hydraté à 90 °C et 120 °C pour une humidité relative de 95 % et en présence d'une solution saline contenant D_2O^{18} (20 %).	135
Figure 66: Evolution en fonction du temps de l'absorbance du pic à 3590 cm^{-1} (SiOH) du verre SON68 Hydraté à 90 °C (a) et 125 °C (b) pour une humidité relative de 95 % d'une part en phase vapeur d'eau pure et d'autre part en présence de D_2O^{18} (20 %).	136
Figure 67: Profil d'altération d'une lame de verre SON68 hydratée à 125 °C pour une humidité relative de 95 % après 593 jours et en présence d'une solution saline contenant D_2O^{18} (20 %).	137
Figure 68: Profils TOF-SIMS du rapport isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ pour une lame de verre SON68 hydratée à 125 °C pour une HR 95 % d'une part en phase vapeur d'eau (Lame 17, après 322 jours) et d'autre part en présence de D_2O^{18} (20 %) (Lame 11, après 593 jours). Le carré à l'origine présente la valeur de rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ (0,23) de la solution d'hydratation contenant D_2O^{18} (20 %).	140
Figure 69: Profils TOF-SIMS du rapport isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ et du bore pour une lame de verre SON68 hydraté après 593 jours à 125 °C pour RH 95 % en présence de D_2O^{18} (20 %).	141
Figure 70: Profils TOF-SIMS de B, Mo, Na et Li (a) ; H et D (b) ; Si, Al, Fe et Ca (c) ; et Zn, Ni et Zr (d) pour une lame de verre SON68 hydraté à 125 °C pour RH 95 % en présence de D_2O^{18} (20 %) pendant 593 jours.	143

Figure 71: Profils TOF-SIMS du B et H pour une lame de verre SON68 hydraté à 125 °C pour RH 95 % après 322 jours en présence de vapeur d'eau (lame 17).....	143
Figure 72: Evolution en fonction du temps de pH de solutions contenant les lames de verre hydratées sous diverses conditions. Le carré à l'origine présente la valeur du pH initial de la solution de lixiviation (eau de COx à 50 °C).....	145
Figure 73: Evolution en fonction du temps des pertes de masse normalisées du bore pour l'ensemble des lames de verre SON68 hydratées sous diverses conditions, et puis lixiviées dans l'eau de COx pendant 78 jours à 50 °C.	147
Figure 74: Evolution en fonction du temps des pertes de masse normalisées du Li pour l'ensemble des lames de verre SON68 hydratées sous diverses conditions, et puis lixiviées dans l'eau de COx pendant 78 jours à 50 °C.	147
Figure 75: Evolution en fonction du temps des pertes de masse normalisées du Cs pour l'ensemble des lames de verre SON68 hydratées sous diverses conditions, et puis lixiviées dans l'eau de COx pendant 78 jours à 50 °C.	148
Figure 76: Evolution en fonction du temps des pertes de masse normalisées du Mo pour l'ensemble des lames de verre SON68 hydratées sous diverses conditions, et puis lixiviées dans l'eau de COx pendant 78 jours à 50 °C.	149
Figure 77: Evolution des pertes de masse normalisées des éléments en fonction du temps et de la température pour une lame de verre SON68 hydratée à 95 % d'humidité relative et puis lixiviée dans l'eau de COx pendant 78 jours à 50 °C.	151
Figure 78: Evolution des pertes de masse normalisées des éléments en fonction du temps et de l'humidité relative pour une lame de verre SON68 hydratée à 90 °C et puis lixiviée dans l'eau de COx pendant 78 jours à 50 °C.	152
Figure 79: Evolution en fonction du temps des pertes de masse normalisées du bore pour un verre SON68 hydratée à 95 % RH sous 90 °C (a) et 125 °C (b) d'une part en phase vapeur d'eau et d'autre part en présence de D ₂ O ¹⁸ (20 %), et puis lixiviée dans l'eau de COx pendant 78 jours à 50 °C.	153
Figure 80: Représentation schématique de l'expérience de percolation pour étudier le système (V-F-A-90 °C). Pour le système (V-A) la même organisation est utilisée sans ajout de fer.	160
Figure 81: Evolution en fonction du temps de pH des solutions de sortie pour les différentes cellules de percolation (mesures effectuées à 25 °C).	162
Figure 82: (a,b,c,d,e) : Evolution en fonction du temps des concentrations en (mg/L) de Na ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , K ⁺ et SO ₄ ²⁻ dans les lixiviats pour les différentes cellules de percolation. Les lignes horizontales présentent les concentrations de l'élément dans les solutions d'entrée (bleu 50 °C, rouge 90 °C)....	165
Figure 83: Evolution en fonction du temps de la concentration de silicium dans les solutions de sortie pour les différentes cellules de percolation. Les lignes horizontales présentent les concentrations de silicium dans les solutions d'entrée (bleu 50 °C, rouge 90 °C).....	166
Figure 84: Evolution en fonction du temps du rapport isotopique ²⁹ Si/ ²⁸ Si dans les solutions de sortie pour les différentes cellules de percolation.	167
Figure 85: Evolution des concentrations des éléments dans les solutions de sortie en fonction du temps pour les différentes cellules de percolation.	168
Figure 86: Evolution de la vitesse de relâchement du bore en fonction du temps et du volume de la solution altérante pour l'expérience (V-A-90 °C).	169
Figure 87: Evolution des vitesses de relâchement du B, Li et Mo par le verre <i>NLR</i> (g.m ⁻² .j ⁻¹) en fonction du temps pour les différentes cellules de percolation.	170
Figure 88 : Vitesses de relâchement du B, <i>NLR</i> (g.m ⁻² .j ⁻¹) en fonction du temps pour les différentes cellules de percolation.	171
Figure 89 : Vitesses de relâchement du bore (g.m ⁻² .j ⁻¹) en fonction du temps mesurées dans : (a) les expériences de percolation (V-A-90 °C et V-F-A-90 °C) comparées aux expériences de lixiviation du verre en réacteur batch à 90 °C, (b) mesurée dans l'expérience de percolation (V-A-50 °C) comparée à celle obtenue en réacteur batch à 50 °C.	173
Figure 90: Schéma du protocole de démantèlement de la cellule de percolation (V-F-A-90 °C) après 583 jours d'altération montrant : (a) une pastilleuse, (b) les deux carottes et le centre, et (c) le centre verre/acier.....	173

Figure 91: Image MEB de la surface d'une lame de verre en contact avec l'acier coté entrée de la solution d'altération pour l'expérience (V-F-A-90 °C) après 583 jours (a). Le spectre EDX correspondant (b) et le spectre Raman (c) indiquent la précipitation de la sidérite FeCO_3	175
Figure 92: Image MEB/EDX et spectres Raman d'un grain de verre en contact avec la poudre d'acier coté sortie de la solution d'altération pour l'expérience (V-F-A-90 °C) après 583 jours, montrant la précipitation de la powellite (a) et la magnétite (b).....	176
Figure 93: Images MEB/EDX et spectres Raman de la surface d'une lame de verre en contact avec l'acier coté entrée de la solution d'altération pour l'expérience (V-F-A-90 °C) après 583 jours, montrant la précipitation de la silice amorphe, de silicates de Mg, de ferrosilicates et de l'apatite....	178
Figure 94: Image MEB de la surface d'un grain situé à l'intérieur de la poudre pour l'expérience (V-F-A-90 °C) après 583 jours (a). Le spectre EDX correspondant (b) et le spectre Raman (c) indiquent la précipitation de silicates de magnésium.	179
Figure 95: Spectre Raman référence du verre SON68.	180
Figure 96: Spectre Raman du gel formé sur le verre avec les proportions des Qn.....	181
Figure 97: Image MEB de la surface d'un grain de verre en contact avec la poudre d'acier coté entrée de la solution d'altération pour l'expérience (V-F-A-90 °C) après 583 jours (a). En plus de la silice amorphe et de la powellite, le spectre EDX correspondant (b) et le spectre Raman (c) indiquent la précipitation de la pyrite FeS_2	182
Figure 98: Spectre Raman de (troïlite + pyrrhotite) identifiées à la surface d'une lame de verre en contact avec l'acier côté entrée de la solution d'altération pour l'expérience (V-F-A-90 °C) après 583 jours (a). Spectre Mössbauer obtenu par El Mendili et al. (2014, b) sur un échantillon de pyrite réduite à 90 °C (b).	184
Figure 99: Spectre Raman de la mackinawite identifiée à l'interface verre/fer côté entrée de la solution d'altération pour l'expérience (V-F-A-90 °C) après 583 jours (a). Les modes Raman assignés pour la mackinawite (fer : vert et soufre : jaune) (El Mendili et al. 2014c) (b).....	185
Figure 100: Spectres Raman de MgSO_4 (a) et CaSO_4 (b) identifiées à l'interface verre/fer coté entrée de la solution d'altération pour l'expérience (V-F-A-90 °C) après 583 jours.....	186
Figure 101: Comparaison entre les données expérimentales de l'altération du verre SON68 dans un système (V-F-A-90 °C) et celles obtenues par modélisation à l'aide des paramètres présentés dans le tableau 21.	193

Liste des tableaux

Tableau 1: Les différentes catégories des déchets nucléaires et leurs origines (www.andra.fr).	18
Tableau 2: Classification des oxydes selon Zachariassen (1932).	21
Tableau 3: Composition chimique en pourcentage massique du verre SON68. Le pourcentage molaire est indiqué pour les principaux oxydes utilisés dans la modélisation (Neeway et al., 2011).	25
Tableau 4: Energies d'activation déterminées expérimentalement pour différents verres silicatés.	33
Tableau 5: Valeurs de pH et de vitesses finales calculées après 364 jours de dissolution du verre R7T7 à 90 °C pour différents rapports S/V (données extraites de Vernaz et Dussossoy. (1991)).	37
Tableau 6: Composition de l'eau porale synthétique du Callovo-Oxfordien à différentes températures et réactifs utilisés dans sa préparation.	62
Tableau 7: Les paramètres utilisés pour les différentes expériences de lixiviation réalisées dans ce travail. Chaque expérience est répétée 3 fois. Le débit, la masse du verre, la surface, le volume et S/V changent très légèrement d'un système à l'autre.	63
Tableau 8: Les pertes de masse normalisées des éléments NLR ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$) mesurées après 653 jours pour les différentes expériences.	74
Tableau 9: Energies d'activation apparentes ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) calculées après 3 et 482 jours d'altération basées sur les vitesses de relâchement de B, Li, Cs et Mo pour des températures qui varient entre 35 et 90 °C.	78
Tableau 10: Les paramètres utilisés pour la modélisation de l'altération du verre SON68 à 35, 50 et 90 °C.	104
Tableau 11: Récapitulatif de chaque expérience avec les conditions opératoires. Les lames de verre dans les expériences 10 et 11 sont hydratées en présence de D_2O^{18} (20 %) (paragraphe III.4). Dans les expériences 16 et 17, la poudre de verre n'a pas été ajoutée pour pouvoir faire une comparaison avec les expériences d'hydratation en présence de D_2O^{18}	116
Tableau 12: Vitesses initiales moyennes d'hydratation du verre mesurées par FTIR dans les expériences d'hydratation du verre à différentes températures et différentes valeurs d'HR.	124
Tableau 13: Comparaison entre les épaisseurs d'hydratation mesurées par les différentes méthodes (FTIR, MEB et SIMS) avec une liste des phases secondaires identifiées à la surface de chaque lame de verre : C (calcite) ; P (powellite) ; A (apatite) et T (tobermorite).	138
Tableau 14: Récapitulatif des différentes expériences d'hydratation du verre SON68 avec : les épaisseurs d'hydratation mesurées par la méthode FTIR ; $NL B$ ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) obtenues après la remise en solution de lames de verre hydratées pendant 78 jours à 50 °C ; les épaisseurs de lixiviation ($\text{Epaiss}_{\text{lixiv}}$) ; les épaisseurs d'hydratation ($\text{Epaiss}_{\text{hydr}}$) et les rapports ($\text{Epaiss}_{\text{lixiv}}/\text{Epaiss}_{\text{hydr}}$).	150
Tableau 15: Composition en pourcentage massique de l'acier P235GH, envisagé pour la fabrication des surconteneurs.	161
Tableau 16: Récapitulatif des expériences de percolation réalisées dans ce travail.	161
Tableau 17: Composition de référence à 25 °C des eaux porales du Callovo-Oxfordien. Le pH final est environ 7,11 (Gaucher et al., 2007).	161
Tableau 18: Les vitesses de relâchement des éléments ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$) pour les différentes cellules de percolation.	170
Tableau 19: Affinement des modes de vibration Raman du verre SON68.	181
Tableau 20 : Les différentes phases observées aux différents endroits pour l'expérience de percolation (V-F-A-90 °C) après 583 jours d'altération.	186
Tableau 21 : Les paramètres utilisés pour la modélisation de l'altération du verre en présence d'acier et d'argile à 90 °C, cellule de percolation (V-F-A-90 °C).	191

Introduction

A la suite des deux chocs pétroliers des années 70, la France a choisi de devenir énergétiquement indépendante en produisant la majorité de son électricité par la voie nucléaire. Aujourd'hui, la France possède un parc nucléaire constitué de 58 réacteurs assurant 78 % de la production totale française d'électricité. Contrairement aux centrales électriques qui consomment de l'énergie fossile, les centrales nucléaires n'émettent pas de gaz à effet de serre comme le dioxyde de carbone, ni d'autres produits polluants tels que l'oxyde d'azote et le dioxyde de soufre. Toutefois, la production de l'énergie à partir de la fission nucléaire génère de nombreux déchets. Ces déchets sont classés selon leur niveau de radioactivité (très faible, faible, moyenne et haute) et la période de décroissance radioactive des radionucléides qu'ils contiennent. Les déchets de haute activité à vie longue (HAVL) contenant les actinides mineurs et les produits de fission issus du traitement des combustibles usés sont ceux qui contiennent l'essentiel de la radioactivité. Leur dangerosité exige une gestion qui se donne pour objectif de garantir la sécurité des populations et de minimiser l'impact sur l'environnement.

Dans ce contexte, la loi bataille du 30 décembre 1991 avait fixé trois axes de recherche : la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue, l'entreposage de longue durée en surface et enfin le stockage avec une possibilité de réversibilité sur la première centaine d'années de stockage dans des formations géologiques profondes. Après quinze ans de recherche, l'Andra (Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs) a démontré en 2005 la faisabilité d'un concept de stockage en formation géologique argileuse. La loi du 28 juin 2006 fixe un programme de recherches complémentaires ainsi que les différentes étapes pour la mise en œuvre d'un stockage en 2025. La couche argileuse du Callovo-Oxfordien située dans les départements de la Meuse et de la Haute-Marne présente les propriétés attendues pour la conception d'un tel stockage.

Actuellement, les déchets HAVL sont conditionnés sur le site de la Hague par vitrification dans une matrice vitreuse borosilicatée. Cette technique élaborée par le commissariat à l'énergie atomique (CEA) présente l'avantage d'assurer un meilleur confinement de l'activité, de réduire le volume des déchets d'un facteur 5 à 7 et de faciliter le stockage tout en ayant une bonne durabilité chimique. Le verre résultant, appelé R7T7 et coulé dans un conteneur en acier inoxydable est prévu d'être placé dans un surconteneur en acier non allié avant sa mise en stockage : le tout constitue le colis de verre HAVL. Ce conditionnement doit retarder

l'arrivée de l'eau au contact des déchets, et le relâchement des radionucléides au sein de la roche hôte principalement composée d'argile, dont les propriétés de transport (perméabilité, diffusion, rétention) contribuent également à limiter la migration des radionucléides.

L'étude du comportement à long terme des verres en conditions de stockage, au contact des matériaux d'environnement et au contact de l'eau porale de la roche hôte reste essentielle afin de comprendre clairement les mécanismes à l'origine de la dissolution des déchets vitrifiés, le devenir des radionucléides, et d'établir les bases solides d'une modélisation.

De nombreuses études ont été consacrées à la lixiviation des verres borosilicatés. Etant donné la difficulté de travailler sur le verre actif R7T7 dont la manipulation nécessite des dispositifs spécifiques (enceinte protégée, boîte à gants, etc.), la plupart de ces études ont été menées sur le verre SON68 simulant inactif du verre R7T7. Dans ce verre inactif, tous les produits de fission et les actinides sont remplacés par leurs équivalents stables. La première approche a consisté à mener des expériences de lixiviation au laboratoire. Ces expériences permettent de déterminer les mécanismes d'altération du verre à court terme et d'évaluer les effets de différents paramètres tels que le pH, la température ou la composition du verre sur l'altération. A la base de cette approche, les scientifiques établissent des modèles pour prédire l'altération du verre à long terme. Enfin, pour valider ces modèles, l'analogie des verres nucléaires avec les verres naturels ou archéologiques a été proposée (Ewing, 1979 ; Byers et al., 1985 ; Lutze et al., 1985).

Pour autant, la compréhension des mécanismes d'altération du verre, et plus précisément l'influence des matériaux d'environnement sur la cinétique d'altération des verres demeure insuffisante. En effet, dans le concept de stockage développé par l'Andra, le verre serait en contact avec l'acier des conteneurs et leurs produits de corrosion ; ces derniers étant eux-mêmes en contact avec l'argilite. Le verre pourrait donc interagir avec les matériaux du champ proche. C'est dans ce contexte que l'Andra a mis en place un groupement de laboratoires sur la thématique verre-fer-argile. L'objectif est de rassembler les spécialistes de chacun de trois types de matériaux afin de mieux comprendre l'évolution physico-chimique des alvéoles de stockage et notamment les interactions entre les différents matériaux.

S'inscrivant dans cette thématique, le travail de cette thèse s'organise autour de trois axes majeurs. La première section concerne l'altération du verre SON68 en phase aqueuse. Les expériences menées en mode dynamique consistent à déterminer les cinétiques et les

mécanismes chimiques à l'origine de la lixiviation du verre, et à montrer l'effet de la température sur la vitesse résiduelle d'altération. Nos expériences seront ensuite modélisées. Pour identifier les différentes phases précipitées à la surface du verre altéré, ce dernier sera analysé par la Microscopie Electronique à Balayage associée à la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (MEB/EDX) et la spectroscopie micro-Raman. Afin de tenter de préciser les mécanismes à l'origine de la chute de vitesse et de la formation de la pellicule d'altération, deux tests supplémentaires ont été réalisés en effectuant un traçage isotopique par le ^{29}Si . Le premier test consiste à altérer le verre SON68 dopé en ^{29}Si ($^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si} = 0,16$) dans une solution non dopée, et dans le deuxième test le verre non dopé est altéré dans une solution dopée en ^{29}Si sous les mêmes conditions à 90 °C. Ces deux combinaisons devraient nous permettre de suivre les échanges réels entre le verre et la solution altérante. Les analyses isotopiques seront assurées par ICP-MS-HR (Inductively-Coupled Plasma-Mass Spectroscopy High Resolution) et TOF-SIMS (Time Of Flight-Secondary Ion Mass Spectroscopy) pour respectivement les solutions et les solides.

La deuxième partie de cette thèse sera consacrée à l'altération du verre SON68 en présence de vapeur d'eau. En effet, la production massive d'hydrogène suite à la corrosion en conditions anoxiques des éléments métalliques (chemisage, surconteneur) va probablement empêcher un remplissage rapide du conteneur avec l'eau de site. Des conditions de non-saturation peuvent donc persister pendant une période de l'ordre de quelques milliers d'années. Dans ces conditions, il est fort probable que la corrosion du verre débutera en partie en présence de vapeur d'eau. Afin de comprendre le comportement du verre et de déterminer ses cinétiques d'altération en régime insaturé, des expériences d'hydratation du verre seront réalisées à des températures allant de 35 à 125 °C et sous différentes valeurs d'humidité relative. Une étude supplémentaire sera effectuée à 90 et 125 °C en présence d'une vapeur de D_2O^{18} dans le but de mieux comprendre les échanges entre le verre et la solution, et de suivre la pénétration de l'eau dans le verre.

La dernière partie s'intéresse à l'altération du verre SON68 dopé en ^{29}Si en présence des matériaux en champ proche tels que l'acier non allié et la roche argileuse du Callovo-Oxfordien. La présence de ces matériaux peut modifier le pH de la solution et retarder l'atteinte de la saturation en silice en raison de sa sorption sur les produits de corrosion du conteneur ; ce phénomène peut alors entretenir l'altération du verre et contribuer à maintenir des vitesses d'altération élevées. Le choix du verre dopé permet de tracer le silicium dans les

produits d'altération et dans l'argilite. Le solide sera analysé par diverses techniques (ICP-MS-HR et ablation laser, MEB/EDX et μ -Raman) afin d'identifier les différentes phases. Enfin, les données expérimentales seront ensuite modélisées.

Chapitre I :

Etude bibliographique

Chapitre I : Etude bibliographique

Ce premier chapitre présente le contexte général de cette thèse. A l'issue du traitement du combustible nucléaire, les déchets de haute activité à vie longue HA sont vitrifiés pour les stabiliser chimiquement, réduire leur volume et permet un entreposage à longue durée en attendant un stockage géologique. Pour les confiner en formation géologique, l'Andra propose un concept de stockage en milieu argileux (couche géologique du Callovo-Oxfordien). Le deuxième volet de ce chapitre dresse une bibliographie sur le comportement à long terme des verres nucléaires, à savoir leurs mécanismes et cinétiques d'altération en milieu aqueux à court terme (étude en laboratoire), ainsi qu'une prévision de leur comportement à long terme (grâce aux différents modèles permettant de valider les résultats expérimentaux). On s'est particulièrement intéressé au verre R7T7 utilisé en France pour conditionner les déchets HAVL.

I.1. Contexte

I.1.1. Les déchets radioactifs : classification et origine

Selon l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA), un déchet radioactif ultime est défini comme une matière pour laquelle aucune utilisation ultérieure n'est prévue, et dont le niveau de radioactivité ne permet pas la décharge sans contrôle dans l'environnement. Ces déchets sont classés selon leur niveau de radioactivité (très faiblement, faiblement, moyennement ou hautement radioactifs) et leur durée de vie (courte s'ils perdent plus de la moitié de leur radioactivité en moins de trente ans ou longue dans le cas contraire). Les différentes catégories des déchets nucléaires ainsi que leurs origines sont classées dans le Tableau 1.

Catégories	Origines
(TFA) Très Faible Activité	Laboratoires, médecine nucléaire, démantèlement des centrales, matériaux naturellement radioactifs
(FAVL) Faible Activité à Vie Longue	Terres rares contenant le radium ou encore le thorium entrent dans la fabrication de catalyseurs pour automobile, la micro électronique...
(FMAVC) Faible et Moyenne Activité à Vie Courte	Laboratoires de recherche, hôpitaux, usines nucléaires (objets contaminés : gants, filtres, résines...)
(MAVL) Moyenne Activité à Vie Longue	Matériaux contaminés utilisés dans les centrales nucléaires (vêtements, outillage, pièces de rechange...)
(HAVL) Haute Activité à vie longue	Les produits de fission (Cs-134, Sr-90...) et les actinides mineurs (Cm-244, Am-241...)

Tableau 1: Les différentes catégories des déchets nucléaires et leurs origines (www.andra.fr).

En France, l'industrie électronucléaire produit environ 2 kg de déchets par habitant par an. Les déchets HA sont les plus dangereux, ils présentent moins de 1 % du volume des déchets radioactifs mais ils sont à l'origine de plus de 95 % de la radioactivité totale. Ils correspondent aux déchets qui proviennent des matières non valorisables issues du traitement des combustibles usés des réacteurs nucléaires. Ce procédé de traitement permet de récupérer 96 % du combustible usé, dont 95% sous forme d'uranium et 1% sous forme de plutonium. Il reste donc un mélange liquide de produits de fission et d'actinides mineurs qui constituent les déchets ultimes.

Pour la gestion de ce type de déchets, la France a choisi la vitrification. Ce procédé consiste à incorporer ces déchets ultimes dans un verre borosilicaté en fusion, la solution hautement active est donc figée définitivement au cœur de la matrice vitreuse et la radioactivité des éléments activés est confinée. Le choix de ce matériau sera discuté dans le paragraphe I.2.3

1.1.2. Le concept de stockage de l'Andra

Les recherches réalisées dans le cadre de la loi bataille du 30 décembre 1991 ont conduit l'Andra à mettre au point un concept de stockage en milieu argileux (Andra, 2005) pour stocker les déchets HA, retarder le relâchement des radionucléides et limiter leur dispersion dans l'environnement. Le verre issu du processus de vitrification est coulé dans un conteneur en acier inoxydable type NS24. Chacun de ces conteneurs (de 40 cm de diamètre et de 1,3 m de hauteur) peut contenir 150 litres de verre et pèse 400 kg.

D'après les concepts de stockage présentés en 2009 (Andra, 2009) et amenés à être actualisés d'ici la demande d'autorisation du stockage, le colis primaire est placé dans un surconteneur en acier non allié de 55 mm d'épaisseur, l'ensemble de ces deux éléments est appelé colis de stockage (Figure 1). Ce dernier est ensuite introduit dans des alvéoles de stockage creusées dans la formation géologique (Figure 2). L'alvéole de stockage est un tunnel borgne de 40 m de long et de 70 cm de diamètre. Un chemisage métallique en acier non allié maintient la partie utile de l'alvéole qui accueille les colis de stockage pour permettre la mise en place et le retrait éventuel des colis. Cette architecture contribue ainsi à la réversibilité du stockage.



Figure 1: Schéma d'un colis de stockage pour les déchets HA (Andra, 2009).

Le stockage est dimensionné pour que la température de l'argilite au contact du chemisage soit maintenue à moins de 90 °C. Les principaux paramètres de dimensionnement sont les distances à maintenir entre les alvéoles, entre les galeries et entre les colis à l'intérieur des alvéoles. La Figure 2 présente un schéma de principe d'une alvéole de stockage. L'enjeu des études actuelles est d'étudier les interactions entre les différents matériaux au sein de l'alvéole (verre, fer, argilite), d'identifier les processus prépondérant affectant l'évolution en champ proche des ouvrages de stockage, pour pouvoir prédire l'évolution à long terme d'une alvéole HA.

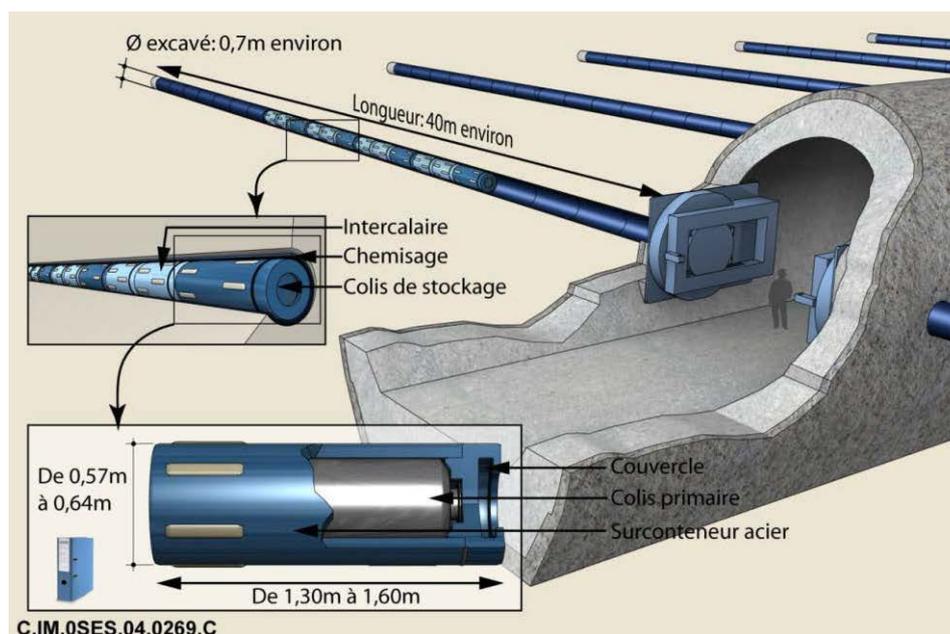


Figure 2: Concept de stockage en couches géologiques profondes des déchets HAVL (Andra, 2005).

I.2. Le verre comme matrice de confinement de déchets radioactifs

I.2.1. La structure des verres

Le verre est un solide non cristallin sans périodicité tridimensionnelle à grande échelle et sans ordre à longue distance dans l'arrangement des atomes. Toutefois, un ordre à courte distance a été mis en évidence entre 3 Å et 10 Å (Wong and Angell, 1976). Le verre est caractérisé par le phénomène de transition vitreuse, il est un état thermodynamiquement métastable, qui possède les propriétés d'un solide sans pour autant présenter un ordre cristallin. L'obtention d'un verre consiste à refroidir rapidement un liquide de manière à éviter le phénomène de cristallisation, le liquide surfondu est alors figé et ces unités constitutives ont perdu la faculté de modifier leurs configurations respectives (Zarzycki, 1982). Le passage du liquide surfondu au verre se fait à la température de transition vitreuse T_g qui dépend de la composition du verre et de la vitesse de refroidissement du liquide.

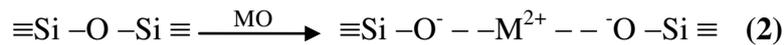
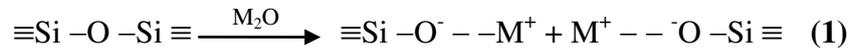
D'un point de vue structural, un verre est constitué de polyèdres d'oxydes d'éléments qui peuvent être associés entre eux par leurs sommets. Le degré de polymérisation du verre dépend de ces éléments constitutifs, ces derniers sont répartis en trois classes : formateurs, modificateurs et intermédiaires. Les oxydes sont classés dans les trois catégories selon leur nombre de coordination (Zachariasen, 1932), la force de liaison (Sun, 1947) et la différence d'électronégativité entre le cation et l'oxygène (Stanworth, 1950) (Tableau 2).

Formateurs	Modificateurs	Intermédiaires
SiO ₂	Li ₂ O	Al ₂ O ₃
GeO ₂	Na ₂ O	PbO
B ₂ O ₃	K ₂ O	ZnO
P ₂ O ₅	CaO	CdO
As ₂ O ₃	BaO	TiO ₂
As ₂ O ₅		
V ₂ O ₅		

Tableau 2: Classification des oxydes selon Zachariasen (1932).

Les formateurs du réseau vitreux (Si, B, P...) : ce sont des éléments de valence 3, 4 ou 5 avec une petite coordinence. Les oxydes de ces éléments sont capables de former une structure vitreuse en trois dimensions sans être associés à d'autres oxydes. Ces oxydes forment des polyèdres de coordinence 3 ou 4 liés par leur sommet avec des atomes d'oxygène (exemple : ≡Si-O-Si≡). Dans les verres silicatés, le réseau est constitué généralement de tétraèdre [SiO₄] dont l'enchaînement est désordonné par les longues distances (Figure 3(a)).

Les modificateurs du réseau : cette catégorie regroupe principalement les alcalins (M_2O) et les alcalino-terreux (MO), leur coordinence est généralement supérieure ou égale à 6. L'introduction de ces éléments dans le verre tend à dépolymériser la structure du réseau vitreux par la rupture des liaisons pontantes, créant des oxygènes non pontants neutralisés électriquement par une liaison ionique avec l'élément modificateur (Figure 3(b)).



L'oxyde modificateur peut jouer un autre rôle, celui de compensateur de charge au voisinage de cations formateurs (exemple : $[BO_4]^-$, $[ZrO_6]^{2-}$, $[AlO_4]^-$) sans provoquer de rupture dans le réseau (Dell et al., 1983 ; Galois et al., 1999 ; El-Damrawi et al., 1993).

Les éléments intermédiaires (Al, Ti, Mo...) : les oxydes de ces éléments ne peuvent pas former un verre lorsqu'ils sont seuls. Toutefois, selon la composition chimique du verre, ils peuvent être soit formateurs du réseau lorsqu'ils sont associés à des oxydes modificateurs, soit modificateurs. Certains éléments alcalins ou alcalino-terreux peuvent jouer un rôle de modificateur et/ou de compensateur de charge. En effet, lors d'une substitution de silicium par un élément formateur trivalent (exemple : Al^{3+} , Fe^{3+}) dans des sites tétraédriques, les cations (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ ...) doivent compenser le déficit de charge et assurer la neutralité du système.

A l'heure actuelle, l'organisation atomique des verres reste à élucider. Sur la base des données EXAFS, Greaves (1985) décrit la structure d'un verre binaire Na_2O-SiO_2 par deux sous réseaux : l'un covalent constitué de tétraèdres de silicium fortement polymérisé et l'autre moins polymérisé constitué d'alcalins liés par des liaisons à caractère ionique (Figure 3(c)).

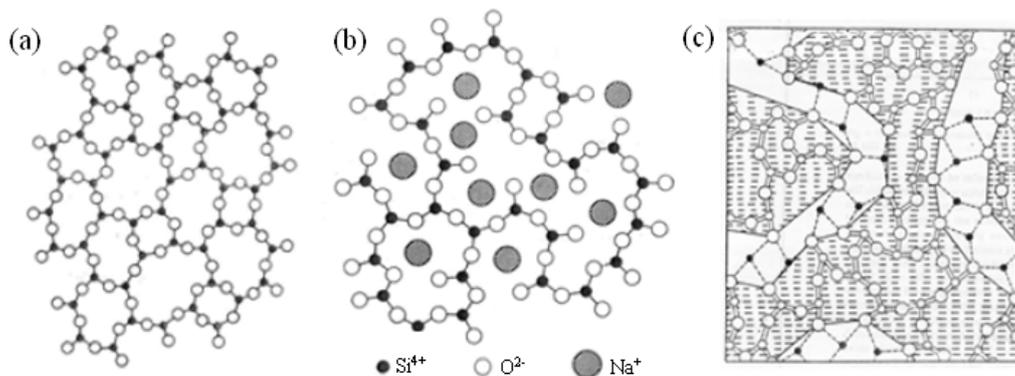


Figure 3: Représentation plane d'un réseau (a) totalement polymérisé et (b) désordonné par introduction d'ions de sodium (Zarzycki, 1982), (c) réseau modifié par la présence des zones riches en modificateurs (atomes noirs) et en formateurs (zone hachurée) (Greaves, 1985).

1.2.2. Les conditions de vitrification

Les conditions de vitrification ont été interprétées par des théories structurales. C'est ainsi qu'en 1926, Goldschmidt propose un critère de vitrification basé sur des analyses cristallographiques des silicates cristallins. Ce critère repose sur des rayons ioniques du cation M et de l'oxygène. Pour un oxyde simple de formule stœchiométrique M_mO_n où m et n sont des entiers, le rapport r_M/r_O est compris entre 0,2 et 0,4, ce qui suggère une configuration tri- ou tétracoordonnée (Goldschmidt, 1926). En se basant sur des propriétés mécaniques des verres et des cristaux cristallins, Zachariasen (1932) a établi des règles importantes pour prévoir la capacité d'un oxyde à former un verre. Comme les structures des verres ne sont pas en général connues, les règles s'appliquent aux structures cristallines des oxydes correspondants. Cette hypothèse est raisonnable car les mêmes types de liaisons, polyèdres de coordination, etc., sont probablement présents soit à l'état cristallin, soit à l'état liquide (vitreux). Pour un verre d'oxyde simple M_mO_n les règles de Zachariasen sont les suivantes :

- Le nombre d'atomes d'oxygène entourant le cation $M^{2n/m+}$ doit être petit 3 ou 4 (triangles MO_3 ou tétraèdres MO_4).
- Aucun oxygène ne doit être lié à plus de deux cations $M^{2n/m+}$.
- Les polyèdres (MO_3 et MO_4) peuvent avoir des sommets communs mais pas d'arêtes ni de faces communes.
- Au moins trois sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autres polyèdres.

Pour des oxydes plus complexes, Zachariasen ajoute quelques règles supplémentaires :

- ✓ L'échantillon doit contenir un pourcentage suffisant de cations entourés par des tétraèdres ou par des triangles d'oxygène.
- ✓ Les tétraèdres ou les triangles ne doivent avoir en commun que des sommets.
- ✓ Certains atomes d'oxygène ne sont liés qu'à deux de ces cations, et ne forment pas de nouvelles liaisons avec d'autres cations.

Ainsi, les éléments dont les oxydes répondent aux règles ci-dessus sont considérés comme les éléments formateurs de réseau du verre. D'autres théories ont été proposées telles que la théorie des cristallites (Lebedev, 1940) qui suppose la présence de très petits domaines ordonnés reliés par d'autres domaines désordonnés, ou celle du paracristal (Zarzycki, 1982) qui considère la structure du verre comme un passage progressif d'une structure entièrement désordonnée à une structure localement ordonnée.

1.2.3. Le verre R7T7

Le verre R7T7, qui est une matrice de verre borosilicaté et qui doit son nom aux deux ateliers de vitrification R7 et T7 de l'usine Areva de La Hague, est choisi en France pour confiner les déchets HAVL. Initialement constitué de huit oxydes, la matrice du verre se voit enrichie de nombreux éléments additionnels pour être composé au final d'une trentaine d'oxydes. La composition du verre R7T7 et de son équivalent non actif SON68 est rapportée dans le Tableau 3.

Le verre R7T7 a été choisi car il répond à plusieurs exigences. La principale exigence concerne sa structure amorphe. Etre peu sensible à la cristallisation susceptible d'avoir lieu soit lors du refroidissement de la coulée dans le conteneur, soit sous l'effet d'un réchauffement dû à la désintégration radioactive de noyaux thermiques, lui offre un avantage primordial (Orlhac, 1999). En effet, la formation de phases cristallines peut provoquer des gonflements et des fissures, augmentant ainsi davantage la surface spécifique du verre qui est déjà fissuré lors du refroidissement. Cette augmentation de surface de contact entre le verre et l'eau extérieure peut s'avérer critique vis-à-vis de sa lixiviation à long terme (Frugier et al., 2008). La flexibilité de la matrice permet ainsi d'incorporer une large variété d'éléments provenant de la solution de produits de fission (Calas et al., 2002) (Figure 4). Bien que le verre R7T7 n'intègre que 12,7 % massique de déchets, des études ont montré que le taux d'intégration pouvait atteindre jusqu'à 18,5 % massique sans détérioration du verre.

Un autre avantage en faveur de ce matériau concerne son état solide. Le procédé de solidification permet à la fois de faciliter la manipulation des déchets, de réduire leur volume d'un facteur de 5 à 7 et de mieux les confiner. D'autre part, les oxydes majeurs (SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3) constituent le réseau de formateurs de la matrice (son squelette) en lui procurant de bonnes propriétés chimiques. Les oxydes de silicium apportent une bonne durabilité chimique et donc une bonne résistance face à la lixiviation, et les oxydes de bore permettent de diminuer la température de fusion du verre et donc facilitent sa mise en œuvre.

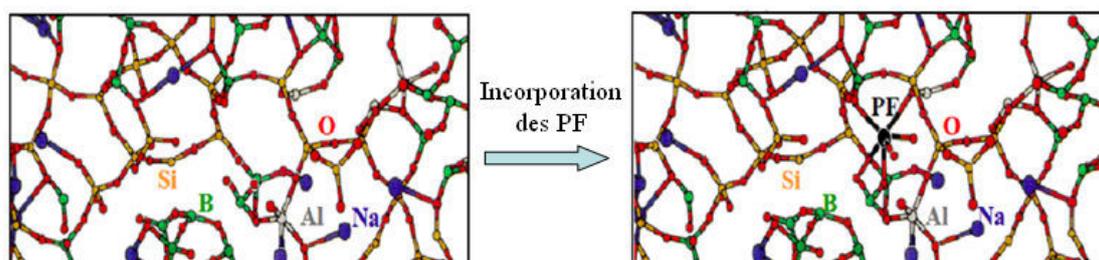


Figure 4: Structure du verre R7T7 seule et avec l'incorporation d'un produit de fission PF (Données CEA).

L'élaboration et la caractérisation du verre R7T7 et de son équivalent non actif SON68 ont fait l'objet de nombreux travaux en lien avec : la solubilité et l'incorporation des éléments tels que les platinoïdes ou actinides mineurs (Lopez, 2002), la stabilité thermique (Orlhac, 1999), le tenue mécanique (Kocer et Collins, 2001), l'autoirradiation (Matzke et Vernaz, 1993 ; Delaye et Ghaleb, 2000) et le comportement à long terme (Ricol, 1995 ; Deruelle et al., 2000 ; Gin, 2000 ; Vernaz et al., 2001 ; Neeway et al., 2011 ; Ferrand et al., 2006, de Combarieu (2007)).

Oxyde	% massique	% molaire	Oxyde	% massique	% molaire
SiO ₂	45,85	52,72	MoO ₃	1,78	0,85
B ₂ O ₃	14,14	14,04	Cs ₂ O	1,12	2,75
Na ₂ O	10,22	11,39	BaO	0,62	
Al ₂ O ₃	5	3,4	Y ₂ O ₃	0,2	
CaO	4,07	5,01	La ₂ O ₃	0,93	
Li ₂ O	1,99	4,6	Nd ₂ O ₃	2,04	
Fe ₂ O ₃	3,03	1,31	Pr ₂ O ₃	0,46	
NiO	0,43		Ag ₂ O	0,03	
Cr ₂ O ₃	0,53		CdO	0,03	
ZnO	2,53	2,15	SnO ₂	0,02	
P ₂ O ₅	0,29		TeO ₂	0,23	
SrO	0,35		Ce ₂ O ₃	0,97	
ZrO ₂	2,75	1,54	Autres	0,39	

Tableau 3: Composition chimique en pourcentage massique du verre SON68. Le pourcentage molaire est indiqué pour les principaux oxydes utilisés dans la modélisation (Neeway et al., 2011).

I.3. Comportement des verres et des minéraux silicatés en milieu aqueux

I.3.1. Les mécanismes d'altération des verres en milieu aqueux

Le comportement du verre en milieu aqueux a fait l'objet de plusieurs études depuis plusieurs années (Grambow, 1987a ; Advocat et al., 1991 ; Gin, 1994 ; Abdelouas et al., 1994 ; Bunker, 1994 ; Vernaz et al., 2001 ; Frugier et al., 2008 ; Neeway et al., 2011 ; Utton et al., 2013). Plusieurs mécanismes communs interviennent dans l'altération de l'ensemble des verres silicatés, la contribution de chaque mécanisme dépend à la fois de la nature des verres et de l'environnement dans lequel la dissolution a lieu. Ces mécanismes peuvent être décrits comme suit :

1.3.1. 1. L'hydratation

L'hydratation du verre est définie comme étant le phénomène de pénétration de l'eau dans la matrice du verre. La diffusion de l'eau à l'intérieur du réseau vitreux d'un verre de SiO_2 ne peut se produire que lorsque les tétraèdres SiO_4 interconnectés forment des anneaux de taille supérieure au diamètre cinétique d'une molécule d'eau (0,28 nm) (Figure 5). Dans ce cas, l'eau diffuse facilement dans le réseau vitreux avec un coefficient de diffusion D proche de $3 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (coefficient de l'autodiffusion de l'eau dans l'eau pure). Généralement, des cavités ayant plus de 6 tétraèdres SiO_4 interconnectés permettent la diffusion de l'eau (Bunker, 1994). En dessous de cette valeur, l'eau diffuse dans le réseau vitreux avec un coefficient de diffusion proche de sa valeur dans un solide. Dans ce cas, l'eau pénètre dans le verre par des réactions d'hydrolyse et de condensation (Robert, 1966) selon le mécanisme réactionnel suivant :

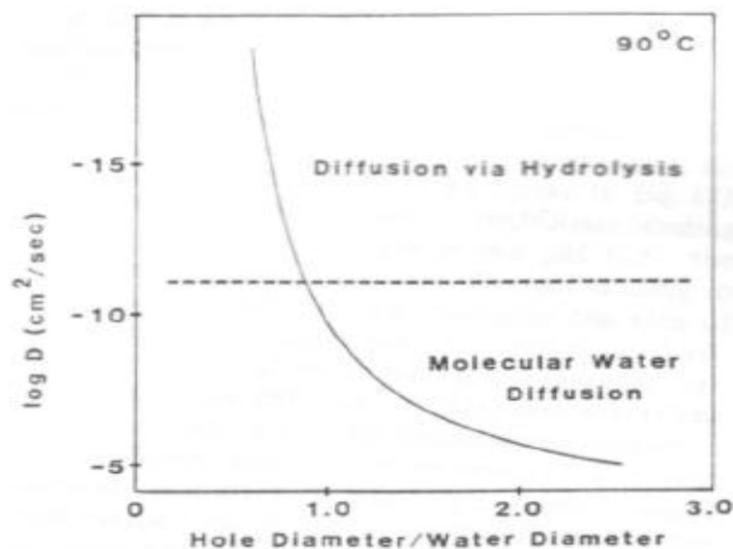
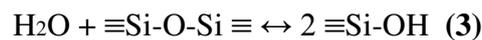
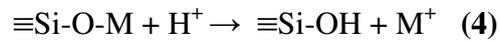


Figure 5: Coefficient de diffusion de l'eau à 90 °C à travers des réseaux silicatés en fonction du rapport entre le diamètre des anneaux de silice et le diamètre cinétique d'une molécule d'eau (Bunker, 1994).

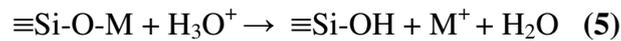
1.3.1. 2. L'interdiffusion ou échange ionique

L'interdiffusion est le mécanisme d'échange ionique entre les alcalins situés aux sites terminaux du réseau vitreux et les protons de la solution, il conduit à une réorganisation locale de la structure du verre hydraté (Angeli et al., 2006). Ce mécanisme est sélectif, l'évolution de

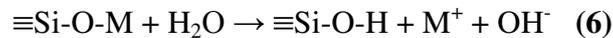
la concentration des éléments relâchés par le verre est proportionnelle à la racine carrée du temps, la dissolution est favorisée en milieu acide. Ce processus peut être décrit par les réactions chimiques ci-après (White et Claassen, 1980) :



Ou

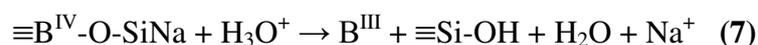


Le mécanisme de dissolution peut aussi se produire dans des conditions neutres et faisant intervenir un ion hydroxyle et l'eau moléculaire suivant la réaction (Smets et Lommen, 1983) :



Beaucoup d'études ont été réalisées afin de déterminer la forme sous laquelle l'eau diffuse au sein du verre. Le rapport H/Na dans les couches de verre altéré a été mesuré pour répondre à cette question. Ainsi, (H/Na = 1) traduirait un échange d'alcalins avec des protons, tandis que (H/Na = 2) conduirait à un échange avec de l'eau moléculaire et (H/Na = 3) correspondrait à un échange avec des ions hydronium. Landford et al. (1979) obtiennent un rapport de $2,9 \pm 0,3$ et suggèrent la diffusion uniquement des ions hydronium. D'autres auteurs proposent plutôt un mécanisme de diffusion simultanée de plusieurs espèces (H^+ , H_3O^+ et H_2O) comme Tsong et al. (1981) qui, pour trois verres différents, obtiennent des rapports entre $2 \pm 0,3$ et $3,2 \pm 0,4$. Pour le verre SON68, Ferrand et al. (2006) trouvent un rapport $\text{H}/(\text{Na} + \text{Cs} + \text{Li})$ de $2,6 \pm 0,3$ et suggèrent le même mécanisme, considérant le bilan de charge, de masse et de volume.

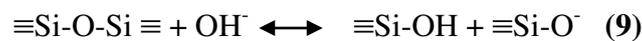
Dans les deux cas, l'échange ionique conduit à une augmentation du pH, notamment lorsque le rapport surface du verre sur volume de solution (S/V) est important du fait de la consommation d'ions H^+ ou H_3O^+ (Vernaz et al., 2001). Le mécanisme d'échange ionique conduit également à une réorganisation locale du réseau silicaté. Geneste et al. (2006) montrent par modélisation *ab initio*, que les protons ne peuvent pas jouer le même rôle de compensateurs de charge que les Na associés aux tétraèdres BO_4 dans le cas des verres borosilicatés. La structure covalente du verre est donc altérée et le bore change de coordination de IV à III.



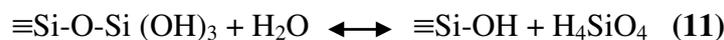
Bunker (1988) montre que l'échange d'ions s'accompagne de la rupture de liaisons Al-O ou B-O dans le cas de verres borosilicatés, il suggère ainsi que le bore est relâché par hydrolyse. Mais dans de nombreux cas, le bore est relâché en racine carrée du temps, ce qui caractérise sa diffusion dans le gel (Ferrand et al., 2006). On qualifie donc le comportement du bore dans les verres nucléaires par la diffusion réactive du bore (Chave et al., 2007 ; Frugier et al., 2008).

1.3.1. 3. L'hydrolyse

L'hydrolyse du réseau vitreux correspond à une attaque nucléophile des éléments constituant la structure du verre par la molécule d'eau ou l'ion hydronium. Ce processus conduit à la dépolymérisation du réseau par rupture des liaisons pontantes (Si-O-Si, Si-O-Al, Si-O-Zr ...). Ainsi, l'eau moléculaire et l'ion hydronium sont consommés et les groupes silanols sont formés selon les deux réactions suivantes :



Si la réaction se produit à l'interface couche hydratée/solution, la rupture des quatre liaisons pontantes pour un atome de silicium conduit à la libération de l'acide orthosilicique (H_4SiO_4). La dissolution est congruente (Hench and Clark, 1978 ; Noguès, 1984), elle est favorisée en milieu basique. Ce mécanisme peut être décrit par :



1.3.1. 4. La compétition entre l'hydrolyse et l'interdiffusion

Le mécanisme d'interdiffusion est toujours dominant durant les premiers instants de l'altération du verre. Comme il a été souligné, durant cette étape le pH augmente peu à peu ce qui va favoriser l'hydrolyse au dépens de la diffusion. Le moment où la vitesse d'avancée du front d'interdiffusion devient égale à la vitesse d'avancée du front de dissolution correspond à un état stationnaire. Le laps de temps nécessaire (τ) pour atteindre cet état peut être évalué par l'intermédiaire du modèle de Boksay et al. (1968).

$$V_0 \approx \frac{D}{e} \quad (12)$$

Où V_0 est la vitesse initiale de dissolution en ($\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), D le coefficient de diffusion en ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) et e l'épaisseur de diffusion en (μm) qui peut être déterminée à partir de la deuxième loi de Fick :

$$e = 2\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (13)$$

La combinaison de deux relations indique que l'état stationnaire est établi lorsque $\tau \geq t$, soit :

$$\tau \geq \frac{\pi D}{4 V_0^2} \quad (14)$$

Les abaques dans la Figure 6 présentent les évolutions de τ et e en fonction des valeurs de coefficient de diffusion et de vitesse d'altération. Par exemple, pour une vitesse de $1 \mu\text{m}\cdot\text{j}^{-1}$ et un coefficient de diffusion de $10^{-21} \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, le temps d'atteinte de l'état stationnaire est environ 1,5 min et l'épaisseur d'interdiffusion est inférieure à 1 nm.

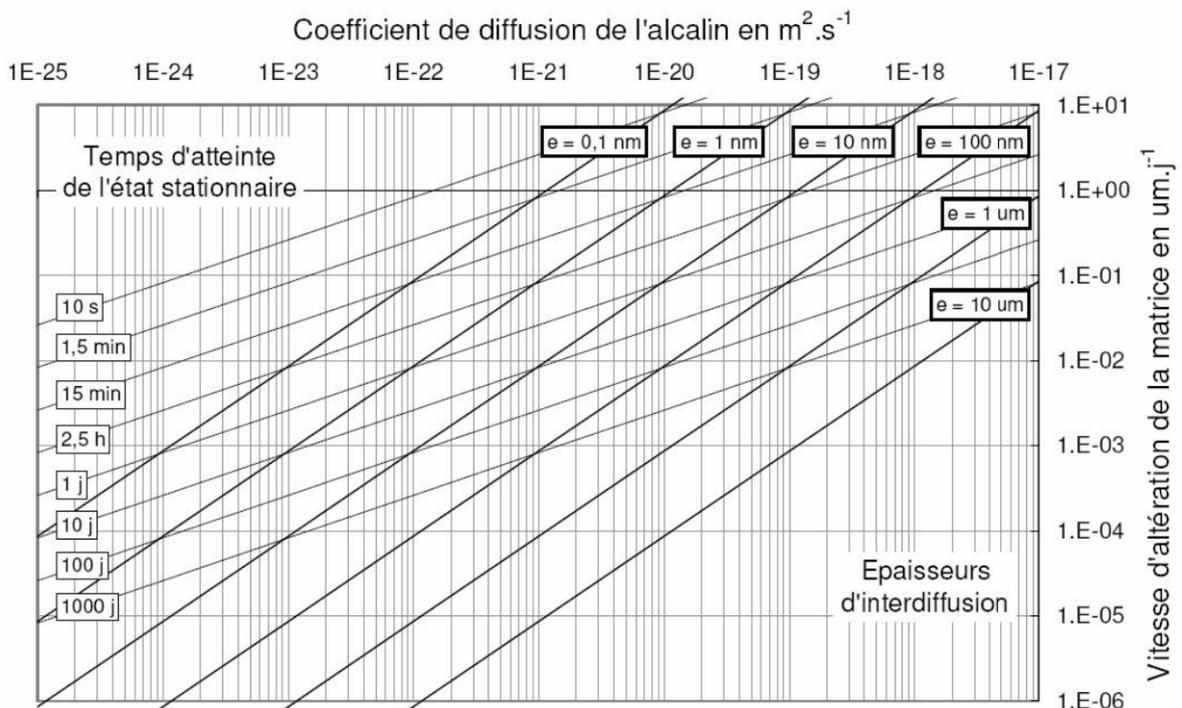


Figure 6: Ordres de grandeur du temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire et des épaisseurs de verre altéré en fonction du coefficient de diffusion et de la vitesse de dissolution (Frugier et al. (2008)).

L'atteinte de l'état stationnaire varie d'un verre à l'autre. Pour le verre SON68, à 90 °C et à pH 9, le temps est estimé à quelques heures. Cependant, pour les verres basaltiques ce temps est estimé à quelques jours (Techer, 1999).

L'augmentation du pH et de la température induisent une prépondérance de l'hydrolyse par rapport à l'interdiffusion à des périodes plus courtes. Ainsi, Ojovan et al. (2006) établissent une relation de dépendance de τ à la température pour un pH neutre:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{2E_{hyd} - E_{diff}}{RT}\right) \quad (15)$$

Avec E_{hyd} et E_{diff} les énergies d'activation pour l'hydrolyse et la diffusion respectivement et τ_0 un terme pré-exponentiel (jours) donné par :

$$\tau_0 = \frac{D_{0i}}{r_{oc}^2} \quad (16)$$

Avec D_{0i} le coefficient de diffusion en ($\text{cm}^2 \cdot \text{j}^{-1}$) et r_{oc} la vitesse d'hydrolyse en ($\text{cm} \cdot \text{j}^{-1}$).

Contrairement au pH et à la température, la concentration de Si en solution provoque une diminution de la vitesse de dissolution du verre, rendant le mécanisme de diffusion dominant à des périodes plus longues.

1.3.2. Les paramètres influençant la dissolution du verre

Plusieurs paramètres influencent le mécanisme de dissolution du verre, ces paramètres sont liés à la fois aux conditions environnementales et à la structure du verre elle-même.

1.3.2.1. Influence de la composition du verre

La diffusion et l'échange ionique sont des paramètres qui dépendent essentiellement de la composition du verre. La Figure 7 illustre le pourcentage de sites protonés en fonction du pH, calculé à partir des constantes d'équilibres pour différentes unités structurales : $[\equiv\text{Si-O}^-]$, $[\text{AlO}_4^-]$, $[\text{BO}_4^-]$ et les sites d'oxygène non pontants de verres phosphatés. A pH 8, le mécanisme d'échange ionique pour les groupes silanols est entier tandis qu'il est quasiment nul pour les unités structurales $[\text{AlO}_4^-]$ et $[\text{BO}_4^-]$. A partir de pH 10, l'échange ionique devient négligeable. Les verres alumino-borosilicatés alcalins sont donc plus résistants à l'interdiffusion que les verres silicatés alcalins simples. En effet, dans les verres simples, tous

les cations modificateurs sont compensés par des oxygènes non pontants. Cependant, dans les verres alumino-borosilicatés alcalins, en plus des oxygènes non pontants, les cations modificateurs peuvent aussi servir de compensateurs de charge aux sites $[AlO_4^-]$ et $[BO_4^-]$ (Smets and Lommen, 1981a, b).

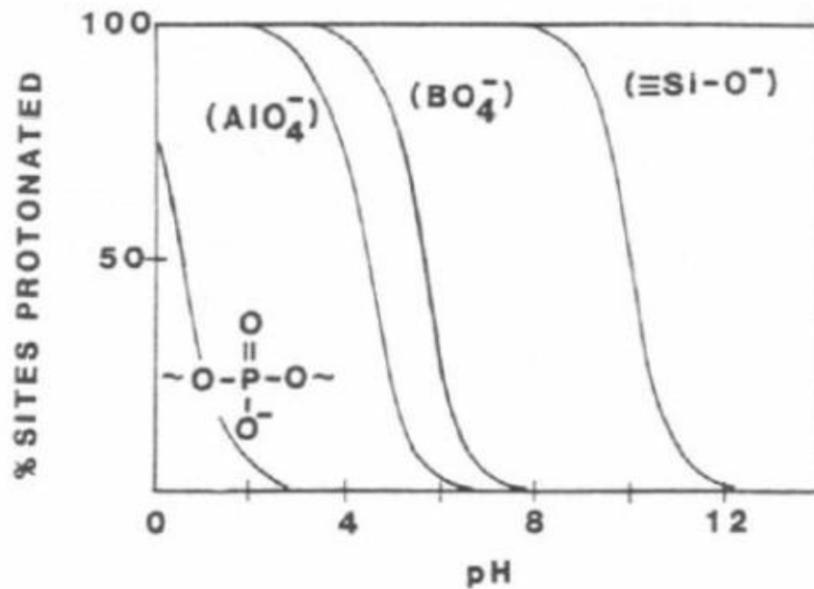


Figure 7: Echange ionique sur différentes structures anioniques dans le verre en fonction du pH de la solution (Bunker, 1994).

La composition et la structure du verre influencent aussi la vitesse d'hydrolyse. Lors de cette réaction, le tétraèdre de silice passe par un état intermédiaire pentacoordiné (Bunker, 1994) (Figure 8). Le réarrangement structural est favorisé par la présence d'oxygènes non-pontants. Ainsi, une matrice du verre contenant plusieurs tétraèdres SiO_4 connectés a une tendance à ralentir l'hydrolyse. Les énergies d'activation de la réaction d'hydrolyse de liaisons Si-O-Si pour différents degrés de polymérisation, calculées par la méthode ab initio, donnent des valeurs de 71, 92, 138 et 205 $kJ.mol^{-1}$ pour respectivement SiQ^1 , SiQ^2 , SiQ^3 et SiQ^4 (Pelmenschikov et al., 2000).

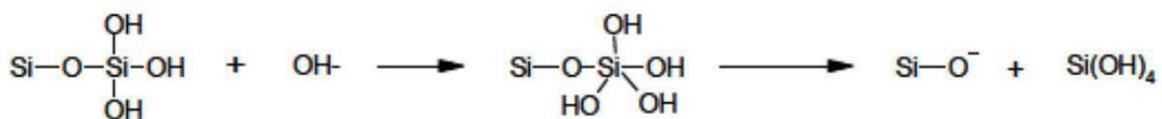


Figure 8: Mécanisme d'hydrolyse de la silice (Bunker, 1994).

Ces valeurs d'énergies d'activation montrent que l'étape limitante dans la dissolution des verres silicatés est l'hydrolyse de la première liaison Si-O-Si. Des calculs ab initio récents

suggèrent que l'étape limitante est la rupture de liaisons Q^2 -Si-O-Si ou Q^1 -Si-O-Si (Criscenti et al, 2006).

Pour les verres du domaine R7T7, plus la teneur en alcalins et en alcalino-terreux est élevée, plus la vitesse initiale de dissolution du verre est élevée du fait de l'augmentation du nombre d'oxygènes non pontants.

La substitution du silicium par un autre élément formateur tel que le bore peut également modifier la cinétique de l'hydrolyse du réseau. En effet, il est plus facile de dissoudre une liaison B-O qu'une liaison Si-O (Bunker et al., 1988). L'augmentation du degré de polymérisation du verre diminue sa vitesse de dissolution (De Combarieu, 2007).

L'effet de la composition de trois verres différents (R7T7, AVM et VRZ) sur leurs vitesses de lixiviation a également été étudié par Frugier et al. (2005) qui font le lien entre composition du verre, cinétique d'altération et phases secondaires formées. Curti et al. (2006) ont eu une approche similaire en comparant l'altération à 90 °C de deux verres SON68 et MW. Ce dernier possède une composition proche du verre SON68 et contient du magnésium (5,9 % massique en MgO). Après 30 jours d'altération, les concentrations en bore et en lithium pour le verre MW sont dix fois plus importantes que pour le verre SON68. Les observations par microscope électronique en transmission (MET) montrent la formation de Mg-aluminosilicates durant l'altération du verre MW et de Zn-Ca-aluminosilicates durant l'altération du verre SON68.

1.3.2.2. Influence de la température

Ce paramètre a un effet considérable sur le coefficient de diffusion, la vitesse d'échange ionique et les réactions d'hydrolyse. En effet, leur dépendance avec la température est compatible avec une loi d'Arrhenius de forme :

$$D = A_0 \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (17)$$

Ou

$$k = B_0 \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (18)$$

Avec D le coefficient de diffusion en ($m^2.s^{-1}$), k la vitesse de dissolution du verre en ($g.m^{-2}.j^{-1}$), A_0 et B_0 facteurs préexponentiels, Ea l'énergie d'activation en $J.mol^{-1}$, R la constante des gaz

parfaits ($8,314 \text{ J. K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) et T la température. En appliquant la forme intégrée de deux équations, l'énergie d'activation peut être donc calculée en traçant $\ln k$ ou $\ln D$ en fonction de $1/T$.

Le calcul de l'énergie d'activation à partir des deux équations ne donne pas la même valeur. Chave et al. (2007) calculent une énergie d'activation pour le verre SON68 de $86,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à partir des coefficients de diffusion. La valeur de l'énergie d'activation calculée à partir des vitesses est plus faible d'un facteur de 2, soit $Ea = 36,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$. On peut ainsi supposer que les énergies d'activation obtenues à partir des coefficients de diffusion des éléments (D) et des vitesses de dissolution du verre (k) ne correspondent pas exactement aux mêmes énergies.

Le coefficient de diffusion calculé à $90 \text{ }^\circ\text{C}$ est environ deux ordres de grandeur supérieure à celui obtenu à $35 \text{ }^\circ\text{C}$, montrant le large impact de la température sur la diffusion. Le Tableau 4 regroupe quelques valeurs de l'énergie d'activation déterminées dans la littérature.

Référence	Matériau	Solution	pH	Température	A partir de	Ea (kJ.mol^{-1})
Utton et al. (2013)	UK (ILW)	Ca (OH) ₂	12,5	30-90	k	47
Pierce et al. (2008)	USA (ILAW)	Trishydroxyl - amino methane	7-12	23-90	k	52-56
Chave et al. (2007)	SON68	Solution riche en Si	9	30-90	D	86,3
					k	36,7
Ferrand et al. (2006)	SON68	Solution riche en Si, B et Na	4,8-9,8	50-90	D	49-85
Techer et al. (2001)	Verre basaltique	Eau pure et solution riche en Si	8,4	3-300	k	72,4
McGrail et al (1997)	Na-Ca-Al borosilicate glass	Solution tampon	6-12	20-90	k	74,8

Tableau 4: Energies d'activation déterminées expérimentalement pour différents verres silicatés.

1.3.2.3. Influence du pH

Tout comme la température, beaucoup d'études montrent l'effet du pH sur le coefficient de diffusion et la vitesse d'hydrolyse. Le mécanisme d'interdiffusion est favorisé en milieu acide.

En effet, la constante d'équilibre K de la réaction d'interdiffusion (2) peut être écrite comme suit :

$$K = \frac{[Si-OH][M^+]}{[Si-OM][H^+]} \quad (19)$$

La concentration en H^+ influe à la fois sur la constante d'équilibre et sur la réactivité des sites de surface (Bunker, 1994).

Pour le verre SON68, Chave et al. (2007) établissent une relation montrant la dépendance du coefficient de diffusion (D) au pH à 50 °C :

$$D = D_0^{pH} [OH^-]^{n'} \quad (20)$$

Avec D le coefficient de diffusion en ($m^2 \cdot s^{-1}$), $n' = -0,349 \pm 0,03$ et $D_0^{pH} = 2,29 \times 10^{-25} m^2 \cdot s^{-1}$. Ils observent une diminution d'un facteur de 4 de coefficient de diffusion quand le pH passe de 8 à 10, et attribuent cet effet au changement de réactivité des éléments de surface.

L'hydrolyse en milieu dilué peut aussi se rapporter à la vitesse initiale d'altération V_0 . Cette dernière dépend également du pH, elle est d'autant plus forte que les valeurs de pH sont plus acides ou plus basiques (Advocat et al., 1991) (Figure 9).

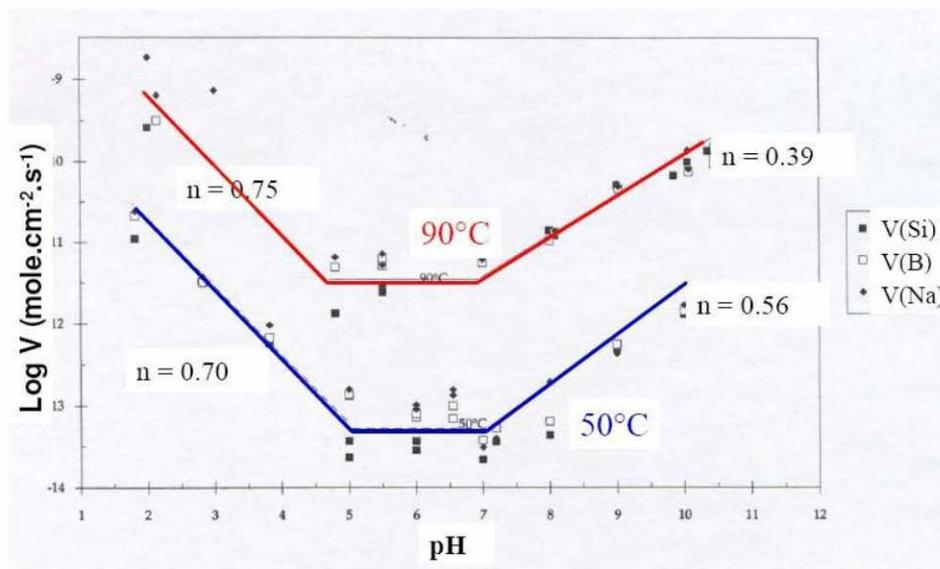


Figure 9: Courbes de vitesses initiales de dissolution du verre SON68 à 50 et 90 °C en fonction du pH (Advocat et al., 1991).

Ainsi, Advocat et al. (1991) et Frugier et al. (2008) déterminent une relation empirique de dépendance de la vitesse initiale de dissolution du verre SON68 au pH :

$$V_0(T, pH) = V_{0T_0} e^{\left(\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)} 10^{N_0 \max(pH-7;0)} \quad (21)$$

Avec V_{0T_0} la vitesse initiale de dissolution à T_0 [$1,2 \times 10^8 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ($\sigma = 0,4 \times 10^8 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$)], E_a l'énergie d'activation apparente [76 kJ.mol^{-1} ($\sigma = 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$)], R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J. K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), $T_0 = 373 \text{ K}$ ($100 \text{ }^\circ\text{C}$) et n le coefficient de dépendance de la vitesse initiale au pH [$n = -0,4$ ($\sigma = 0,1$)]. A $90 \text{ }^\circ\text{C}$ et pH 9, la vitesse initiale de dissolution du verre SON68 dont la densité relative de $2,8 \text{ g.cm}^3$ est $5,5 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ($2 \text{ }\mu\text{m.j}^{-1}$) (Frugier et al., 2008).

Etant donné que l'hydrolyse est une attaque nucléophile des liaisons siloxanes par un ion hydronium, ce mécanisme est donc favorisé en milieu basique. Cette tendance est confirmée par des calculs ab initio pour la dissolution du quartz (Xiao et Lasaga, 1996). Le calcul des énergies d'activation des réactions de rupture de la liaison Si-O-Si dans différentes conditions de pH donne : 100 kJ.mol^{-1} pour un pH acide ; 121 kJ.mol^{-1} pour un pH neutre et 79 kJ.mol^{-1} en milieu basique.

1.3.2.4. Influence de la composition de la solution

Plusieurs travaux traitent l'effet de la chimie de la solution sur l'altération du verre. En effet, les ions présents en solution peuvent entrer en compétition avec les protons. Pour les verres silicatés et aluminosilicatés alcalins, pederson et al. (1993) montrent que la vitesse d'échange d'ions est plus faible dans des solutions saturées en NaCl que dans l'eau pure. Jollivet et al. (2012,a) montrent également l'effet de la force ionique et des alcalins/alcalino-terreux sur la vitesse initiale de dissolution du verre SON68. Les auteurs ont montré que la vitesse initiale de dissolution du verre dans l'eau en équilibre avec l'argile est plus élevée que celle dans l'eau déionisée. La force ionique et les alcalins/alcalino-terreux ont également un effet sur la chute de vitesse d'altération du verre (Jollivet et al., 2012,b). Toutefois, Chave et al. (2007) ne mettent pas en évidence l'influence de la force ionique sur les concentrations en proton à la surface du verre. Ces interprétations contradictoires sont probablement dues à la multiplicité des paramètres et de leurs effets sur l'interdiffusion.

Lors de l'altération d'un verre placé dans l'eau de mer, une couche très riche en magnésium est formée à la surface du verre (Barkatt et al., 1989), les résultats montrent que la vitesse de lixiviation du verre dans l'eau de mer est au moins deux ordres de magnitude inférieure à celle de son altération dans l'eau déionisée. Une solution de lixiviation riche en Mg entraîne une baisse considérable de pH suite à la formation de phase Mg-Si telle que la saponite (Pederson et al., 1984 ; Lutze et al., 1989 ; Grambow et Muller, 1990 ; Abdelouas, 1996 ; Abdelouas et al., 1997). Plus récemment, Debure et al. (2012) et Jollivet et al. (2012,b) montrent que la concentration de magnésium en solution augmente l'altération du verre SON68. Jollivet et al. (2012,b) ont attribué cet effet du magnésium à la précipitation de phases secondaires avec consommation du magnésium en solution. Guittoneau et al. (2011) ont également observé le maintien d'une vitesse d'altération plus élevée qu'en eau pure dans une solution granitique contenant du magnésium et faiblement renouvelée.

La concentration de silicium en solution peut jouer un rôle très important dans l'altération du verre. Van Iseghem et al. (2006) mettent en évidence une relation entre la vitesse de dissolution du verre et la concentration en Si, cette dernière pourrait ralentir jusqu'à 10^4 fois la vitesse de dissolution du verre par rapport à la vitesse initiale. Les auteurs ont attribué cette baisse à deux notions : (1) l'affinité, dans laquelle il existe une force motrice thermodynamique pour la dissolution du verre qui diminue quand la saturation de la silice en solution est atteinte (Grambow, 1985), et (2) l'effet protecteur du gel, dans lequel la formation d'une couche dense à la surface du verre constitue une barrière de diffusion entre la solution et le verre sain, cette couche diminuera ainsi la vitesse de dissolution du verre (Gin, 2000 ; Vernaz et al., 2001).

Neeway et al. (2011) étudient l'altération du verre SON68 en fonction de la concentration de Si dans la solution de lixiviation. A pH 9,5 et en absence de Si dans la solution de départ, une altération complète des grains du verre est observée après environ 100 jours de lixiviation. Cependant, dans des conditions de saturation ($[Si] \geq 50$ mg/L), les vitesses résiduelles après 200 jours sont environ un ordre de grandeur inférieures à celles mesurées dans l'eau ultrapure. L'effet de la concentration de Si en solution sur la vitesse initiale de relâchement du bore est observé à pH 10,5, où les vitesses en absence de Si sont 10 fois supérieures à celles obtenues pour des solutions contenant du Si (Neeway, 2011).

1.3.2.5. Influence du rapport S/V « surface du verre exposé sur le volume de solution altérante »

Le rapport S/V joue un rôle très important sur la vitesse d'atteinte de la saturation. Plus le volume de la solution altérante est petit pour la surface du verre en contact (le rapport S/V est grand), plus le pH augmente et la vitesse initiale de dissolution du verre augmente. La solution devient donc saturée en silice et le système tend vers un état d'équilibre thermodynamique. L'affinité de la dissolution du verre diminue ce qui favorise la croissance du gel protecteur (Vernaz et al., 1990 ; Vernaz and Dussossoy, 1991 ; Jégou, 1998 ; Frugier et al., 2008). Ainsi, les gels formés en mode dynamique sont en général moins protecteurs que ceux formés en mode statique. Un exemple de l'effet du rapport S/V sur la vitesse résiduelle est présenté dans le Tableau 5. Ce dernier montre qu'il n'y a pas d'effet notable de S/V sur la vitesse résiduelle. Pour l'expérience avec $S/V = 400 \text{ m}^{-1}$ il est fort probable qu'en allongeant la durée du test la valeur de la vitesse chuterait.

$S/V (\text{m}^{-1})$	pH (90 °C)	$r_f (10^{-4} \cdot \text{g} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{j}^{-1})$
400	8,35	25
2000	8,66	6
8000	9,04	~6
20000	9,42	1,5

Tableau 5: Valeurs de pH et de vitesses finales calculées après 364 jours de dissolution du verre R7T7 à 90 °C pour différents rapports S/V (données extraites de Vernaz et Dussossoy, (1991)).

1.3.2.6. Influence du débit d'écoulement

En mode dynamique, dans des conditions de solutions diluées où les débits d'écoulement dans les systèmes sont rapides, le verre se dissout relativement plus vite. Cependant, dans les expériences menées sous des débits lents, les éléments dissous du verre s'accumulent dans la solution ralentissant ainsi la vitesse de dissolution du verre. Ce comportement est illustré dans la Figure 10 (Icenhower et Steefel, 2013). Les courbes présentent le tracé du rapport q/S (débit d'écoulement/surface du verre) en fonction du logarithme de la vitesse de dissolution, pour des expériences dans lesquelles la silice n'a pas été ajoutée et d'autres dont la

concentration de silice peut aller jusqu'à 150 mg/L ($T = 90\text{ °C}$ et $\text{pH } 9$). Dans la partie plus étroite coté gauche de la courbe où le rapport q/S est faible, la vitesse de dissolution augmente rapidement d'une manière presque verticale. Les faibles valeurs q/S reflètent un débit lent, une surface grande ou les deux. La transition rapide de la vitesse de dissolution vers des distributions horizontales indique qu'elle devient indépendante des valeurs de q/S . Ces données indiquent une vitesse initiale de dissolution du verre de $0,3\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ dans cet exemple.

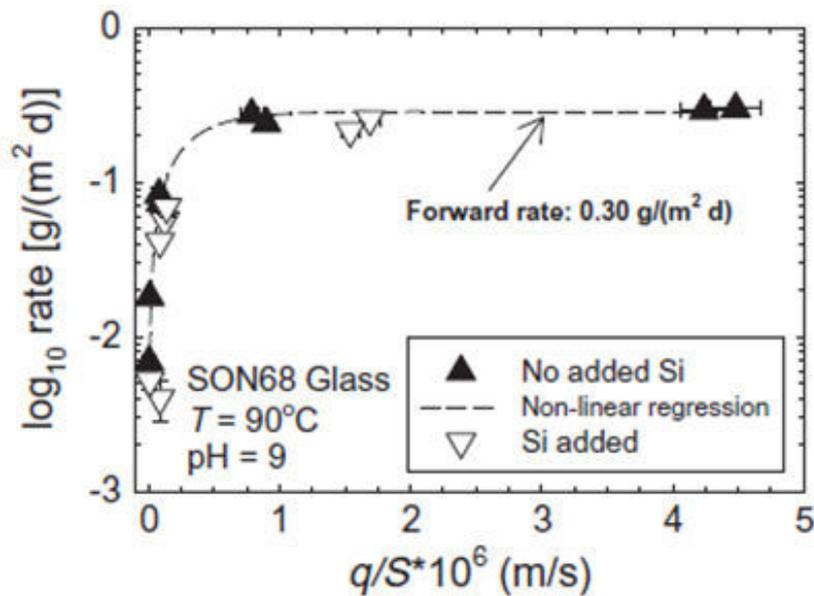


Figure 10: Evolution de \log de la vitesse de dissolution du verre SON68 en fonction de q/S (débit d'écoulement/surface du solide). Les expériences ont été menées à 90 °C et $\text{pH } 9$, avec ou sans ajout de silice dans la solution d'entrée (Icenhower et Steefel, 2013).

1.3.3. La cinétique d'altération du verre nucléaire

L'évolution de la cinétique d'altération du verre nucléaire est assurée par le relâchement d'alcalins ou du bore en fonction du temps. En général, quatre différents régimes de vitesse sont distingués au cours de l'altération (Figure 11). Ces différents régimes peuvent durer plus ou moins longtemps selon la composition du verre et les conditions d'altération.

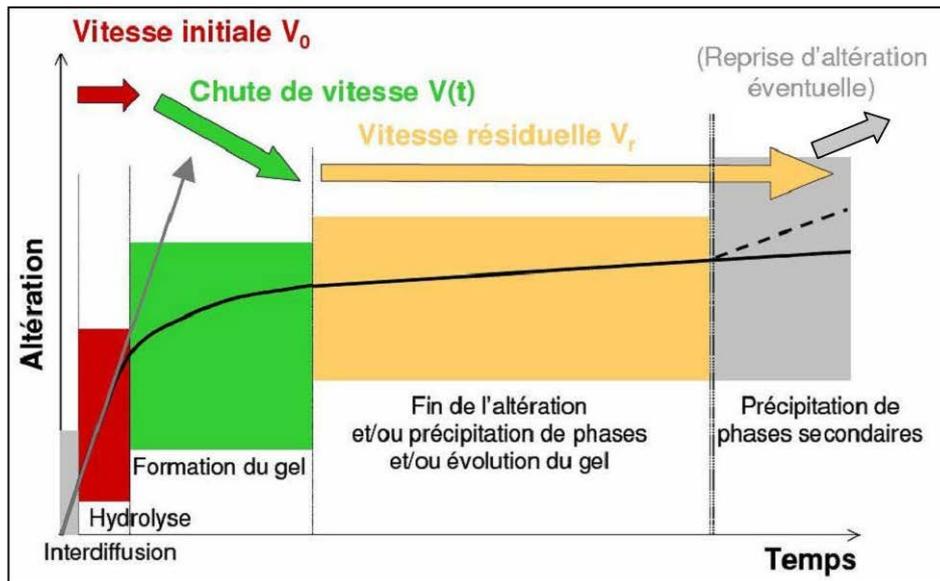


Figure 11: Représentation schématique des différents régimes de vitesse d'altération du verre nucléaire en fonction du temps et les mécanismes associés (Van Iseghem et al., 2006).

1.3.3.1. La vitesse initiale de dissolution

La première étape de l'altération du verre est la plus rapide. Durant cette phase plusieurs mécanismes interviennent : l'hydratation et l'interdiffusion conduisant au relâchement sélectif des éléments les plus mobiles du verre. Rapidement une compétition s'exerce entre l'interdiffusion et l'hydrolyse rendant ce dernier mécanisme prépondérant. La vitesse initiale de dissolution du verre dépend principalement de la température, de la chimie de la solution (force ionique, concentration en alcalins et alcalino-terreux) (Jolivet et al., 2012,a), du pH et de la composition du verre (Grambow, 1985 ; Advocat et al., 1991).

1.3.3.2. La chute de vitesse

Durant cette étape, la solution devient saturée en éléments dissous du verre. La vitesse d'altération ralentit de plusieurs ordres de grandeurs par rapport à la vitesse initiale, et la dissolution devient incongruente. De nombreuses études ont été effectuées pour expliquer cette chute de vitesse, elles mettent en évidence deux mécanismes majeurs. Certains auteurs expliquent ce ralentissement par des effets d'affinités chimiques. En effet, l'augmentation des concentrations des éléments constitutifs du verre en solution entraîne un équilibre thermodynamique soit entre le verre et la solution ou bien entre la pellicule d'altération et la solution (Grambow, 1985 ; Bourcier et al., 1990 ; De combarieu, 2007).

Cette explication a été remise en cause par d'autres auteurs (Jégou, 1998 ; Gin, 2001 ; Rebiscoul et al., 2004) qui considèrent le gel comme une barrière de diffusion limitant les échanges entre le verre et la solution. Le gel est d'autant plus protecteur que la quantité de silicium y est retenue est importante (Ribet et al., 2001). Cependant, des solutions d'altération fortement renouvelées ou très diluées ou encore de faible rapport S/V engendrent un gel très poreux et peu dense qui perd ses propriétés protectrices. Cailleateau (2008) montre par des simulations Monte-Carlo la dépendance de l'effet protecteur du gel à sa morphologie structurale et sa composition.

1.3.3.3. La vitesse résiduelle

Le ralentissement progressif de la vitesse d'altération conduit au régime de vitesse résiduelle. Cette vitesse est relativement constante au cours du temps, elle est inférieure d'environ quatre ordres de grandeur à la vitesse initiale, soit $10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ à 90 °C (Ribet et Grambow, 2008). Deux mécanismes principaux sont à l'origine de ce régime : le transport des espèces (la diffusion des éléments mobiles du verre vers la solution et la pénétration de l'eau dans le verre) et la précipitation des phases secondaires (Frugier et al., 2006). La première hypothèse est renforcée par le fait que la vitesse de relâchement des alcalins et du bore observée après la saturation de la solution vis-à-vis des principaux éléments formateurs, suit une loi de racine carrée du temps. Ce mécanisme est compatible avec un modèle de diffusion dans un solide semi-infini (seconde loi de Fick). La précipitation de phases secondaires consomme les éléments formateurs du gel et limite ainsi ses propriétés passivantes (Gin et al., 2011).

1.3.3.4. La reprise d'altération

Ce régime correspond à une augmentation soudaine de la vitesse d'altération. Il coïncide avec la précipitation de phases secondaires de type zéolithes dont la croissance se fait au détriment du gel (Ribet et Gin, 2004; Fournier et al., 2014). En effet, la précipitation de cette phase consomme l'aluminium et le silicium présents au sein du gel. Ce dernier est donc déstabilisé et perd son pouvoir protecteur, ce qui explique cette reprise brusque d'altération. La vitesse dans ce régime reste cependant très inférieure à la vitesse initiale. Comme il sera détaillé dans le paragraphe (I.3.4.3), les conditions de cette reprise d'altération sont très extrêmes en termes de pH et de température. Ce phénomène ne devrait donc pas se produire en conditions de stockage.

1.3.4. La formation de produits d'altération

De nombreuses études sur les verres par microscopie électronique à transmission ont été réalisées pour déterminer la morphologie de la couche d'altération (Crovisier et al, 1987 ; Abdelouas et al., 1993 ; Abdelouas et al., 1994 ; Ricol 1995 ; Deruelle 1997 ; Rebiscoul, 2004). Les études révèlent la présence dans les couches d'altération d'un mélange de produits amorphes et cristallisés, ces produits peuvent être formés par différents mécanismes. La pellicule d'altération est constituée (en partant du verre sain vers la solution) d'un verre hydraté, d'un gel d'altération et d'une phase cristallisée (Figure 12).

1.3.4.1. Le verre hydraté

Le verre hydraté se forme suite au mécanisme d'interdiffusion ou d'hydratation. Il est caractérisé par un appauvrissement en alcalins mais sa structure n'a pas subi une grande modification par rapport au verre sain. Pour le verre SON68 où le mécanisme de diffusion est rapidement dominé par l'hydrolyse, l'observation de cette fine pellicule est difficile. Elle a été tout de même observée par Gin et al. (2011) et Gin et al. (2013). L'observation de cette pellicule est possible aussi bien pour des verres fortement polymérisés comme les verres rhyolitiques (71-77 % SiO₂) (Friedman et Long, 1984) que pour des verres dont le coefficient de diffusion est élevé comme le cas des verres basaltiques (Luo et Ebert, 1998 ; Stroncik et Schmincke, 2002).

1.3.4.2. Le gel d'altération

Au fur et à mesure que la réaction progresse, la solution d'altération devient de plus en plus riche en éléments dissous du verre notamment les éléments formateurs. Cette étape s'accompagne de la formation d'une couche d'altération amorphe appelée gel, une phase poreuse et hydratée qui se développe entre le verre sain et la solution. Ce gel résulte des mécanismes d'hydrolyse/condensation et/ou de dissolution/précipitation, il est appauvri en éléments solubles du verre (B, Mo...) et en alcalins alors qu'il est enrichi en éléments insolubles (Fe, Zr...), en actinides et en éléments intermédiaires (Si, Ca, Al...) (Noguès, 1984 ; Frugier et al., 2008). Le gel est d'autant plus enrichi en Si que la concentration de cet élément dans la solution est élevée (Vernaz et al., 2001). Son épaisseur peut varier de quelques nanomètres à quelques micromètres. Sa structure (densité, cohésion mécanique...) et sa texture (cristallinité, porosité, perméabilité...) sont grandement influencées par plusieurs

paramètres tels que la composition du verre, le pH, la température, la durée de l'expérience et la composition de la solution (Deruelle, 1997).

A l'heure actuelle, le mécanisme de formation du gel est controversé. Pour les verres basaltiques, beaucoup d'auteurs envisagent un mécanisme de dissolution/précipitation (Zhou et al., 2001 ; Stroncik et Schmincke, 2001 ; Crovisier et al., 2003), ce processus nécessite un équilibre thermodynamique avec la solution entière. La couche formée à la surface du verre appelée palagonite présente une nature différente de celle du verre de départ, elle possède également la même proportion isotopique que la solution d'altération. Ce phénomène a été observé lors de l'altération du verre basaltique dans l'eau de mer (Garlick et Dymond, 1970).

En ce qui concerne les verres nucléaires, certains auteurs (Bunker et al., 1988 ; Angeli et al., 2001 ; Ledieu et al., 2004) étudient la structure des gels par spectroscopie Raman et RMN des noyaux ^{29}Si et ^{17}O , et mettent en évidence l'hypothèse de recondensation in situ des siliciums et des groupes silanols. Il s'agit du mécanisme inverse de l'hydrolyse (réaction 8) où les radicaux Si-OH formés repolymérisent entre eux pour créer de nouvelles liaisons :



Une étude récente d'échange isotopique entre le gel et une solution enrichie en ^{29}Si et ^{18}O vient consolider cette hypothèse (Valle et al., 2010). Les résultats montrent que le gel formé présente une signature intermédiaire entre celle du verre sain et de la solution enrichie. Cependant, les phyllosilicates possèdent le même rapport isotopique que la solution. Ces résultats suggèrent que le gel est formé par un mécanisme d'hydrolyse/condensation in situ alors que la formation de phyllosilicates est liée au mécanisme de dissolution/précipitation.

1.3.4.3. Les phases secondaires

Les phases secondaires précipitent généralement à l'interface entre le gel et la solution à partir à la fois des éléments dissous du verre et des éléments initialement présents dans la solution. Parmi les phases précipitées, on trouve souvent des phyllosilicates qui peuvent se développer dès les premiers instants d'altération (Noguès, 1984). Les phyllosilicates sont des silicates en feuillets, chaque feuillet est constitué par un empilement de couches tétraédriques ou octaédriques, les deux couches sont formées par la superposition de plan d'oxygène et sont déterminées par la géométrie des polyèdres et la coordinance de cations. Pour le verre SON68 altéré à des températures inférieures à 100 °C, les phyllosilicates sont constitués

principalement de serpentines, smectites et chlorites (Noguès, 1984 ; Gin, 1994). La précipitation de ces phases fait intervenir un mécanisme de dissolution/précipitation (Valle et al., 2010). Elle est donc contrôlée par un équilibre thermodynamique (peu d'effet cinétique), et dépend de nombreux paramètres tels que le pH, la température et la chimie de la solution.

Des zéolithes sont aussi apparues lors de l'altération du verre R7T7 sous des conditions extrêmes ($\text{pH} > 10,5$ et $T \geq 150$ °C) (Caurel, 1990). Le mécanisme de formation des zéolithes à $\text{pH} 11,5$ et 90 °C a été proposé par Gin et Mestre (2001). Il est basé sur une succession de cinq étapes :

- Le verre se dissout rapidement et relâche une quantité d'aluminium dans la solution.
- L'aluminium est ensuite consommé pour former des nucléus de zéolithes.
- L'ensemble de l'aluminium présent en solution est consommé, l'aluminium contenu dans le gel migre dans la solution et permet la croissance des zéolithes.
- Le gel est alors déstabilisé et perd ses propriétés protectrices à cause du retrait de l'aluminium.
- Les zéolithes continuent à précipiter en maintenant le pH au-dessus de 10,5.

Contrairement aux phyllosilicates, la précipitation de zéolites est contrôlée par un effet cinétique, elle est toujours associée à une reprise d'altération. Des powellites apparaissent lors de l'altération du verre rhyolitique dans la saumure (Abdelouas, 1996) et du verre SON68 aussi (Abdelouas et al., 1997). La présence des phosphates des terres rares a été aussi rapportée dans la littérature. La nature des phases cristallisées dépend donc des conditions d'altération.

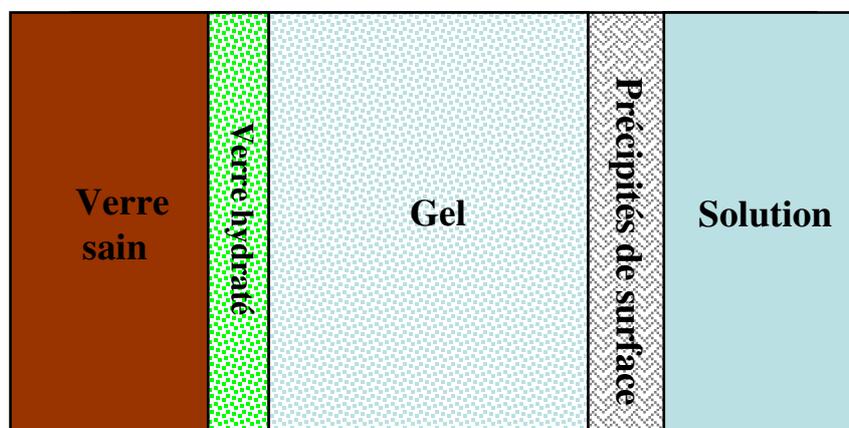


Figure 12: Représentation schématique des différentes phases constituant le verre SON68 altéré en solution aqueuse.

1.3.5. L'influence de l'environnement sur l'altération du verre

Pour bien comprendre les mécanismes d'altération du verre à long terme dans son milieu de stockage géologique, il est nécessaire de comprendre les interactions possibles entre le verre et l'ensemble des matériaux qui l'entourent. Après la défaillance du conteneur de stockage, le verre sera en contact avec l'acier, les produits de corrosion du conteneur, du surconteneur et du chemisage (magnétite, sidérite...), et de la roche argileuse. La présence de ces matériaux en champ proche peut modifier la chimie de la solution et la concentration de silicium en contact avec le verre, ce qui va contribuer à modifier les mécanismes et les cinétiques d'altération du verre.

L'influence de matériaux d'environnement sur l'altération du verre a été beaucoup étudiée (Godon et Vernaz, 1990 ; De Combarieu et al., 2011 ; Michelin, 2011).

1.3.5.1. Effet du fer

Dans le concept de stockage de l'Andra, la corrosion du surconteneur (en acier faiblement allié) peut conduire à la formation de produits de corrosion susceptibles d'avoir une incidence sur la cinétique d'altération du verre. L'influence du conteneur primaire en acier inoxydable sur l'altération du verre est a priori faible (Grambow, 1993).

Dans un premier temps, la corrosion de l'acier pourrait se dérouler dans des conditions oxydantes. Mais rapidement, et grâce à la consommation d'oxygène, le milieu évolue vers des conditions réductrices. La corrosion de l'acier devrait donc se produire dans des conditions majoritairement réductrices. Les principaux produits susceptibles de se former sont les oxydes de fer (la magnétite Fe_3O_4) (McKinley, 85 ; Grauer, 84) et les carbonates de fer (la sidérite $FeCO_3$) (De Combarieu et al., 11). En présence de silice et de sulfures dissous, le fer peut être consommé pour former des ferrosilicates et des sulfures de fer (El Mendili et al., 2013 a,b,c,d).

La nature des produits de corrosion dépend du pH, de la température, de l'humidité relative, de pCO_2 , du potentiel redox du milieu environnant et de l'argile et de l'activité microbienne (Inagaki et al., 1996 ; De Combarieu et al., 2007 ; Ben Lagha et al., 2007 ; El Hajj, 2010). De nombreuses expériences ont été menées sur l'altération du système verre/fer (McVay et Buckwalter, 1983 ; De Combarieu et al., 2007), mais aussi sur le verre en présence de $FeCl_2$ et $FeCl_3$ (Pan et al., 2003) ou encore sur le système verre/produits de corrosion (Inagaki et al., 1996). Ces études révèlent une augmentation de l'altération du verre en présence du fer

quelle que soit sa forme. Deux mécanismes majeurs sont envisagés pour expliquer cette augmentation :

a) La sorption du silicium sur les produits de corrosion :

La capacité de sorption de chaque produit dépend du nombre de sites de surface. Ainsi, plus la quantité de produits de corrosion ou sa surface spécifique est grande, plus cette capacité est importante et plus le temps nécessaire pour atteindre la saturation en solution sera important (Grambow, 1987a,b). La présence de la magnétite en solution permet, selon la disponibilité de sites de surface, de maintenir à long terme des vitesses d'altération élevées, parfois proche de la vitesse initiale (Godon et al., 2013). Dans un milieu anoxique Inagaki et al. (1998) montrent que la vitesse de relâchement des éléments est trois fois plus rapide lorsque la magnétite est présente dans la solution. Mayant (2009) et Mayant et al. (2008) montrent également une grande capacité de rétention de l'acide silicique à la surface de la magnétite à la fois dispersée et compactée. Philippini et al. (2005) ont montré la sorption de Si sur la magnétite et d'autres produits de corrosion du fer. La sorption de Si augmente avec le pH dans le domaine 3-7, elle atteint un plateau puis elle diminue pour un pH supérieur à 9. Les auteurs ont déterminé une capacité de sorption de : $(19 \times 10^{-6} \text{ mol}_{\text{Si}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{magnétite}})$ pour la magnétite, $(79 \times 10^{-6} \text{ mol}_{\text{Si}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{goethite}})$ pour la goethite et $(20 \times 10^{-6} \text{ mol}_{\text{Si}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{sidérite}})$ pour la sidérite.

b) La formation de silicate de fer :

Le deuxième mécanisme responsable de l'augmentation de la vitesse de dissolution du verre serait la précipitation de phases silicatées qui consomment le silicium. Un grand nombre de chercheurs suggère la formation de silicates de fer. Cette phase a pu être observée dès le début de l'altération, après seulement 28 jours à 90 °C (Mc Vay et Buckwalter, 1983). Des silicates de fer en feuillet ont été aussi observés à la surface des billes de métal et des grains de verre altérés à 90 °C (Frugier et al., 2009; Burger et al., 2013 ; Michelin et al., 2013). Les auteurs relient la formation de ces silicates à une concentration suffisamment importante en fer dissous dans la solution. Dans les expériences d'altération à 90 °C du système verre/fer/argile réalisées par De Combarieu et al. (2011), les silicates de fer apparaissent à l'interface entre l'argile et le fer après la corrosion totale de ce dernier. Les auteurs attribuent la formation de ces phyllosilicates à la transformation de l'argile plutôt qu'à l'altération du verre.

1.3.5.2. Effet de l'argile

La roche argileuse est principalement composée de silicate et d'aluminium, et peut contenir jusqu'à 25 % d'eau. Tout comme le fer, l'argile peut interagir avec les éléments dissous du verre notamment le silicium, changer la chimie de la solution environnante et former d'autres phases solides. L'interaction de silicium avec l'argile dépend de la nature de ses espèces présentes en solution qui dépendent elles-mêmes du pH. Pour des valeurs de pH entre 7 et 9 le silicium se trouve majoritairement sous forme $\text{Si}(\text{OH})_4$. En contact avec l'argile, la vitesse d'altération du verre augmente (Lanza et Ronsecco, 1982), cette augmentation est causée par un maintien sur des périodes plus longues des régimes de vitesse d'altération initiale (Godon, 1997). La présence d'argile peut en effet retarder la formation de cette couche protectrice (Gin et al., 2001), les auteurs montrent que les éléments formateurs du gel tels que Si, Al et Ca migrent dans l'argile de façon continue entravant ainsi leur précipitation sur le gel. Peu à peu la cinétique d'altération devient plus lente et la couche protectrice commence à se développer (Godon et Vernaz, 1990).

Plusieurs mécanismes sont proposés dans la littérature pour expliquer la consommation de la silice par l'argile : transformation structurale de l'argile initiale (Jullien et al., 1997), nucléation/croissance à partir de l'acide orthosilicique (H_4SiO_4) (Curlik et Forgac, 1996) et piégeage interfoliaire de silicium (Endo et al., 1981). Dans tous les cas, la consommation de silicium aura des effets négatifs sur la durabilité du verre. Les interactions entre le verre et l'argile dépendent de plusieurs paramètres tels que : le pH, la température, le rapport S/V et le rapport de la masse d'argile sur la masse du verre. Elles dépendent aussi de la composition du verre, par exemple, pour les verres à teneur élevée en Al, la destruction de la couche passivante est susceptible d'avoir lieu. Dans ce cas, la précipitation des éléments (Si et Al) augmente la vitesse résiduelle d'altération du verre.

D'autre part, Lemmens (2001) montre qu'en présence d'argile à des concentrations élevées, la vitesse de dissolution du verre SON68 diminue. La concentration de saturation en Si ($C^*_{\text{Si},\text{saturation}}$) est plus élevée en présence d'argile que dans une solution qui ne contient pas initialement de l'argile. Il a expliqué cette faible vitesse résiduelle d'altération par une précipitation de Si dans la solution après la saturation des sites de sorption de l'argile.

Des expériences de percolation sur la diffusion de ^{32}Si dans l'argile ont été modélisées par un modèle mathématique décrivant la dissolution du verre nucléaire disposé directement dans

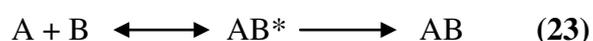
l'argile (Aertsens et al., 2003). Le modèle combine la loi de vitesse de dissolution du premier ordre avec la diffusion de la silice dissoute dans l'argile. Conformément à ce modèle, les principaux paramètres décrivant la dissolution du verre sont : le produit de diffusion de la porosité accessible η , le facteur de retard R et le coefficient de diffusion apparent de la silice dans l'argile D_{app} . Le silicium dissous semble être fortement retardé dans l'argile, la valeur du facteur de retard varie entre 100 et 300. Le coefficient de diffusion apparent de la silice dans l'argile D_{app} est estimé entre 2×10^{-13} et $7 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

1.3.6. La modélisation de la cinétique d'altération du verre

Dans le cadre de l'étude des verres nucléaires, la modélisation a toujours suscité l'intérêt des chercheurs. Elle permet de prédire le comportement à long terme des verres nucléaires. Les effets d'affinités chimiques ont été évoqués pour expliquer la chute de vitesse. Ainsi, les premiers modèles sont fondés sur la théorie de l'état de transition. Au début des années 90, la notion d'équilibre thermodynamique entre le verre et la solution a été remise en question par certains auteurs, qui commencent à considérer le gel comme une barrière diffusive. Ce paragraphe décrit l'évolution des principaux modèles conçus pour décrire le ralentissement de la cinétique d'altération.

1.3.6.1. Cinétiques liées à la théorie de l'état de transition

La théorie de l'état de transition a été développée en 1935 par Eyring. Elle suppose qu'une réaction élémentaire de réactifs (A et B) implique le passage par un état de transition ou un complexe activé (AB^*) qui correspond à un maximum d'énergie (Figure 13). Ce complexe se décompose ensuite pour donner les produits de réaction (AB). La réaction élémentaire est schématisée comme suit :



Cette réaction est caractérisée par un équilibre chimique entre les réactifs et le complexe activé et une irréversibilité entre ce dernier et les produits de réaction. Cette décomposition irréversible diminue l'affinité chimique de la réaction et tend finalement vers un état d'équilibre chimique du système.

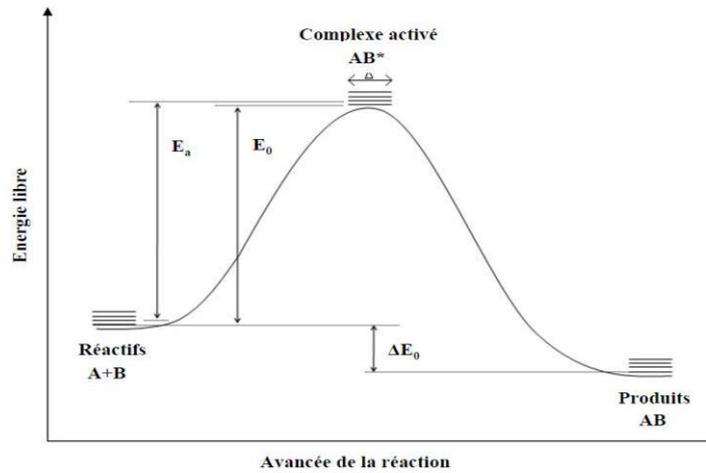


Figure 13: Déroulement d'une réaction chimique élémentaire selon la théorie de l'état de transition.

Dans les années 80, Aagaard et Helgeson (1982) ont proposé un modèle général basé sur les activités des complexes activés surfaciques. Ils proposent que le mécanisme global de dissolution se décompose en une succession d'étapes élémentaires en série, dont la vitesse globale est contrôlée par la réaction élémentaire la plus lente. L'expression générale de la vitesse de dissolution d'un minéral s'écrit comme :

$$v = k_+ \left(\prod_i a_i^{-v_{i,j}} \right) \left(1 - \exp\left(-\frac{A}{\sigma RT}\right) \right) \quad (24)$$

Où k_+ est la constante cinétique d'hydrolyse du minéral, a_i l'activité chimique de l'espèce i dans l'étape élémentaire limitante j , $v_{i,j}$ le coefficient stœchiométrique du réactif i correspondant à la réaction de formation du complexe activé j , A l'affinité chimique de l'ensemble de la réaction, σ l'ordre de la réaction vis-à-vis du complexe activé, R la constante des gaz parfaits et T la température.

L'affinité chimique est définie comme la variable de l'avancement de la réaction :

$$A = -\frac{dG}{d\xi} \quad (25)$$

Où G correspond à l'enthalpie libre de réaction et ξ le degré d'avancement de la réaction. Elle peut donc également s'écrire sous la forme :

$$A = -\sigma RT \ln \frac{Q}{K} \quad (26)$$

Où Q représente le produit d'activité ionique de la réaction globale et K la constante d'équilibre.

Cette hypothèse a été remise en cause sur le contenu de la fonction d'affinité par Lasaga et al. (1994). Ils considèrent que la fonction d'affinité doit tenir compte de la réaction globale de dissolution et précipitation sur l'ensemble des éléments du matériau. Cependant, le produit des activités $\prod_i a_i^{n_i}$ du terme cinétique reste indissociable de l'étape élémentaire limitante.

Ainsi, Lasaga (1995) définit une loi cinétique générale de dissolution d'un verre ou d'un minéral silicaté dans laquelle le terme d'affinité tient compte de tous les constituants. Cette loi peut s'écrire comme suit :

$$v = k_0 S \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) a_{H^+}^{n_{H^+}} \prod_i a_i^{n_i} f(A) \quad (27)$$

Où k_0 est la constante cinétique d'hydrolyse, S la surface effective du solide en contact avec la solution, E_a l'énergie d'activation de l'ensemble de la réaction, a_{H^+} l'activité des protons en solution et $f(A)$ la fonction d'affinité associée à la réaction globale d'altération du matériau. La fonction d'affinité reste très discutée, pourtant elle a été à l'origine de nombreux modèles cinétiques qui décrivent la dissolution des verres borosilicatés comme le précise le paragraphe suivant.

1.3.6.1.1. Le modèle de Grambow (1985)

En 1985, Grambow propose selon la théorie de l'état de transition un modèle d'altération des verres. Il considère l'hydrolyse de la dernière liaison du tétraèdre de silice comme l'étape irréversible limitante :



La loi de vitesse ne dépend donc que du pH et de l'activité de l'acide orthosilicique, elle décrit une cinétique du premier ordre :

$$v = v_0 \left[1 - \left(\frac{C_{\text{Si}(solution)}}{C_{\text{Si}(saturation)}^*} \right) \right]^\sigma = v_0 \left[1 - \left(\frac{a(\text{H}_4\text{SiO}_4)}{a^*(\text{H}_4\text{SiO}_4)} \right) \right] \quad (29)$$

Où v_0 est la vitesse initiale de dissolution, $a(H_4SiO_4)$ l'activité de l'acide orthosilicique en solution et $a^*(H_4SiO_4)$ l'activité de l'acide orthosilicique à saturation.

Ce modèle est remis en question par certains auteurs à cause du choix de l'étape limitante. En effet, des calculs ab initio récents indiquent que l'étape limitante est l'hydrolyse de la liaison Q^2 -Si-O-Si (Criscenti et al, 2006), ou encore Q^3 -Si-O-Si (Pelmenschikov et al., 2001).

1.3.6.1.2. Le modèle de Bourcier et al. (1990)

La notion d'un équilibre thermodynamique entre le verre et la solution a été aussi remise en cause par la simple constatation qu'il est impossible de former un verre à partir d'une solution aqueuse. Bourcier et al. (1990) envisagent un équilibre thermodynamique entre la solution et le gel. Ils proposent donc un modèle où la vitesse d'altération est contrôlée par la dissolution du gel :

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{S}{V} \nu k \left(1 - \frac{Q}{K_{gel}} \right) \quad (30)$$

Avec C_i la concentration de l'élément i en solution, S/V rapport surface du verre sur volume de solution, ν coefficient stœchiométrique associé à l'élément i dans le gel, k constante cinétique ($6,1 \times 10^{-9} \text{ mg.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$), Q le produit d'activité ionique caractérisant la solubilité du gel et K_{gel} le produit de solubilité du gel. Dans cette approche le gel est considéré comme une solution solide de composés amorphes et d'hydroxydes : SiO_2 amorphe, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ amorphe, la gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$, la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$. La fonction d'affinité chimique est donc calculée à partir de ces composants.

1.3.6.1.3. Le modèle de Daux et al. (1997)

En se basant sur les résultats de Bourcier, Daux et al. (1997) tentent de modéliser la dissolution des verres basaltiques. Ils considèrent que la couche de verre hydraté formée par le départ des alcalins et des alcalino-terreux va réagir avec les ions hydroxydes et se dissocier :



La vitesse de dissolution du verre est contrôlée par cette pellicule de verre hydraté qui passe par un état de transition, la loi de vitesse s'écrit :

$$V = V_0 (\text{OH}^-)^{0,39} \left[1 - \frac{Q}{K_{VH}} \right] \quad (32)$$

Avec V_0 la constante de vitesse, Q le produit ionique des éléments du verre hydraté ($Q = (\text{H}_4\text{SiO}_4) (\text{Al}(\text{OH})_4^-)^{0,36} (\text{Fe}(\text{OH})_3)^{0,18} (\text{OH}^-)^{-0,36}$) et K_{VH} le produit de solubilité du verre hydraté. Contrairement au modèle de Bourcier, la constante K_{VH} peut être déterminée expérimentalement en traçant $\frac{V}{(\text{OH}^-)^{0,39}} = f(Q)$ et en déduisant de la droite la pente (V_0/K) et l'ordonnée à l'origine V_0 .

1.3.6.2. Evolution des modèles : prise en compte de la diffusion

Au début des années 90, certains auteurs commencent déjà à considérer le gel comme une barrière diffusible entre le verre et la solution. Les nouveaux modèles développés intègrent peu à peu les mécanismes de diffusion, c'est le cas du modèle GM2001 (Grambow et Müller, 2001) et plus tard le modèle GRAAL (Frugier et al., 2008).

1.3.6.2.1. Le modèle de Delage et al. (1992)

Le modèle de Delage et al. (1992) est basé sur la notion d'équilibre thermodynamique entre le verre et la solution mais en intégrant un facteur de rétention f du gel qui reflète son pouvoir protecteur. La loi de vitesse de dissolution s'exprime donc :

$$v = v_0 \left(\frac{1 - C_{Si} / C^*}{1 + \frac{v_0 C_{slb} x}{DC^*}} \right) \quad (33)$$

Avec C_{Si} et C^* la concentration en silicium en solution et à saturation, x l'épaisseur de verre altéré, D le coefficient de diffusion apparent du silicium dans le gel et C_{slb} la concentration en silicium solubilisable ($C_{slb} = C_0(1-f)$) où C_0 est la concentration en silicium dans le verre.

Cette loi était à la base des modèles PREDIVER (Jollivet et al., 1998) et LIXIVER (Jollivet et al., 2000). Les modèles s'appuient sur les hypothèses suivantes :

- La quantité de silicium apportée par la dissolution du verre et non piégée dans le gel est égale à celle qui diffuse à travers les pores du gel.
- L'altération est isovolumique.
- Dans l'eau interstitielle du gel, le gradient de concentration en silicium est linéaire.

Les données d'entrée nécessaires à la modélisation sont donc : la température, le taux de renouvellement et le pH de la solution altérante, le rapport S/V , le taux de rétention du

silicium dans le gel et le coefficient de diffusion apparent du silicium. Tous les paramètres sont connus à l'exception de ce dernier, sa valeur est alors ajustée pour reproduire les résultats expérimentaux. Cette modélisation a été validée pour des températures variant entre 50 °C et 250 °C, et de rapports S/V compris entre 10 et 20000 m^{-1} .

I.3.6.2.2. Le modèle $r(t)$ Ribet et al. (2001)

Dans ce modèle (Figure 14), certains éléments comme le bore sont complètement relâchés dans la solution, d'autres sont retenus dans le gel. Le modèle considère que le relâchement des radionucléides est congruent et l'altération du verre est isovolumique. Le gel formé est considéré comme le mécanisme responsable de la diminution de la vitesse d'altération.

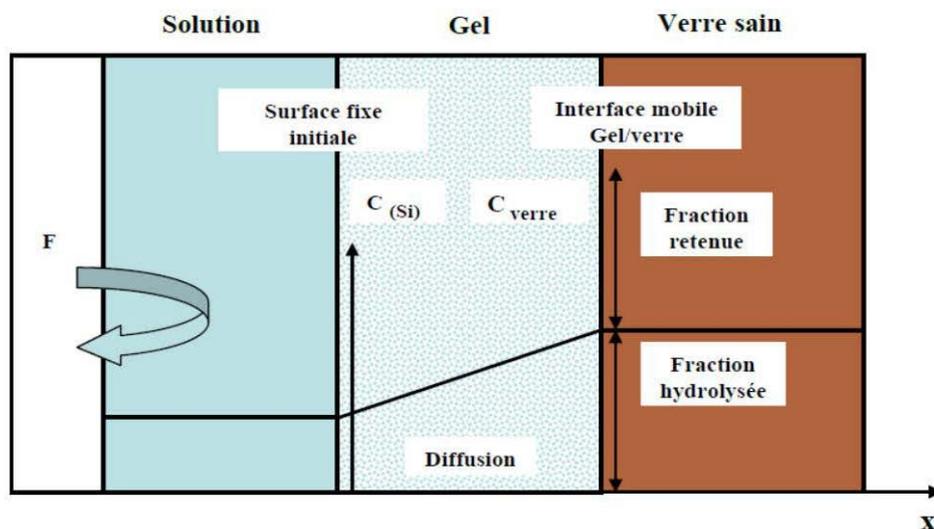


Figure 14: Représentation schématique du modèle $r(t)$.

Ce modèle est basé sur trois paramètres D_g , C^* et α qui ne sont pas des propriétés intrinsèques du verre mais plutôt des propriétés du système verre/gel qui sont corrélées. Le premier paramètre D_g est le coefficient de diffusion de la silice à travers le gel, le second paramètre C^* correspond à sa concentration au niveau du front d'altération à laquelle la transformation du verre en gel s'arrête, et le troisième paramètre α représente le facteur de rétention de la silice dans le gel.

I.3.6.2.3. Le modèle GM2001 (Grambow et Müller, 2001)

Par ailleurs, Grambow et Müller (2001) améliorent le modèle de Grambow (1985). Dans le nouveau modèle les auteurs tiennent compte de la diffusion des espèces siliceuses dans le gel et de l'eau dans le verre, qui peuvent être responsables d'une solubilité apparente et variable à

l'interface gel/solution. Ils considèrent que la chute de la vitesse de dissolution du verre est due à la fois à une faible affinité de la corrosion (atteinte de l'état de saturation de la silice en solution) et à la formation d'une couche de verre hydraté entre le verre sain et le gel qui constitue une barrière de diffusion face à la pénétration des molécules d'eau dans le réseau vitreux. La Figure 15 représente un schéma de ce modèle.

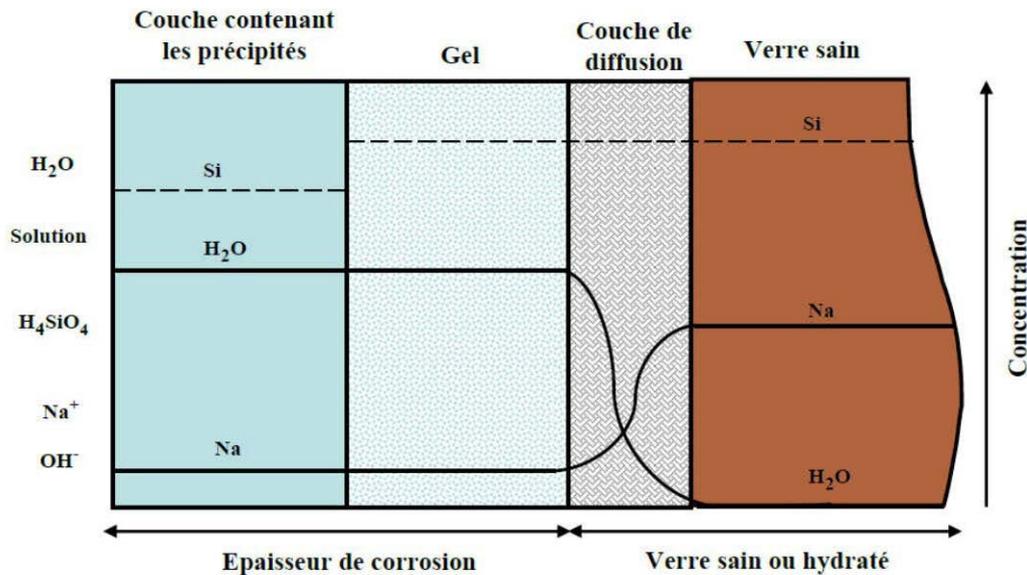


Figure 15: Représentation schématique du modèle GM2001 Grambow et Müller. (2001).

Selon ce modèle, la vitesse de dissolution du verre $U(t)$ est définie par la croissance de la couche d'altération $L(t)$ en fonction du temps : $U(t) = dL/dt$. Cette couche se développe à l'interface gel/solution (l'origine $x = 0$). Le modèle est décrit par une équation de dispersion/advection/réaction de type :

$$\frac{\partial C_{H_2O,verre}}{\partial t} = D_{H_2O,eff} \frac{\partial^2 C_{H_2O,verre}}{\partial x^2} - U(t) \frac{\partial C_{H_2O,verre}}{\partial x} - kC_{H_2O,verre} \quad (34)$$

Avec $C_{H_2O,verre}$ la concentration de molécules d'eau libre (kg.m^{-3}), D_{H_2O} le coefficient de diffusion effectif de l'eau dans le verre ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), x la distance de l'interface verre/solution (m), $U(t)$ la vitesse de dissolution du verre ($\text{m}.\text{s}^{-1}$) et k la constante de vitesse qui décrit l'immobilisation des molécules d'eau par la formation de groupes silanols ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$). Comme il a été décrit précédemment, cette équation tient compte de l'effet de saturation en

silice et de l'effet du gel protecteur. Une contrainte de bilan de masse exige que le flux des constituants dissous du verre soit égal au flux traversant le gel considéré comme barrière :

$$-\phi D_{Si} \left(\frac{\partial m_{Si}}{\partial L} \right) \rho_{sol} = k_+ FS \beta \left(1 - \frac{m_{Si,int} \gamma_{Si}}{K_{SiO_2}} \right) \quad (35)$$

Avec ϕ la porosité du gel sans unité, D_{Si} le coefficient de diffusion de l'acide silicique dans le gel ($m^2.s^{-1}$), m_{Si} et $m_{Si,int}$ sont respectivement les molarités de l'acide silicique dans la solution et à l'interface verre/solution ($mol.kg^{-1}$), ρ_{sol} la densité de la solution ($kg.m^{-3}$), k_+ constante de vitesse ($kg.m^{-2}.s^{-1}$), FS le facteur de conversion pour passer du $kg_{verre}.m^{-2}.s^{-1}$ en $mol_{Si}.m^{-2}.s^{-1}$, il prend en compte la rétention de silice dans la couche du gel et s'exprime en ($mol.kg^{-1}$), $\beta = s_r/s$ un rapport sans unité caractérisé par la surface totale s_r (m^2) sur la surface s perpendiculaire au transfert de masse (m^2), K_{SiO_2} constante à saturation sans unité et γ_{Si} le coefficient d'activité de l'acide silicique sans unité.

Le modèle considère que la concentration en acide silicique est constante à une distance définie de la surface du verre dissout d'où l'équation :

$$\frac{\partial m_{Si}}{\partial L} = \frac{m_{Si,CCB} - m_{Si,int}}{L} \quad (36)$$

Avec $m_{Si,CCB}$ fait référence à des modèles de limite de concentrations en silice (CCB) (Murphy et al., 1989). En combinant les équations ci-dessus et la loi de vitesse basée sur l'affinité générale, la vitesse d'altération du verre est donnée par :

$$r_{glass}(T) = k_+(T) \left(1 - \frac{k_+(T)FS\beta L + \phi D_{Si}(T)m_{Si,CCB}\rho_{sol}}{K_{SiO_2}(T)\phi D_{Si}(T)\rho_{sol} + k_+(T)FS\gamma_{Si}\beta L} \gamma_{Si} \right) \quad (37)$$

Ce modèle a été appliqué avec succès pour décrire l'altération du verre SON68 en conditions de saturation (Ferrand et al., 2006 ; Neeway et al., 2011 ; Neeway, 2011).

1.3.6.2.4. Le modèle GRAAL (Frugier et al., 2008)

Actuellement, le modèle GRAAL (Glass Reactivity with Allowance for the Alteration Layer) est le plus privilégié en France pour prédire le comportement à long terme du verre SON68.

Comme on peut le voir sur la Figure 16, ce modèle décrit la dissolution du verre comme une succession de quatre mécanismes clés :

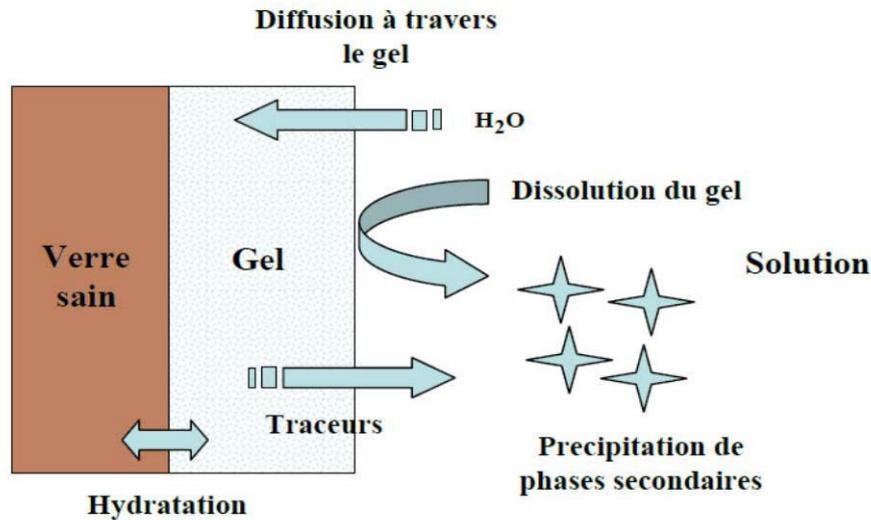


Figure 16: Schéma simplifié des principaux mécanismes d'altération du verre SON68 pris en compte dans le modèle GRAAL (Frugier et al., 2008).

La formation d'un gel d'altération :

Suite à des réactions d'hydratation, d'échange ionique et de diffusion une couche amorphe se développe à l'interface entre le verre et la solution (les mécanismes sont bien détaillés dans le paragraphe I.3.1). La structure du gel subit par la suite une réorganisation graduelle par des réactions d'hydrolyse et de condensation. Le gel résultant est appelé interface réactive passivante (IRP). La formation de l'IRP est traduite dans ce modèle par la relation suivante :

$$\frac{de}{dt} = \frac{r_{hydr}}{1 + \frac{er_{hydr}}{D_{IRP}}} - \frac{dE}{dt} \quad (38)$$

Avec e l'épaisseur de l'IRP (μm), r_{hydr} la vitesse d'hydratation ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), D_{IRP} le coefficient de diffusion de l'eau dans l'IRP ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) et E l'épaisseur de l'IRP dissous à l'instant t (μm).

La dissolution du gel :

La stabilité du gel formé précédemment est directement liée à la concentration de ces principaux éléments formateurs (Si, Zr, Ca, Al,...) dans la solution, elle dépend aussi du débit d'écoulement de l'eau dans le système. L'équation qui décrit la dissolution du gel peut s'écrire comme suit :

$$\frac{dE}{dt} = r_{diss} \left(1 - \frac{C_{Si}(t)}{C_{sat}} \right) \quad (39)$$

Avec r_{diss} la vitesse de dissolution de l'IRP en eau pure ($m.s^{-1}$), C_{Si} et C_{sat} la concentration de H_2SiO_4 en solution et à saturation (à l'équilibre entre l'IRP et la solution aqueuse) ($kg.m^{-3}$).

La diffusion à travers le gel :

L'interface réactive passivante constitue une barrière de diffusion de l'eau vers le verre et des ions solvatés du verre vers la solution. Cet effet inhibiteur du transport à travers cette couche contrôle l'altération globale du verre. Ainsi, les auteurs considèrent ce phénomène comme l'étape limitante de ce processus.

La précipitation des phases secondaires :

Les éléments dissous du verre peuvent précipiter sous forme de phases secondaires cristallisées à la surface externe du gel ou en solution. Ce modèle prend en considération la formation de ces phases qui peuvent déstabiliser le gel et conduire au maintien d'une vitesse résiduelle, voire à entraîner une reprise d'altération. L'équation de précipitation d'une phase secondaire est donnée par :

$$\frac{dM_{pr}}{dt} = \rho' k' S' \left(\frac{C_{Si}(t)}{C_{sat}} \right) \quad (40)$$

Avec M_{pr} la masse de phase précipitée à l'instant t (kg), ρ' sa masse volumique ($kg.m^{-3}$) et S' sa surface de précipitation (m^2). Ce modèle a été développé par Frugier et al. (2009), les auteurs proposent une version géochimique qui combine trois phénomènes majeurs : l'équilibre chimique en solution, le transport de l'eau et des ions par convection ou diffusion et la diffusion d'éléments à travers l'interface passivante. Les résultats de ce modèle ont été comparés avec des données expérimentales pour le verre SON68 altéré dans l'eau pure à la fois en mode statique et en mode dynamique. La comparaison montre que le modèle est très satisfaisant vis-à-vis de la variation du pH et de la concentration des éléments en solution en fonction du temps. La version géochimique du modèle GRAAL est maintenant validée quels que soient les rapports (S/V) et (q/s). Une version simplifiée "analytical GRAAL" est proposée par Minet et al. (2010), elle ne tient compte que de la concentration de silicium à saturation C_{sat} , et la précipitation de phases néoformées est décrite par une relation d'affinité pour le silicium au-dessus d'un seuil de précipitation. Cette version simplifiée est capable de

prédire les quantités du verre altéré et les variations de concentration de silicium et de bore sous forme analytique ou semi-analytique.

I.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rappelé quelques notions sur la gestion des déchets issus de l'industrie nucléaire, tous particulièrement les déchets de haute activité à vie longue HAVL. Le concept de stockage envisagé par l'Andra consiste à limiter la migration des radionucléides vers la biosphère. Nous avons aussi présenté la structure des verres de confinement et les mécanismes de leur altération en milieu aqueux, à savoir l'hydratation, l'interdiffusion ou l'échange ionique, l'hydrolyse du réseau vitreux, la condensation d'espèces dissoutes et la précipitation de phases secondaires. La succession de ces mécanismes conduit au développement d'une pellicule d'altération constituée d'un gel amorphe et de phases secondaires cristallisées à partir des éléments libérés par le verre qui précipitent conjointement ou non avec les éléments présents en solution. Cette pellicule peut être formée par un processus d'hydrolyse/condensation et/ou par un processus de dissolution/précipitation. Sa morphologie dépend essentiellement des conditions opératoires telles que la composition du verre et de la solution d'altération, le pH et la température. Les matériaux en champ proche tels que l'argilite et les produits de corrosion du conteneur peuvent modifier la chimie de la solution et interagir avec le Si modifiant ainsi les mécanismes et les cinétiques d'altération du verre. Des modèles ont été fondés sur des données expérimentales afin de prédire le comportement du verre sur le long terme.

Les objectifs de la thèse consistent à affiner les données expérimentales sur l'altération du verre en phase vapeur et en phase aqueuse saturée en silice en présence ou pas de matériaux de champ proche. Nous nous sommes concentrés sur des études à basses températures (35, 50 et 90 °C), plus représentatives des températures attendues en stockage. Les études en phase vapeur prendraient en compte la période sous-saturée en eau qui pourrait durer de l'ordre de quelques milliers d'années notamment à cause de l'hydrogène produit par la corrosion des éléments métalliques (ex : surconteneur). Le travail de la thèse concerne particulièrement l'étude des cinétiques et des mécanismes d'hydratation ou de dissolution du verre, l'identification des phases secondaires et la modélisation des processus d'altération du verre.

Chapitre II :

Mécanismes et cinétiques
d'altération du verre SON68
en phase aqueuse

Chapitre II : Mécanismes et cinétiques d'altération du verre SON68 en phase aqueuse

II.1. Introduction

Ce chapitre est consacré aux expériences d'altération du verre SON68 en milieu aqueux riche en silicium. Le verre est dans un premier temps altéré à différentes températures (35, 50 et 90 °C). Le choix de ces valeurs de température est motivé par plusieurs raisons : 90 °C (température attendue après la fermeture des galeries de stockage) ; 50 °C (température attendue après la rupture du surconteneur métallique¹) et 35 °C (température intermédiaire attendue lors de la décroissance thermique) (Andra, 2005). Nous présentons d'abord le protocole expérimental, puis les cinétiques et les vitesses de lixiviation du verre. Des analyses du verre altéré par MEB/EDX et microscopie Raman seront également présentées. Dans un deuxième temps, un traçage isotopique par ²⁹Si du verre ou de la solution d'altération sera effectué pour comprendre les mécanismes de formation des pellicules d'altération et les échanges entre le verre et la solution altérante. Les méthodes analytiques utilisées (principalement ICP-MS-HR et TOF-SIMS) seront présentées.

II.2. Méthode expérimentale

II.2.1. Préparation des poudres et des lames de verre

Les expériences ont été réalisées sur le verre SON68 non radioactif analogue du verre actif R7T7 (Tableau 3). Des expériences supplémentaires ont été menées sur le verre SON68 dopé en ²⁹Si (²⁹Si/²⁸Si = 0,16) sachant que le rapport naturel est (²⁹Si/²⁸Si = 0,0508). Les lames de verre de (1 cm × 1 cm × 0,1 cm) sont découpées dans des barreaux de (2,5 cm × 2,5 cm × 40 cm) fournis par le CEA. Elles sont ensuite polies à l'eau puis à l'aide d'une suspension diamantée jusqu'à une épaisseur de 0,05 cm et une rugosité de surface d'un micron. Les lames et les morceaux restants sont ensuite broyés et tamisés à la main afin d'éviter de produire une fraction de poudre très fine. La fraction 32-100 µm est utilisée dans ce travail : le choix de cette fraction résulte d'un compromis entre la surface spécifique suffisamment élevée et la taille qui empêche une dissolution complète de particules de verre au cours de l'altération. Les particules et les lames sont lavées séparément à l'éthanol pendant

¹ Température considérée par l'Andra au démarrage de cette thèse, et susceptible d'évoluer lors de l'optimisation des concepts de stockage.

une heure en utilisant un bac à ultrasons pour éliminer les fines particules et éviter une éventuelle préaltération. La surface spécifique mesurée par la méthode BET donne une valeur de $0,73 \pm 0,07 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour la poudre de verre SON68 non dopé et une valeur de $0,37 \pm 0,01 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le verre dopé en ^{29}Si .

II.2.2. Préparation de solutions d'altération

Initialement, deux solutions stocks de 1500 mg/L ^{28}Si ou ^{29}Si ont été préparées en dissolvant respectivement une poudre de SiO_2 (Aldrich) ou $^{29}\text{SiO}_2$ à 99,9 % atomique de ^{29}Si (Euriso-Top) dans une solution de NaOH 0,2M. Les analyses par ICP-MS et ICP-MS-HR donnent des valeurs de $1505 \pm 60 \text{ mg/L}$ de ^{28}Si et $1500 \pm 15 \text{ mg/L}$ de ^{29}Si . La solution de lixiviation correspond à une eau synthétique représentative de l'eau de site à l'équilibre avec l'argilite de Callovo-Oxfordien (COx). La composition chimique de cette solution a été calculée à différentes températures par le BRGM (Gaucher et al., 2009). Les compositions de référence considérées pour notre étude et issues de ces travaux sont rappelées dans le Tableau 6.

Afin de travailler dans des conditions de saturation en Si, l'eau de COx a été ajustée à 42 mg/L de Si. Le choix de cette valeur est basé sur le travail précédent réalisé par Neeway (2011). La concentration de Si est donc ajustée par ajout d'une solution stock, contenue dans une bouteille en Téflon, donnant un pH allant de 6,6 à 7,5. Afin d'éviter la précipitation de Si en solution et de garder des conditions de saturation en Si, le pH a été ajusté à 8 en utilisant une solution de NaOH 2M. La solution de lixiviation dopée en ^{29}Si a été préparée par la dilution de la solution stock de 1500 mg/L de ^{29}Si dans l'eau de COx à 90 °C ne contenant pas de silice. Les analyses chimiques des solutions de lixiviation donnent des concentrations en Si variant entre 38 et 40 mg/L, une faible partie de ce dernier a précipité à pH 8. Les solutions de lixiviation ont été changées tous les mois afin d'éviter leur dégradation. Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau ultrapure.

Nature	Formule	Marque	Concentration (mmol/L)		
			35°C	50°C	90°C
Cl ⁻	variée		41	41	41
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	Prolabo	15,6	14	10
Na ⁺	variée		45,6	42	39
K ⁺	KCl	Aldrich	1	1	0,96
Ca ²⁺	CaCl ₂ ·2H ₂ O	Aldrich	7,36	9,9	10
Mg ²⁺	MgCl ₂ ·6H ₂ O	Merck	6,67	4,1	2,5
Sr ²⁺	SrCl ₂ ·6H ₂ O	Aldrich	0,17	0,2	0,17
Si	Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O	Merck	0,18	0,35	0,84

Tableau 6: Composition de l'eau porale synthétique du Callovo-Oxfordien à différentes températures et réactifs utilisés dans sa préparation.

II.2.3. Protocole expérimental

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est schématisé sur la Figure 17. Les expériences de lixiviation du verre SON68 non dopé dans l'eau de COx non dopée en ²⁹Si ont été menées en mode dynamique dans des réacteurs en PTFE de 30 mL de capacité à 35, 50 et 90 °C. Afin d'avoir une meilleure répétabilité, les 3 systèmes ont été reproduits 3 fois. Une pompe péristaltique de Watson Marlow 205CA a été utilisée pour assurer le renouvellement de solutions de lixiviation en équilibre avec l'air à partir de réservoirs d'entrée via des tubes en Téflon (d'un diamètre intérieur de 1,6 mm et un diamètre extérieur de 3,2 mm). Ces derniers sont raccordés à des tubes en Tygon (d'un diamètre intérieur de 0,25 mm et un diamètre extérieur de 1,6 mm). Le débit d'écoulement a été fixé à 4 ± 1 mL/jour (soit un taux de renouvellement de 10 à 16 % par jour). Il a été maintenu autour du débit moyen (4 mL/jour) en modifiant la vitesse de rotation des galets de la pompe. Le débit a été vérifié après chaque prélèvement par pesée des lixiviats. Les tubes en Tygon sont fréquemment changés pour prévenir l'usure due à leur écrasement prolongé dans la pompe. Une quantité souhaitée de poudre de verre a été introduite dans le réacteur donnant un rapport de surface du verre sur le volume de la solution (S/V) d'environ 14000 m^{-1} . Il s'agit donc d'un rapport très élevé favorisant une rapide saturation du système vis-à-vis de l'ensemble des éléments.

Le même protocole expérimental est utilisé pour les deux expériences supplémentaires avec ajout d'une plaque de verre poli de (1cm × 1cm × 0,05 cm) sur un support en Téflon dans le réacteur. Les plaques de verre permettront une analyse isotopique du solide par la technique

TOF-SIMS. Le Tableau 7 récapitule l'ensemble des expériences menées dans ce travail avec les paramètres utilisés.

Paramètres	Expérience de lixiviation		
	Verre non dopé + eau de COx non dopée	Verre dopé en ^{29}Si + eau de COx non dopée	Verre non dopé + eau de COx dopée en ^{29}Si
Température	35, 50 et 90°C	90°C	90°C
Débit	4±1 mL/jour	4±1 mL/jour	4±1 mL/jour
Masse du verre	0,5773 g	1,0598 g	0,5575 g
Surface	0,41999 m ²	(0,4057 + 0,00022) m ²	(0,4056 + 0,00022) m ²
Volume	30 mL	29 mL	29 mL
S/V	~14000 m ⁻¹	~14000 m ⁻¹	~14000 m ⁻¹
Durée de l'expérience	653 jours	485 jours	456 jours

Tableau 7: Les paramètres utilisés pour les différentes expériences de lixiviation réalisées dans ce travail. Chaque expérience est répétée 3 fois. Le débit, la masse du verre, la surface, le volume et S/V changent très légèrement d'un système à l'autre.

Les solutions de sortie ont été prélevées après 1, 3, 7, 14, 28, 56, 100, 200, 400 et 600 jours. Le pH est immédiatement mesuré. Les échantillons ont été filtrés par la suite à l'aide d'un filtre inorganique Whatman de diamètre de pore d'environ 0,2 µm, puis acidifiés à 2 % avec HNO₃ ultrapure et enfin stockés dans une chambre froide à 4 °C avant les analyses chimiques.

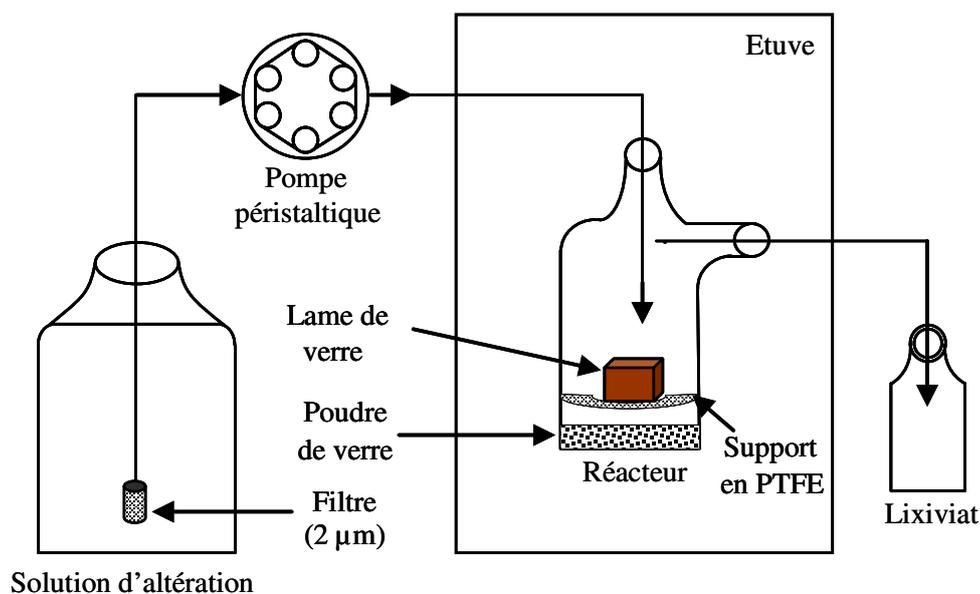


Figure 17: Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail pour l'étude de l'altération du verre SON68 en milieu saturé à 35, 50 et 90 °C.

II.2.4. Méthodes d'analyse employées

II.2.4.1. Spectrométrie de Masse Couplée à un Plasma Inductif (ICP-MS)

L'ICP-MS (Inductively-Coupled Plasma-Mass Spectroscopy) est une méthode d'analyse multi-éléments. Le principe consiste à introduire la solution à analyser dans le nébuliseur à l'aide d'une pompe péristaltique. La solution transformée en aérosol sera mélangée à de l'argon. Ce nuage de micro-gouttelettes est ensuite vaporisé, dissocié, atomisé et ionisé par une température élevée (entre 6473 et 8273 °C) à l'aide d'un plasma. Ce dernier est entretenu par des champs magnétiques et électriques à l'intérieur de la bobine d'induction d'un générateur de hautes fréquences. Le faisceau d'ions ainsi créé est aspiré par l'interface d'échantillonnage. Ce dernier permet de transférer un échantillon représentatif des ions du plasma vers la chambre à vide élevé où les lentilles stoppent les photons et focalisent les ions pour les amener au quadripôle pour la séparation de masse. Enfin, les ions transmis par le quadripôle sont détectés dans le détecteur par un ensemble multiplicateur d'électrons. Le signal se traduit en nombre de coups, une interface informatique assure le transfert des données afin qu'elles soient traitées. Cette technique est utilisée pour analyser les éléments contenus dans les lixiviats (B, Li, Cs, Mo et Si) ainsi que les cations majeurs contenus en majorité dans l'eau de COx. Les incertitudes sur les éléments sont généralement entre 4 et 9%.

Le suivi de l'évolution du rapport isotopique $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ dans les lixiviats en fonction du temps est assuré par un Spectromètre de Masse à Plasma Inductif Haute Résolution (ICP-MS-HR). Le spectromètre est doté d'un dispositif à 3 fentes en résolution de largeurs distinctes ($R=300$, 4000 et 10000) et d'une détection en monocollection (Multiplicateur d'électrons SEM en mode comptage d'impulsions ou analogique et cage de Faraday selon l'amplitude du signal). Les principaux atouts de l'ICP-MS-HR sont les suivants : haute sensibilité, bas bruit de fond, bonne stabilité en masse, limites de détection très basses pouvant atteindre le femtogramme par gramme ppq (parts-per-quadrillion, 10^{-15}) en solution pour les éléments non interférés, moyenne et haute résolution en masse, faible sensibilité en abondance, linéarité du détecteur sur 12 ordres de grandeur donnant une large gamme de concentrations allant du % au ppq et mesure isotopique précise à faible résolution. L'ICP-MS Haute Résolution est couplé à un dispositif d'ablation laser pour l'analyse de solides. La précision de la mesure du rapport isotopique $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ est inférieure à 1,5 %.

II.2.4.2. Chromatographie ionique

Cette technique permet l'identification et la quantification des ions contenus dans un milieu aqueux. Ce dernier constitue la phase mobile (éluant) et la phase stationnaire est constituée par un solide (colonne de séparation) qui joue le rôle d'échangeur d'ions. La colonne est composée d'une résine chargée soit positivement (pour séparer des anions) soit négativement (pour séparer des cations). Les ions migrent au sein de la colonne en fonction de leur taille, de leur charge et de leur degré d'hydratation. Chaque espèce ionique est ainsi séparée et détectée par un conductimètre à la sortie de la colonne. La concentration de l'espèce ionique dans la solution est directement proportionnelle à la conductivité. Cette technique est utilisée pour déterminer les concentrations des anions et cations majeurs (Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+}) dans les lixiviats. La précision de la mesure est inférieure à 5 %.

II.2.4.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope Electronique à Balayage est un instrument scientifique permettant de réaliser des images de la surface d'objet en 3 dimensions avec une très haute résolution de l'ordre du nanomètre. Le principe du microscope est basé sur l'émission d'un faisceau très fin d'électrons qui balaie la surface d'un échantillon où se produisent des interactions détectées par un capteur. Ce dernier contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons ; on peut ainsi comparer le MEB à un système de télévision en circuit fermé. Le dispositif de balayage privilège l'image plutôt que l'analyse quantitative. Il est toutefois possible d'installer sur le microscope électronique une microsonde à rayons X. Cette sonde est un système EDXRS (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer), sélectif en énergie, dont le faisceau ponctuel d'électrons envoyé sur l'échantillon génère des rayons X par fluorescence. Ce système permet la microanalyse chimique du matériau avec une sensibilité qui varie notablement en fonction de la masse des éléments analysés.

Deux types d'échantillons ont été observés : des poudres et des lames de verre. Le MEB utilisé pour analyser les poudres de verre est le JSM 5800 LV SEM muni d'un canon à électrons en filament tungstène et d'une tension d'accélération de 5 à 30 kV. L'instrument fonctionne à 15 kV dans ce travail. Le MEB est couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDX) pour l'analyse élémentaire des échantillons. A cause de la couche de corrosion non conductrice, les analyses sont faites avec une métallisation au carbone. L'analyse du profil de lames de verre est effectuée à l'aide d'un JEOL 7600 LV SEM. Les

échantillons sont enrobés dans de la résine puis polis jusqu'au poly-miroir pour observer l'épaisseur de la couche d'altération. La métallisation au platine est utilisée pour améliorer la qualité des images.

II.2.4.4. Spectroscopie de masse des ions secondaires à mesure de temps de vol (TOF-SIMS)

Le TOF-SIMS (Time Of Flight-Secondary Ion Mass Spectroscopy) est une technique d'analyse multiélémentaire à très haute sensibilité de traces en extrême surface des matériaux et qui permet de différencier des isotopes d'un même élément. Une source pulsée d'ions primaires mono ou multi-atomiques (Ga^+ ou Bi_n^+), possédant une énergie de quelques keV bombarde la surface de l'échantillon et produit des ions secondaires émis à partir de la première monocouche en surface de l'échantillon. Ces derniers sont focalisés et accélérés avec une même énergie cinétique dans le tube d'analyse. Le temps de parcours des ions secondaires dans l'analyseur est proportionnel à la racine carrée de leurs masses. Un second faisceau d'ions O^+ est utilisé pour l'abrasion en mode profilométrique. La résolution spatiale est de quelques nanomètres.

Les analyses élémentaires et isotopiques du Si sont faites avec le TOF-SIMS 5 de (ION TOF GmbH, Münster, Allemagne). A cause de leur fine pellicule d'altération (de l'ordre de $1 \mu\text{m}$), les lames de verre analysées n'ont subi aucune préparation préalable. Une source ionique primaire d' O_2^+ à 2 keV sur une surface de $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ est utilisée pour l'abrasion. Les analyses sont effectuées par un faisceau d'ions primaires de Bi^+ à 25 keV sur une surface de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$.

II.2.4.5. Spectroscopie Raman

Le principe de la spectroscopie Raman est basé sur le phénomène de diffusion inélastique de la lumière lors de l'interaction avec le solide. Lorsqu'un puissant faisceau lumineux monochromatique de type laser entre en interaction avec un solide, ce dernier va diffuser à nouveau une partie de la lumière incidente. La majorité des photons est diffusée élastiquement sans changement d'énergie (même fréquence, même longueur d'onde) que les photons incidents. Ce phénomène est appelé "diffusion de Rayleigh" ou "diffusion élastique". Cependant, des photons, en nombre très limité, sont diffusés à des énergies différentes que les photons incidents. Ce phénomène est alors appelé "diffusion Raman" ou "diffusion inélastique". Lorsque la matière absorbe une partie de l'énergie du photon incident, l'énergie du photon diffusée sera alors inférieure à celle du photon incident. On parle alors de diffusion

Stokes. Dans le cas où la matière cède une partie de l'énergie du photon incident, l'énergie du photon diffusé sera alors supérieure à celle du photon incident. On parle alors de diffusion anti-Stokes. La variation d'énergie sur le photon donne des informations sur l'orientation et la structure des matériaux.

Cette technique non destructive et qui ne nécessite pas une préparation préalable a été utilisée dans ce travail afin d'identifier la nature des cristaux formés à la surface du verre. Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre T64000 (Jobin-Yvon, Horiba) équipé d'un détecteur multicanal CCD à haute sensibilité refroidi par effet Peltier à 140 K. Il est aussi équipé de deux réseaux de diffraction permettant des analyses avec une grande sensibilité (réseau 600 tr/mm) ou avec une grande résolution (réseau 1800 tr/mm). La source de lumière utilisée est un laser Argon-Krypton (Spectrum Coherent) d'une puissance maximale de 2,5 W. Le spectromètre peut émettre des longueurs d'onde comprises entre 454 nm et 649 nm. La puissance d'illumination à la surface de l'échantillon est d'environ 5 mW afin d'éviter la détérioration des échantillons. La lumière diffusée est collectée par un microscope optique (objectif $\times 100$). L'acquisition des spectres est faite entre 100 et 2200 cm^{-1} avec un temps d'intégration de 600s.

II.2.5. Calcul des vitesses de dissolution normalisées en mode dynamique (Neeway. 2011)

En se basant sur la concentration des éléments du verre dans le lixiviat, la concentration normalisée NC_i en g.m^{-3} est calculée de la façon suivante :

$$NC_i = \frac{C_i}{X_i} \quad (41)$$

Avec C_i la concentration de l'élément i dans le lixiviat en g.m^{-3} et X_i la fraction massique de l'élément i dans le verre.

La vitesse de dissolution normalisée NLR en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ du verre a été calculée comme suit :

$$NLR_{i+1} = \frac{\left(\frac{NC_i - NC_{i+1}}{(t_{i+1} - t_i)} \right) + \left(\frac{F}{V} \times NC_{i+1} \right)}{\frac{S}{V}} \quad (42)$$

Où t le temps d'altération en jours, i et $i+1$ représentent deux intervalles de prélèvement consécutifs, F le débit d'écoulement de la solution altérante en $\text{m}^3.\text{j}^{-1}$, V le volume du réacteur en m^3 et (S/V) le rapport de la surface du verre sur le volume de la solution d'altération en m^{-1} .

La diminution en fonction du temps de la surface du verre en contact avec la solution est calculée à partir de la fraction du verre altéré X_g :

$$X_g = \frac{NL_i \times S_0}{m_0} \quad (43)$$

Avec NL_i la perte de masse normalisée de l'élément i en g.m^{-2} . Pour une période Δt , la valeur de NL_i est donnée par :

$$NL_i = NLR_i \times \Delta t \quad (44)$$

La fraction altérée X_g a été ajustée pour prendre en compte le changement de surface par une normalisation géométrique, R_f , en considérant une sphère parfaite :

$$R_f = (1 - X_g)^{2/3} \quad (45)$$

Cette valeur a permis le calcul de NLR corrigée qui prend en compte la variation en fonction du temps de la surface du verre en contact avec la solution :

$$NLR_{i,corr} = \frac{NLR_i}{R_f} \quad (46)$$

Dans tous les cas la variation était négligeable.

Les incertitudes sur les valeurs calculées sont déterminées à partir de la loi de propagation des incertitudes de la fonction $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$:

$$\delta_f = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \delta_i^2} \quad (47)$$

Avec δ_f la déviation standard de la fonction f , x_i le paramètre i et δ_i la déviation standard du paramètre i . La substitution de l'équation 42 dans 47 donne :

Erreur ! **Signet** **non**
défini.

$$\frac{\Delta NLR}{NLR} = \sqrt{\frac{\left[\Delta NC_i^2 + \Delta NC_{t+1}^2 + \left(\frac{F}{V} \times NC_{t+1} \right)^2 \times \left[\left(\frac{\Delta F}{F} \right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^2 + \left(\frac{\Delta NC_{t+1}}{NC_{t+1}} \right)^2 \right] \right]}{\left(\frac{NC_t - NC_{t+1}}{(t-1)-t} + \frac{F}{V} \times NC_{t+1} \right)^2} + \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^2 + \left(\frac{\Delta S}{S} \right)^2} \quad (48)$$

L'incertitude globale sur les pertes de masse normalisées est environ 17 %, elle est surtout induite par l'incertitude sur la concentration de l'élément dans le lixiviat. Les barres d'erreur

ne sont pas présentées sur les graphiques car il serait difficile de les distinguer des points expérimentaux.

II.3. Résultats

II.3.1. L'altération du verre SON68 non dopé dans de l'eau de CO_x non dopée en ²⁹Si

L'objectif de la première partie est d'étudier l'altération du verre SON68 non dopé dans l'eau de CO_x non dopée en ²⁹Si afin de mesurer la vitesse résiduelle d'altération entre 0 et 650 jours sous différentes températures. Il s'agit de continuer les travaux débutés entre 2007 et 2010 (Thèse de J. Neeway). Afin d'éviter une dissolution complète du verre, une poudre de verre de taille comprise entre 32 et 100 µm a été utilisée dans ce travail. Les paramètres utilisés sont détaillés dans le Tableau 7.

II.3.1.1. Evolution du pH

Pour toutes les expériences le pH de solution d'entrée était de $8 \pm 0,05$ à température ambiante. Dans les lixiviats, les valeurs de pH (25 °C) à 35 et 50 °C se stabilisent généralement autour des valeurs voisines de celles des solutions d'altération soit 8,11 et 8,01 respectivement (Figure 18). Le pH (25 °C) des lixiviats à 90 °C reste élevé pendant les deux premiers mois avec une baisse relative vis-à-vis de la solution altérante. Puis sa valeur diminue significativement et avoisine 7,7 jusqu'à la fin de l'expérience. La baisse du pH à 90 °C pourrait être attribuée à une précipitation de phases secondaires.

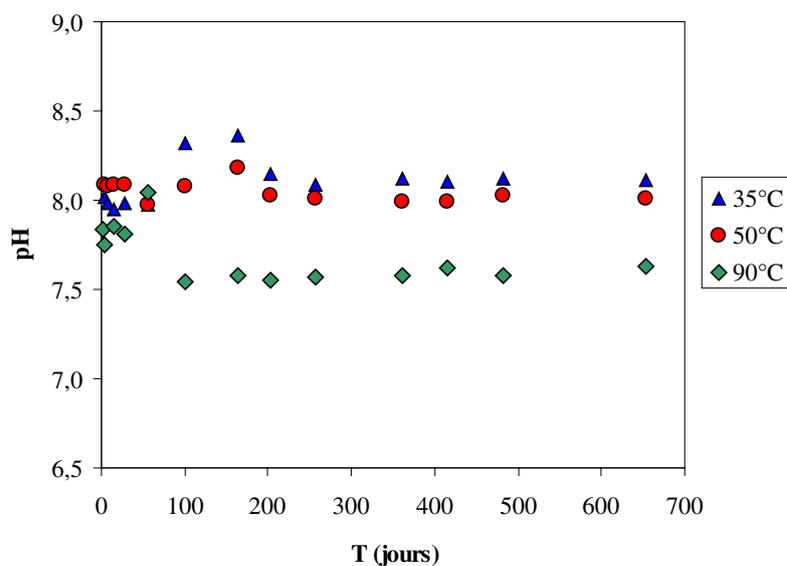
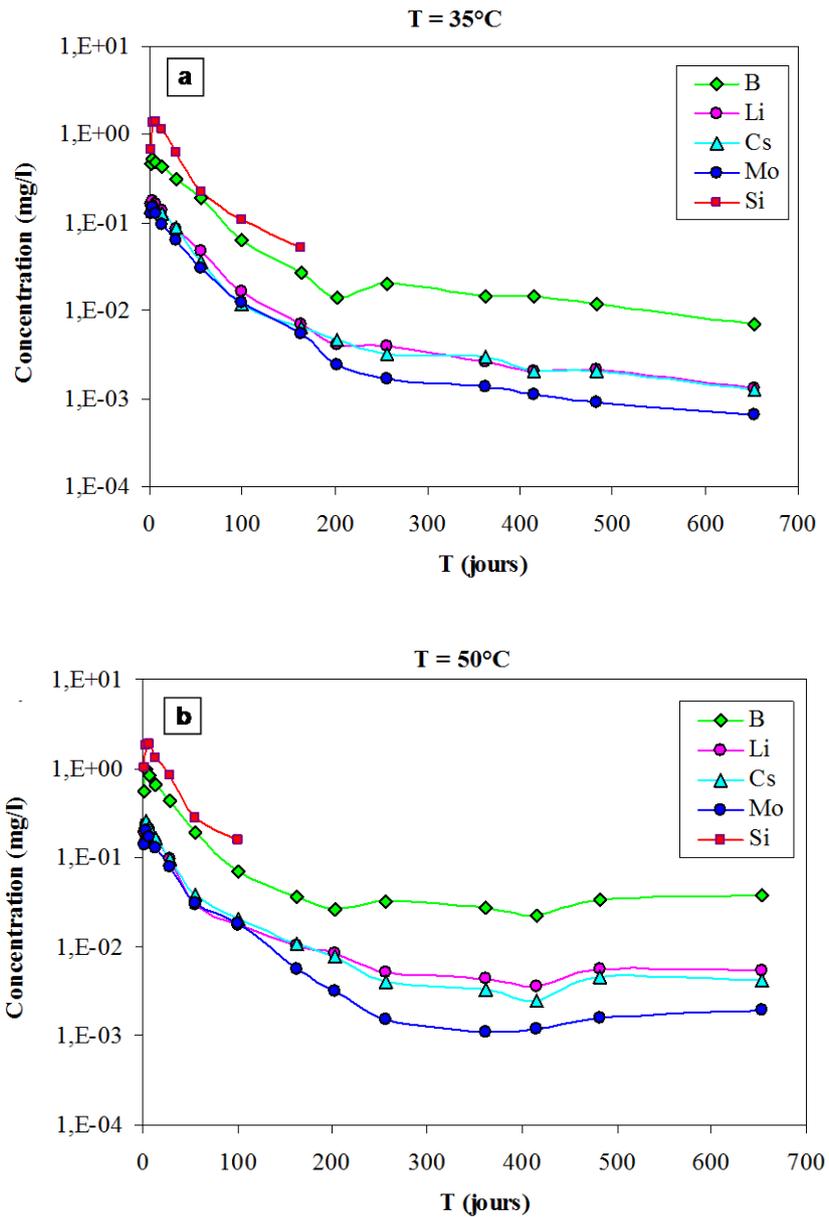


Figure 18: Evolution du pH dans les lixiviats en fonction du temps à 35, 50 et 90 °C. Les mesures de pH ont été réalisées à température ambiante.

II.3.1.2. Evolution des concentrations élémentaires

Les concentrations des éléments du verre dans le lixiviat à différentes températures sont reportées en fonction du temps d'altération dans la Figure 19 (a-c).



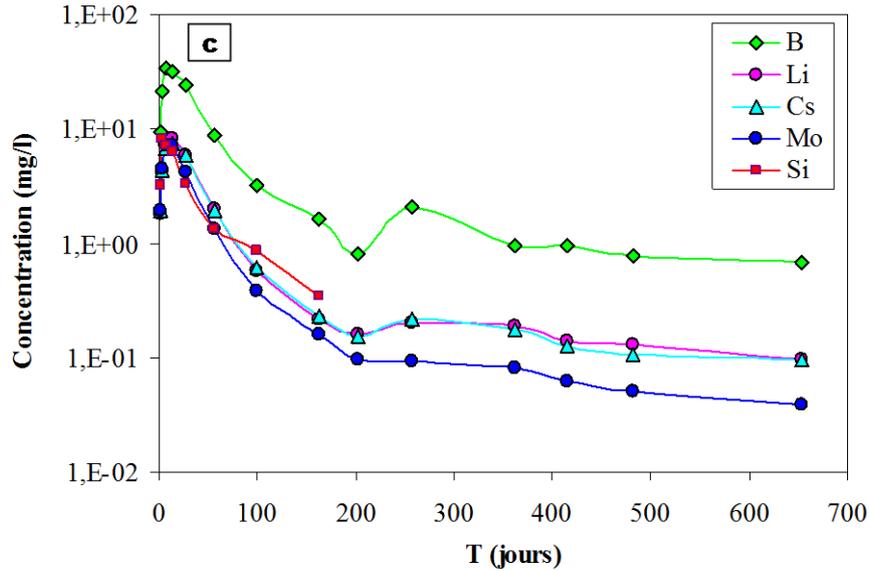


Figure 19: Evolution des concentrations des éléments dans les solutions d'altération en fonction du temps à 35 °C (a), 50 °C (b) et 90 °C (c).

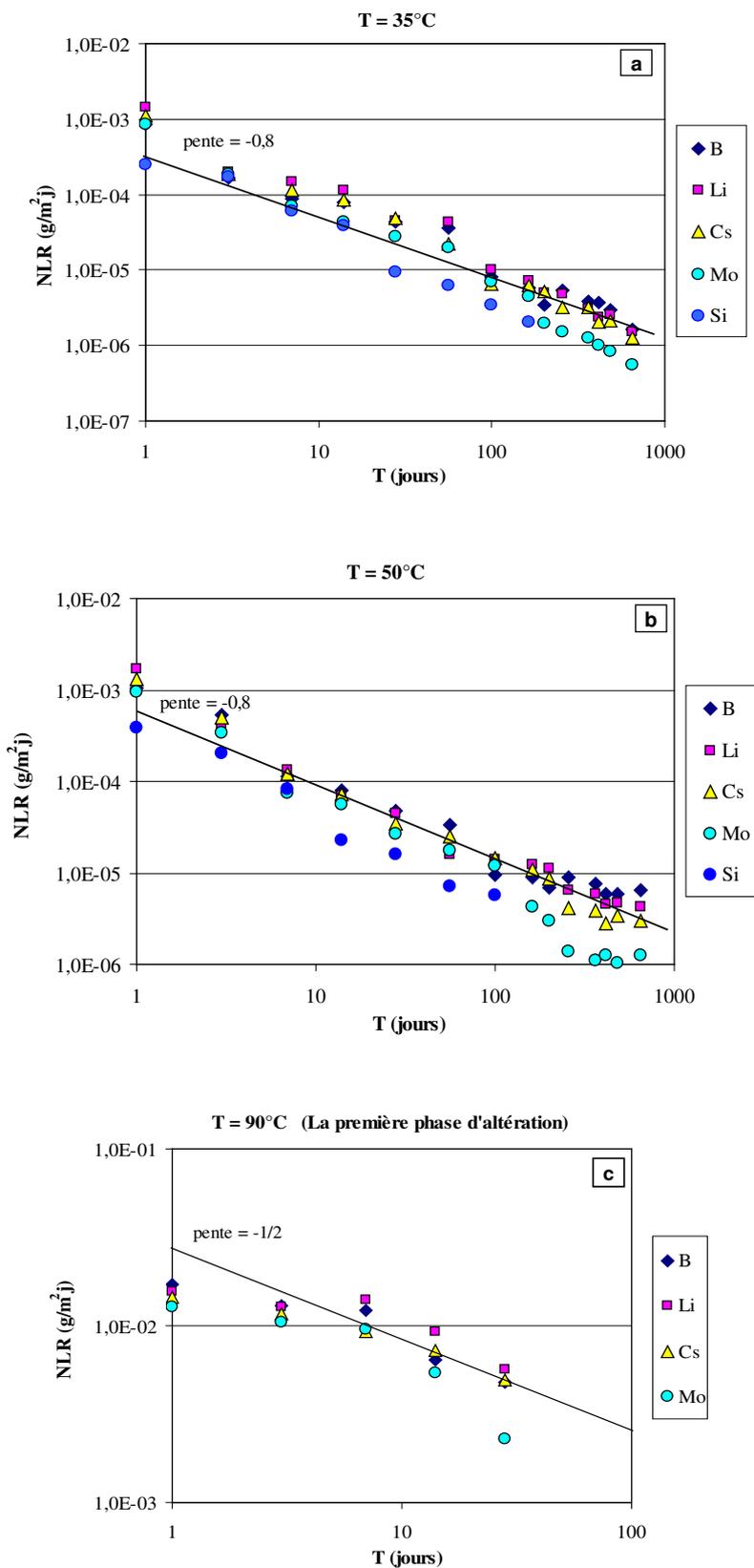
Pendant les 14 premiers jours les concentrations augmentent rapidement pour atteindre des valeurs maximales, puis diminuent progressivement avant d'atteindre un état stationnaire. Ce phénomène peut être dû à la dissolution rapide des particules finement broyées toujours fixées sur les grains malgré un nettoyage aux ultrasons (Pierce et al., 2008). Le comportement du B, Li, Cs et Mo est similaire, les éléments sont relâchés du verre jusqu'à 653 jours. La concentration du Si libéré par le verre a été calculée en faisant la différence entre la concentration mesurée dans le lixiviat et la solution d'entrée. Cette méthode n'est pas précise car : (1) une fraction de Si relâché par le verre est retenue à la fois dans le gel d'altération et dans les phases secondaires, et (2) une partie de Si dans la solution d'entrée peut également former des phases secondaires sur la surface du verre. Ceci explique notamment que la concentration de Si devient négative au bout de 163 jours (la concentration du Si dans le lixiviat est inférieure à celle dans la solution d'entrée).

Le traçage isotopique par ^{29}Si a permis de mesurer avec plus de précision la concentration du Si relâché par le verre (paragraphe II.3.2.2).

II.3.1.3. Evolution des pertes de masse normalisées

L'évolution en fonction du temps des vitesses de relâchement du B, Li, Cs, Mo et Si est représentée sur la Figure 20 (a-d). Pour toutes les expériences, l'allure des courbes de pertes de masse normalisées des éléments est similaire. Le B est préférentiellement relâché suivi de

Li, Cs, Mo et puis le Si, indiquant une dissolution incongruente du réseau vitreux. Les valeurs numériques de NLR en ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$) mesurées après 653 jours d'altération sont présentées dans le Tableau 8.



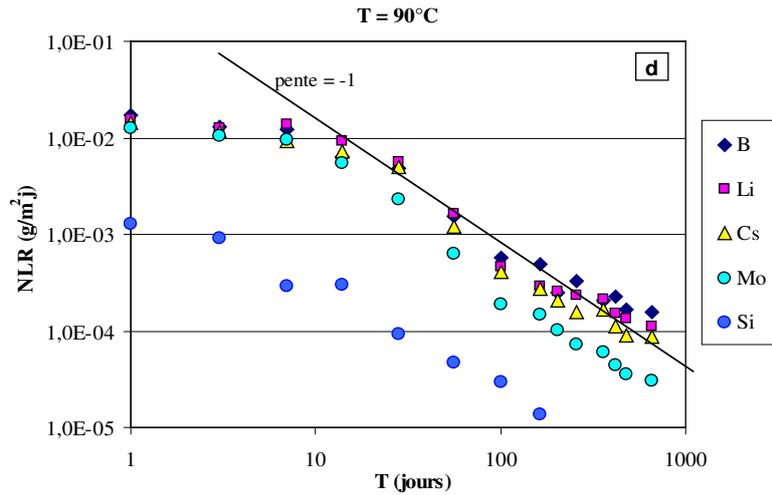


Figure 20: Evolution des vitesses de relâchement des éléments NLR ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$) en fonction du temps à 35 °C (a), 50 °C (b) et 90 °C (c-d).

Pour les expériences de lixiviation à basse température (35 et 50°C) la meilleure valeur de pente qu'on a pu obtenir est 0,8. Cette valeur ne représente sensu stricto ni un phénomène de diffusion ni un phénomène de dissolution de la surface. Il pourrait s'agir d'un changement de processus d'altération lié au développement du gel. Pour l'expérience à 90 °C, les 30 premiers jours d'altération montrent plutôt une pente à -0.5 (processus de diffusion) alors que pour des durées plus longues la pente de -1 laisse penser à une altération gouvernée par un processus de réaction de surface. Cette évolution du mécanisme d'altération du verre peut être due à la formation d'une couche d'altération protectrice qui entrave la diffusion de l'eau vers le verre sain. La vitesse de relâchement de Si sur les 163 premiers jours, relativement faible comparée aux autres éléments, tend à confirmer l'incorporation du silicium dans cette couche.

Les vitesses de relâchement similaires de B, Li et Cs indiquent que ces éléments ne sont pas incorporés dans les phases secondaires. Cependant, le Mo semble avoir le même comportement que les autres traceurs jusqu'à 60, 200 et 260 jours à 90, 50 et 35 °C respectivement, puis sa vitesse chute significativement comparée aux autres éléments. Le changement dans le comportement de Mo a été rapporté par Neeway et al. (2011). Les auteurs ont observé ce phénomène après seulement 20 jours d'altération du verre SON68 à 90°C dans des conditions de sursaturation ($\text{Si} = 125 \text{ mg/L}$ et $\text{pH} 9,5$). Ils ont suggéré deux possibilités : (1) le Mo relâché du verre forme de précipités secondaires avec le Ca par exemple, ou (2) le caractère anionique du Mo entrave sa migration à travers la couche du gel. Les analyses par MEB/EDX et micro-Raman menées dans le cadre de cette thèse confirment la précipitation de

molybdate de calcium pur (CaMoO_4) et un mélange de de molybdate de baryum et de calcium (Ba,CaMoO_4) et confortent donc la première hypothèse de Neeway et al. (2011).

Les résultats au Tableau 8 montrent qu'après 653 jours d'altération, la vitesse du verre SON68 ($1,57 \times 10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) est similaire à la vitesse résiduelle dans l'eau déionisée à 90 °C donnée dans la littérature (Ribet et Grambow, 2008). A noter que la vitesse d'altération du verre à 35 °C est d'environ 2 ordres de grandeur inférieure à celle du verre altéré à 90 °C.

Elements	NLR ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$)		
	35°C	50°C	90°C
B	1,65E-06	6,40E-06	1,57E-04
Li	1,49E-06	4,29E-06	1,11E-04
Cs	1,24E-06	2,96E-06	8,68E-05
Mo	5,64E-07	1,24E-06	3,01E-05

Tableau 8: Les pertes de masse normalisées des éléments NLR ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) mesurées après 653 jours pour les différentes expériences.

II.3.1.4. Comparaison avec les données de la littérature

La Figure 21 montre la vitesse de dissolution normalisée du bore en fonction du temps à 90 °C obtenue dans ce travail et comparée aux résultats précédents réalisés par Neeway (2011). Les expériences précédentes ont été effectuées en mode dynamique dans les mêmes conditions que ce travail (pH, température, débit d'écoulement et la composition de la solution altérante). La différence entre les deux travaux concerne la taille de poudre de verre ($\varnothing \sim 1 \mu\text{m}$) et la concentration de Si dans la solution d'entrée (25 et 75 mg/L) utilisées dans le travail de Neeway (2011). Dans ce dernier travail, les expériences ont été arrêtées après 170 et 300 jours à cause de la dissolution complète du verre de faible diamètre. Dans le présent travail, la vitesse d'altération du verre après 650 jours tend vers une valeur de vitesse résiduelle communément décrite dans la littérature. De toute façon, l'effet de la concentration en Si sur la vitesse de dissolution du verre à long terme est nettement visible sur la Figure 21. Pour une période de 170 jours la vitesse de relâchement du bore chute à $10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ pour les expériences contenant 75 mg/L de Si dans la solution de départ. Cette valeur est environ 1,5 ordre de grandeur inférieure à celle obtenue pour les expériences réalisées dans ce travail avec des solutions contenant 42 mg/L de Si pour la même période. La diminution de la vitesse de dissolution du verre dans des solutions riches en Si est déjà décrite dans la littérature. Le phénomène est attribué à la fois à une faible affinité de la corrosion (atteinte de l'état de

saturation de la silice en solution) (Grambow, 1985), et à la formation d'une couche protectrice à la surface du verre qui constitue une barrière de diffusion entre la solution et le verre sain (Gin, 2000 ; Vernaz et al., 2001) .

La comparaison de nos données avec celles de Neeway (2011) montre des vitesses assez similaires (Figure 21). A noter que la chute brutale de la vitesse en fin d'expérience réalisée par Neeway est liée à une dissolution totale du verre dont le diamètre ds particules est trop faible ($\varnothing \sim 1 \mu\text{m}$).

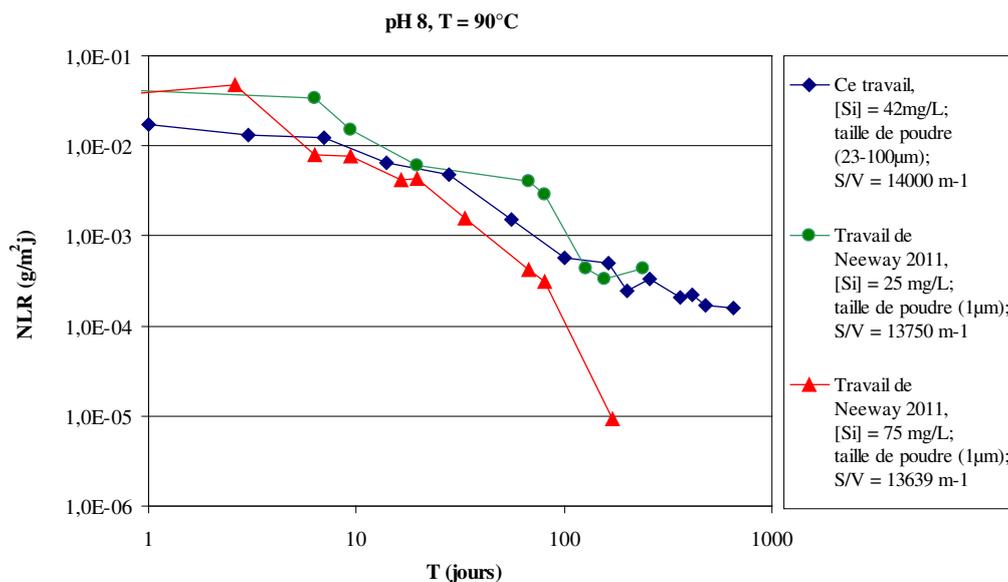


Figure 21: Vitesses d'altération ($NLR, \text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$), calculées à partir des concentrations du bore, en fonction du temps à 90 °C et pH 8. Les résultats obtenus dans ce travail sont comparés à ceux obtenus par Neeway (2011) et Neeway et al. (2011) dans les mêmes conditions.

II.3.1.5. Effet de la température sur l'altération du verre

Les vitesses de relâchement des éléments à différentes températures sont illustrées dans la Figure 22 (a-d). La vitesse mesurée à 90 °C est proche de $10^{-4} \text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ soit 1,5 et 2 ordres de grandeur supérieure à celles obtenues respectivement à 50 et 35 °C. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats de Pierce et al. (2008). Les auteurs ont étudié la lixiviation en mode dynamique de trois types de verre borosilicatés à (23 – 90 °C) et pH (7 – 12). Ils ont également montré que la vitesse de dissolution du verre, calculée à partir du relâchement du bore, augmente de 2 ordres de grandeur avec l'augmentation de la température de 23 à 90 °C.

En comparant les expériences à 35 et 50 °C, on peut dire qu'il n'y a pas de différence au niveau de la vitesse de dissolution, calculée à partir du relâchement du B, Li et Cs, dans les 60

premiers jours. Les deux courbes commencent à se séparer à partir de 100 jours. On peut expliquer ça par la faible diffusion de l'eau à basse température. Dans le cas du Mo, les deux courbes à 35 et 50 °C semblent cependant se séparer à partir de 480 jours (Figure 22, d). Ce comportement peut être lié à la précipitation de cet élément dans les phases secondaires.

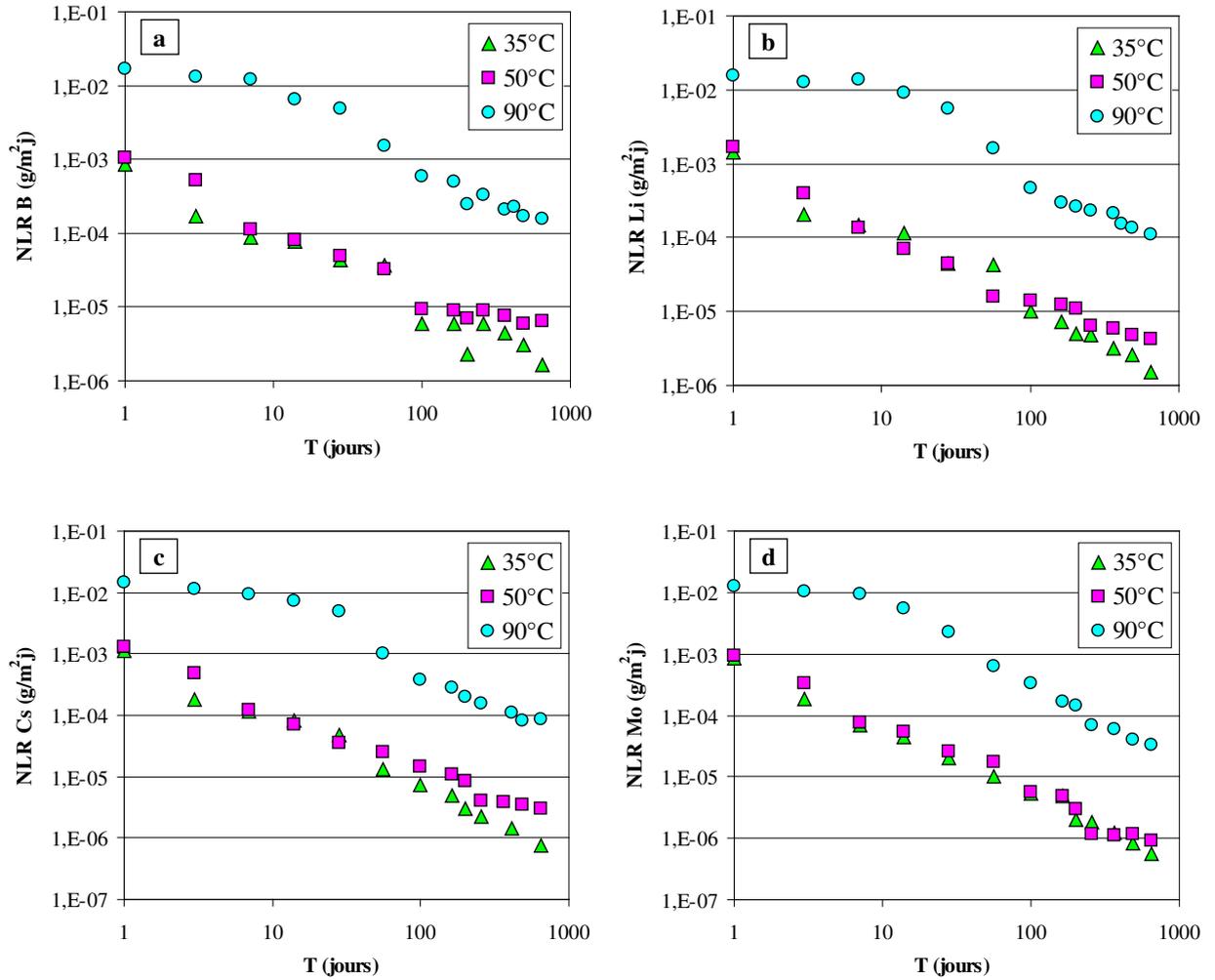


Figure 22: Vitesses de relâchement du B (a), Li (b), Cs (c) et Mo (d) ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$) en fonction du temps à 35, 50 et 90 °C.

L'énergie d'activation apparente (E_a , $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) peut être donc calculée à partir de la courbe de logarithme des vitesses de lixiviation des éléments en fonction de l'inverse de la température absolue (Figure 23). Les données de vitesses sont calculées sur 482 jours d'altération. La dépendance de la vitesse à la température suit une loi d'Arrhenius qui permet de déduire l'énergie d'activation (E_a) du processus :

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (49)$$

Avec k la vitesse de dissolution du verre (NLR , $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$), A le paramètre d'Arrhenius ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$), R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) et T la température en Kelvin (K). En appliquant la forme intégrée de l'équation (49), la pente de ces courbes représente la valeur de $(-Ea/R)$.

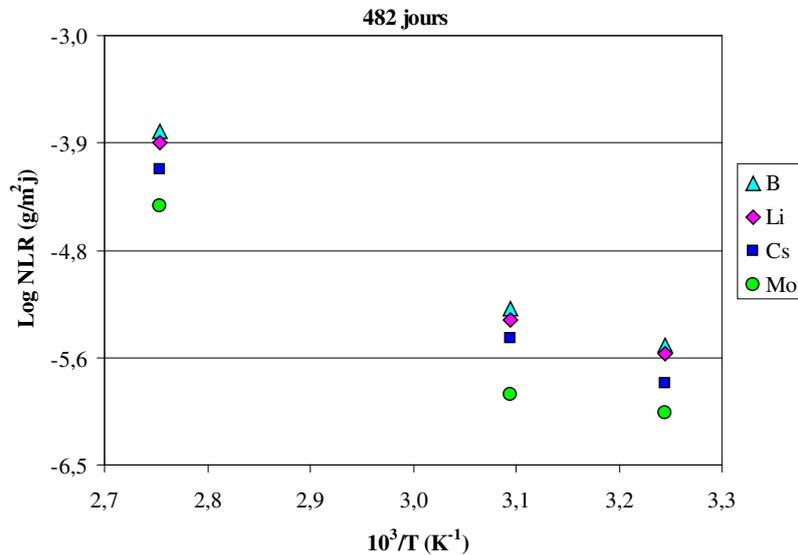


Figure 23: Vitesses d'altération calculées à partir du relâchement des éléments après 482 jours d'altération en fonction de l'inverse de la température.

L'énergie d'activation a été calculée pour 3, 257 et 482 jours (exemple pour le B Figure 24). La même chose est observée pour les autres traceurs (non présentés ici). Les résultats numériques sont rassemblés dans le Tableau 9. Les valeurs des énergies d'activation sont similaires pour tous les éléments mais diminuent légèrement lorsque la durée augmente.

Les valeurs de l'énergie d'activation calculées dans ce travail sont en bon accord avec les résultats publiés dans la littérature. Jollivet et al. (2012a) ont obtenu une énergie d'activation, à partir des vitesses initiales, de l'ordre de $70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le verre SON68 altéré dans l'eau de CO_x entre 35 et 90°C . Ferrand et al. (2006) ont obtenu des valeurs Ea du verre SON68 ($\varnothing = 20 \mu\text{m}$), altéré dans une solution riche en Si et un pH 4,8 ; 7,2 et 9,8, de 49, 52 et $85 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivement. McGrail et al. (1997) ont étudié l'altération d'un verre Na-Ca-Al borosilicaté à des températures allant de 20 à 90°C et des valeurs de pH entre 6 et 12. En se basant sur la vitesse de lixiviation du Si, les auteurs ont calculé une énergie d'activation de $74,8 \pm 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Grambow (1983) donne une énergie d'activation entre 72 et $77 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à pH 8,5 et 9,8. La dissolution des verres volcaniques (analogues naturels des verres nucléaires)

réalisée par Crovisier et al. (2003) montre une valeur de E_a du même ordre (environ 72 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et par conséquent des mécanismes de dissolution similaires.

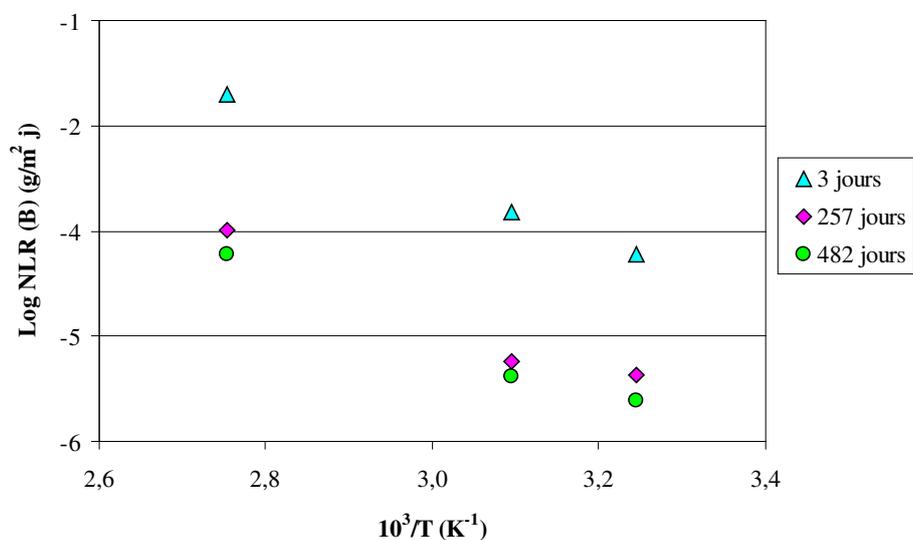


Figure 24: Vitesses de dissolution normalisées, calculées à partir du relâchement du bore après 3, 257 et 482 jours d'altération en fonction de l'inverse de la température.

Elements	T (jours)	
	3	482
	Energie d'activation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	
B	74,51	70,10
Li	72,51	69,55
Cs	71,35	69,46
Mo	71,07	69,06

Tableau 9: Energies d'activation apparentes ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) calculées après 3 et 482 jours d'altération basées sur les vitesses de relâchement de B, Li, Cs et Mo pour des températures qui varient entre 35 et 90 °C.

II.3.1.6. Analyse de produits d'altération par MEB/EDX et spectroscopie Raman

Des images MEB sur des grains de verre altéré à 35, 50 et 90 °C après 653 jours sont présentées dans la Figure 25. Dans les trois images on peut voir la présence de précipités en forme de nid d'abeille (probablement des argiles).

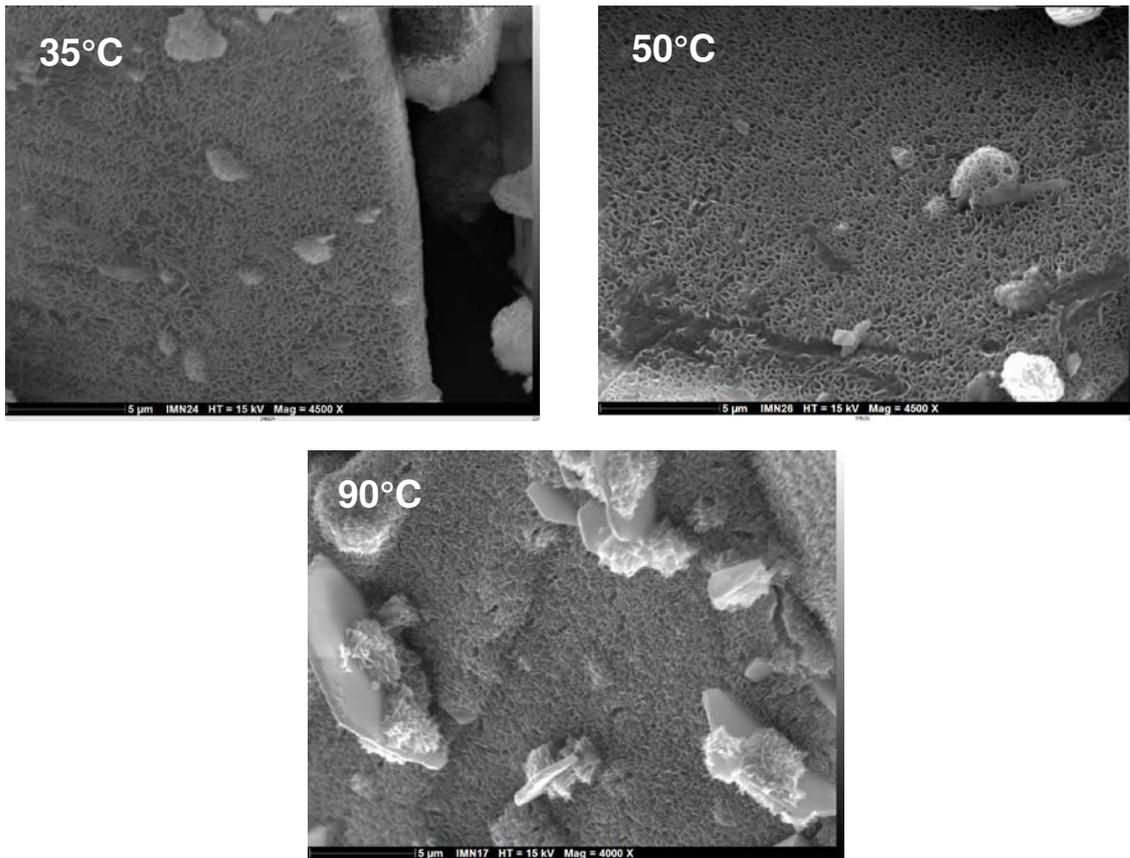
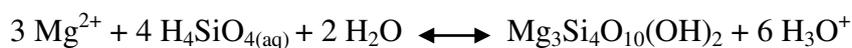


Figure 25: Image MEB du verre SON68 altéré pendant 653 jours à 35, 50 et 90 °C.

Quand la température augmente, la taille et la quantité de produits d'altération précipités à la surface du verre augmentent. Les analyses par DRX effectuées sur des échantillons de verre altéré à différentes températures révèlent une quantité importante de matériaux amorphes avec l'absence de pics de diffraction. Les spectres EDX réalisés sur les phyllosilicates formés à 90 °C révèlent la présence d'éléments provenant du verre (Al, Mo), de la solution (Mg) et/ou les deux (Si, Ca, Na). Une grande quantité de silicates de magnésium dont le rapport Si/Mg rappelle celui du talc $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ est identifiée à 90 °C (Figure 26) mais dans une moindre mesure à 35 et 50 °C. La forte précipitation de silicates de Mg à 90 °C est probablement à l'origine de la baisse du pH à cette température (Figure 18). En effet, ce phénomène conduit à la formation des ions hydronium (Debure et al., 2012) selon la réaction :



La précipitation de silicates de Mg tend à consommer le silicium dans la solution et augmenter ainsi la vitesse de dissolution du verre. Ce phénomène pourrait donc avoir un effet négatif sur le comportement à long terme du verre. D'autre part, la diminution du pH dans la

solution inhibe la précipitation de silicates de magnésium et par conséquent moins de Si est consommé (Debure et al., 2012). Ainsi, il semblerait qu'un état d'équilibre est atteint autour d'une valeur de pH 7,66 à 90 °C déjà à partir d'une centaine de jours d'altération (Figure 18).

On peut ainsi supposer que la précipitation continue des silicates de Mg n'affectent pas la vitesse de dissolution du verre qui chute continuellement pendant la durée de l'expérience. Ce résultat est en désaccord avec le travail de Jollivet et al. (2012) qui ont montré, par une modélisation de l'altération du verre SON68 avec le modèle GRAAL, que la précipitation de phases secondaires riches en magnésium contribue à la diminution du pH et favorise la dissolution de la couche protectrice. Jollivet et al. (2012,b) ont ajouté que lorsque tout le magnésium en solution a précipité, les simulations montrent que la valeur du pH revient lentement aux valeurs souvent mesurées lors de l'altération du verre dans l'eau ultrapure.

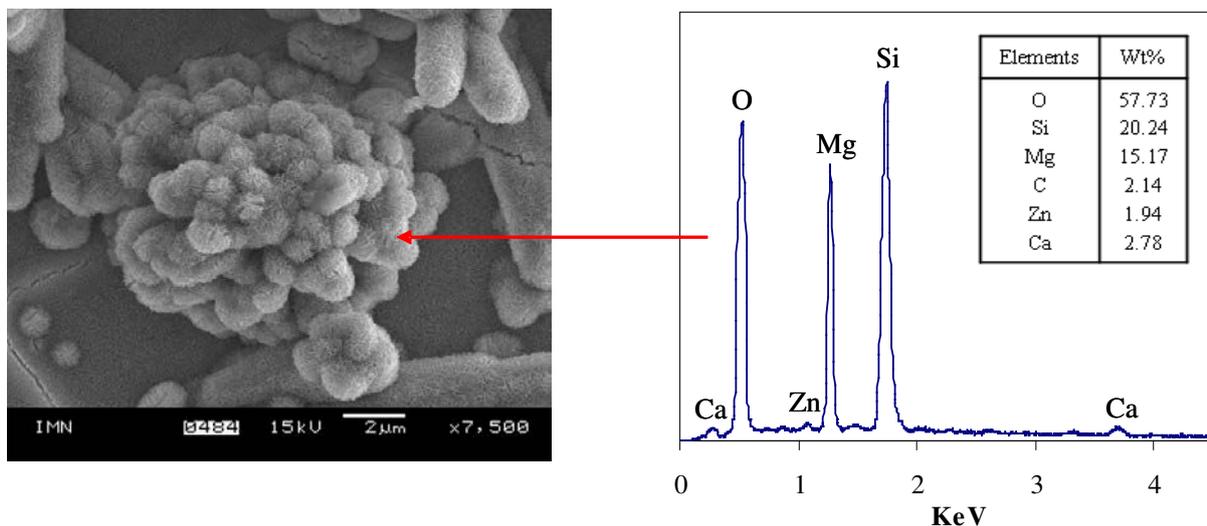


Figure 26: Image MEB du verre altéré après 653 jours à 90 °C avec le spectre EDX correspondant, indiquant la précipitation de silicates de magnésium.

La Figure 27 (a-c) montre l'évolution des concentrations de Si et Mg à différentes températures au cours du temps. Les premiers instants d'altération sont caractérisés par une augmentation importante en Si combinée à une chute de la concentration en Mg. Ainsi, la concentration en Mg atteint une valeur minimale pour une concentration maximale en Si après 14 jours d'altération. Peu à peu, le verre relâche moins de Si et la concentration de Mg augmente pour atteindre un état stationnaire qui pourrait refléter la solubilité de la phase silico-magnésienne.

Dans les premiers instants d'altération où le verre relâche beaucoup de Si, le pH local augmente et le Mg commence à réagir pour former les silicates de magnésium. Pour l'expérience réalisée à 90 °C par exemple, les concentrations de Si et Mg dans la solution d'entrée sont respectivement de 38,5 et 55,9 mg/L. Les concentrations de ces deux éléments à l'état stationnaire sont respectivement environ 50,3 et 30,12 mg/L (Figure 27,c). La différence de concentration de chaque élément entre la solution altérante et le lixiviat représente la quantité de l'élément précipité dans le réacteur. Par conséquent, le rapport massique (Si/Mg) à l'équilibre est égal à 1,37 ce qui peut correspondre à la stœchiométrie du talc (Si / Mg = 1,53). Pour les expériences réalisées 35 et 50 °C, les rapports massiques (Si / Mg) sont respectivement 1,44 et 1,22. Cette hypothèse est toutefois très approximative et ne permet pas de confirmer la précipitation de silicates de magnésium sans faire des analyses du solide. On note aussi que les erreurs de mesure sont de l'ordre de 10 % pour les deux éléments.

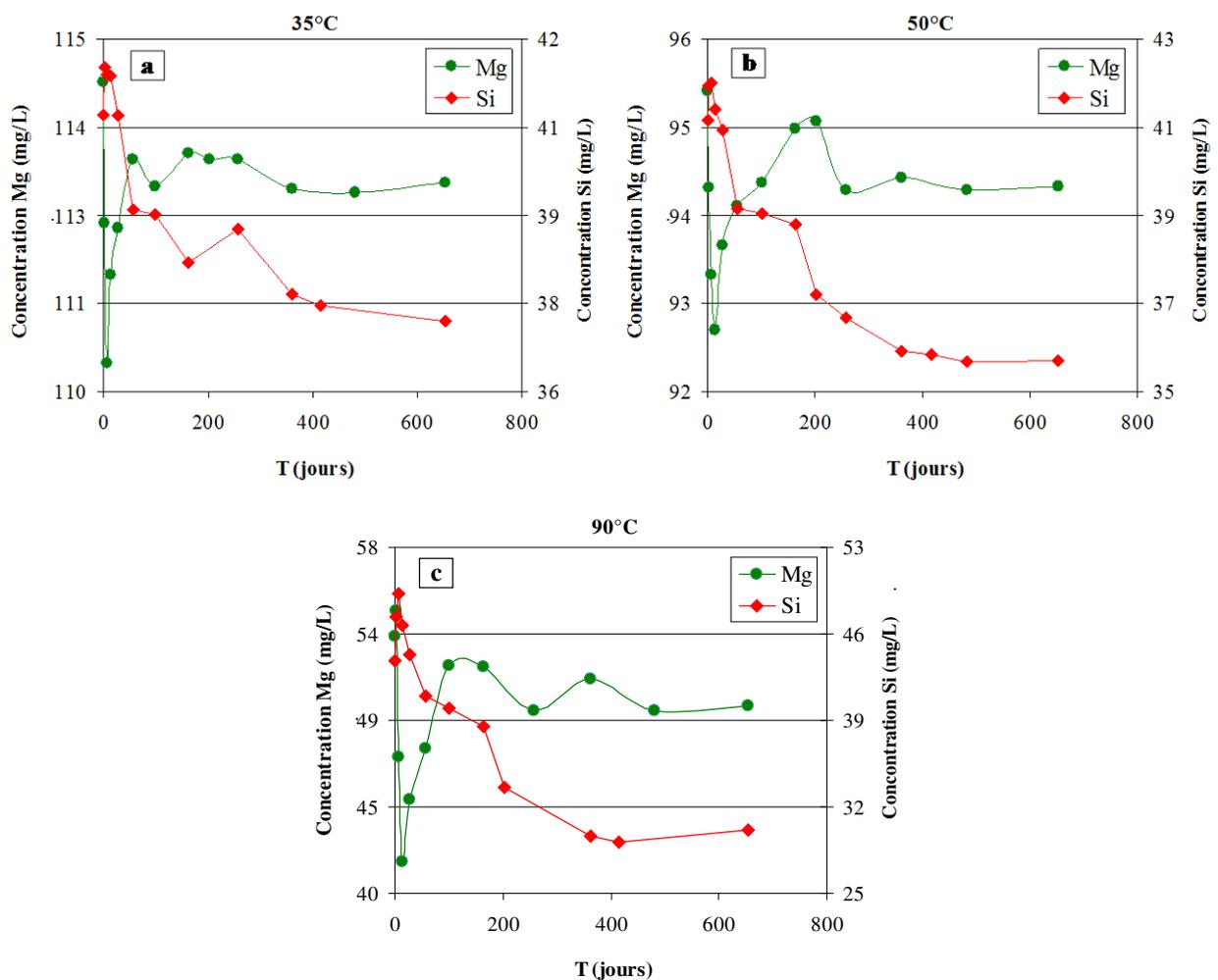


Figure 27: Evolution des concentrations de Si et de Mg en fonction du temps à 35 °C (a), 50 °C (b) et 90 °C (c). Les erreurs de mesure sont de l'ordre de 10 %.

La Figure 28 illustre la variation de la concentration de Si en fonction du temps à différentes températures. La chute de la concentration de Si est plus importante à 90 °C, probablement en raison de la formation de silicates de Mg plus favorable aux températures élevées. Le pH est donc contrôlé à la fois par la formation de cette phase et par le relâchement des alcalins du verre dans la solution. En effet, pendant les deux premiers mois d'altération à 90 °C, les valeurs du pH restent relativement élevées (Figure 18) et cela malgré la précipitation de grandes quantités de silicates de Mg qui coïncide avec la forte diminution de la concentration de magnésium (Figure 27, c). Pendant cette période le verre relâche le maximum de ces constituants, à la fois le Si ($[Si] > 42$ mg/L) qui peut précipiter avec le magnésium en solution, mais également des alcalins qui peuvent contribuer à maintenir un pH élevé. On peut dire qu'il y a une compétition entre les deux processus. A partir du moment où le verre relâche moins d'alcalins, le processus de précipitation de silicate de Mg devient dominant et contrôle le pH de la solution. Il faut tout de même souligner que les valeurs de pH mesurées dans les lixiviats ne reflètent pas les valeurs de pH local de l'eau dans les pores des pellicules d'altération et qui peuvent être plus élevées (Casey et Bunker, 1990).

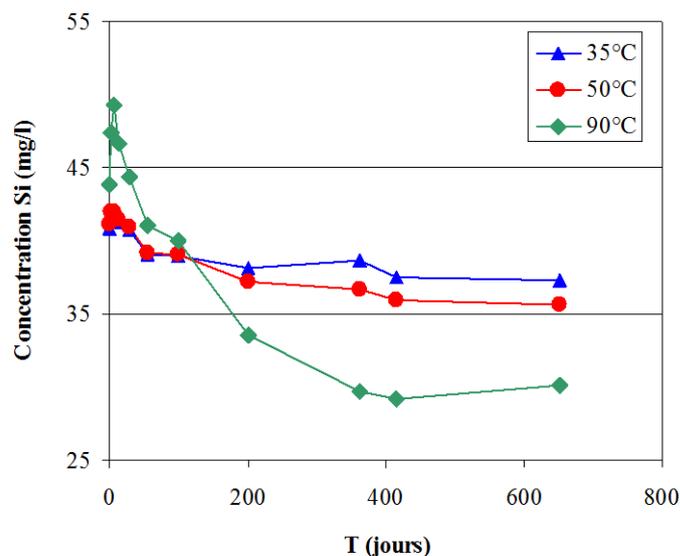


Figure 28: Variation de la concentration de Si dans les solutions de sortie en fonction du temps à 35, 50 et 90 °C.

Une phase riche en Mo a été observée à la surface du verre altéré à 90 °C (Figure 29 a et b). La rétention du Mo dans les produits d'altération corrobore les résultats d'analyse de solution, où la vitesse de lixiviation de cet élément est relativement faible par rapport aux autres éléments. Les phases riches en Mo pourraient correspondre à la powellite. Les spectres EDX correspondants nous permettent de localiser deux types de powellite : (a) mélange de

molybdate de baryum et de calcium (Ba,CaMoO_4) et (b) molybdate de calcium pur (CaMoO_4). Frugier et al. (2009) évoquent, lors de la modélisation de la corrosion du verre SON68, la précipitation de la powellite. Rose et al. (2011) et Henry et al. (2004) montrent également que le principal minéral contenant le Mo et qui se forme lors de l'altération des verres nucléaires est une phase de powellite de type $(\text{Ba, Ca})\text{MoO}_4$. La powellite n'a été observée que pour les expériences réalisées à 90 °C. Ainsi, la chute de la vitesse de lixiviation du Mo après 200 et 260 jours observée à 50 et 35 °C respectivement (Figure 20 a-b) peut être due à une rétention du Mo dans la couche de gel.

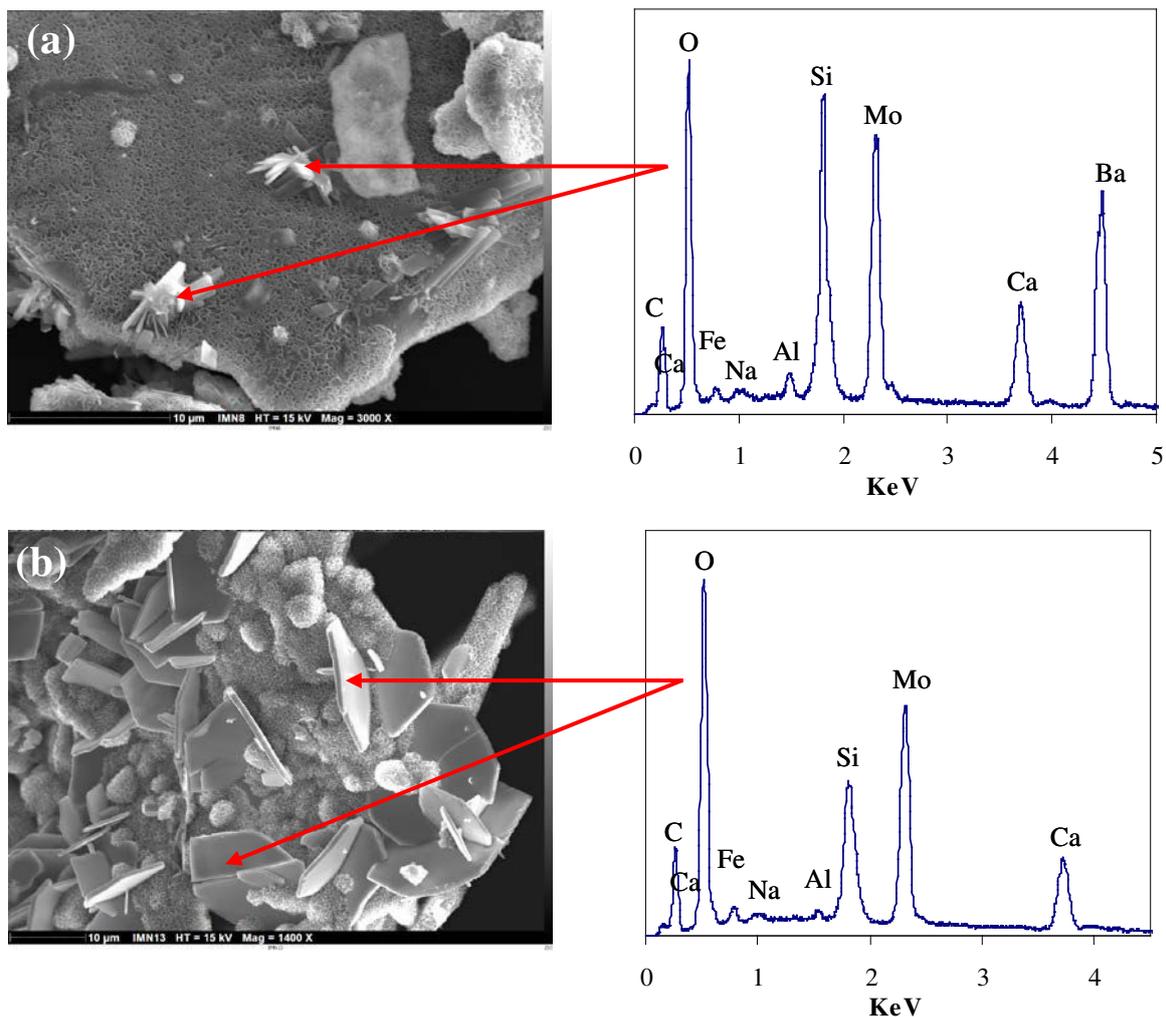


Figure 29: Image MEB du verre SON68 altéré pendant 653 jours à 90 °C avec le spectre EDX correspondant, suggérant la présence de (a) mélange de molybdate de baryum et de calcium (Ba,CaMoO_4) et (b) molybdate de calcium pur (CaMoO_4).

L'absence des pics de diffraction ne permet pas d'identifier les phases cristallines. De plus, il s'avère difficile de distinguer la nature des phases précipitées par le spectre EDX car il contient un grand nombre d'éléments. La spectroscopie Raman, une technique d'analyse

efficace et non destructive, a été utilisée dans cette étude afin d'identifier les différents produits de corrosion observés par microscopie électronique. La présence des cristaux de powellite est confirmée par l'analyse micro-Raman comme la montre la Figure 30.

Le spectre est caractérisé par des modes internes correspondant aux vibrations intrinsèques du tétraèdre $[\text{MoO}_4]$, et des modes externes correspondent aux mouvements de vibration entre les différents tétraèdres. Le pic le plus intense apparaît à 879 cm^{-1} et représente le mode d'élongation symétrique ou (symmetric stretching) ν_1 au sein du cristal $[\text{MoO}_4]$. Les pics à 795 et 848 cm^{-1} correspondent à l'élongation antisymétrique ou (antisymmetric stretching) ν_3 au sein du cristal $[\text{MoO}_4]$. Le mode de déformation de pliage symétrique ou (symmetric bending) ν_2 est situé vers 324 cm^{-1} . Le mode de pliage antisymétrique ou (antisymmetric bending) ν_4 du cluster $[\text{MoO}_4]$ apparaît à 393 cm^{-1} et il confirme que la nature du minéral de powellite est le molybdate de calcium (CaMoO_4). En effet, le mode de pliage antisymétrique ν_4 du cluster $[\text{MoO}_4]$ dans la structure cristalline BaMoO_4 apparaît vers 347 et 360 cm^{-1} (Brinkman et al., 2013). Au cours des analyses au MEB/EDX, la phase CaMoO_4 est très fréquemment observée par rapport à BaMoO_4 . Cela est dû à la fois à la forte concentration du Ca dans la solution de lixiviation et dans le verre sain par rapport au Ba. Les pics en dessous de 200 cm^{-1} sont associés aux modes de vibration externes entre les clusters tétraédriques (modes de réseau). L'apparition des ces pics à très basse fréquences indique un degré de cristallinité élevé et une structure d'ordre à long distance. Les différents modes de vibration d'un tétraèdre $[\text{MoO}_4]$ sont représentés dans la Figure 31.

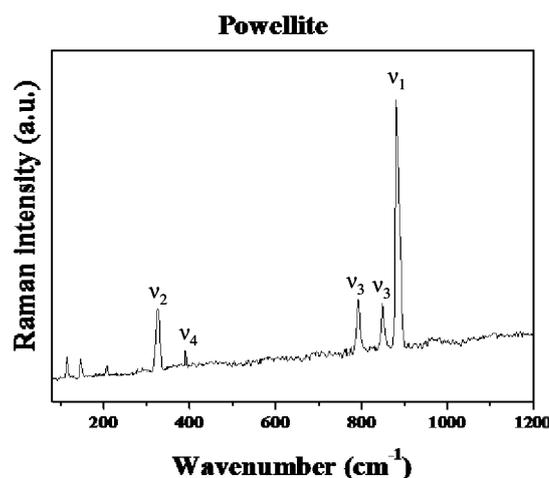


Figure 30: Spectre micro-Raman de la powellite sur la surface du verre altéré à $90 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 653 jours.

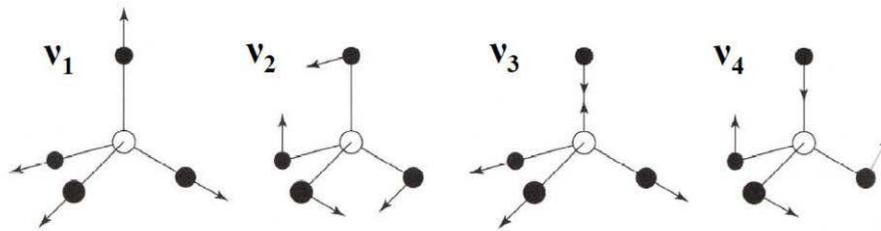
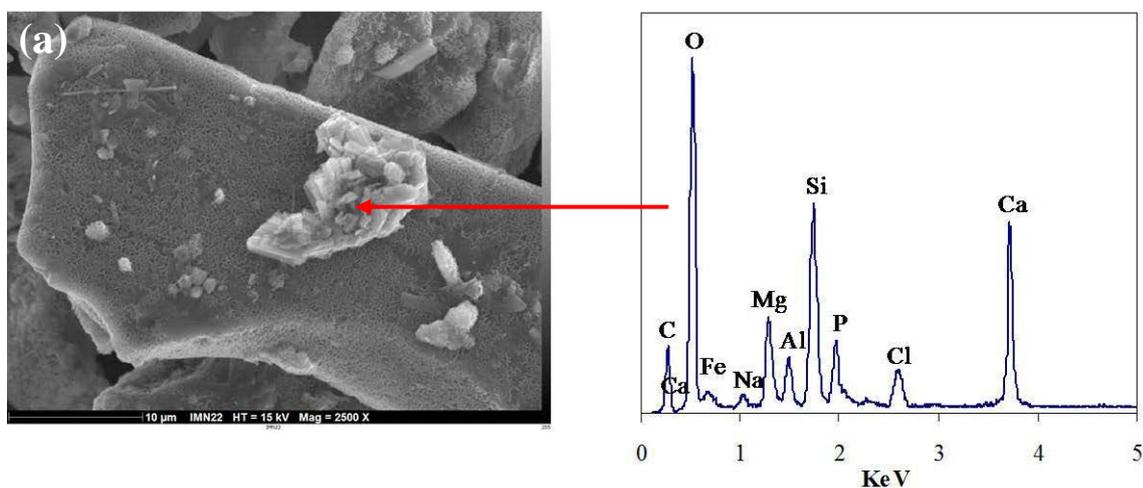


Figure 31: Les différents modes de vibration d'un tétraèdre $[\text{MoO}_4]$ selon Poilblanc et Crasnier. (2006).

Deux autres phases contenant du Ca ont été observées par MEB pour les expériences menées à $90\text{ }^\circ\text{C}$ (Figure 32 a-b). Les analyses EDX suggèrent la présence de l'apatite (a) et de la calcite (b). Ces deux phases ont été identifiées par des analyses micro-Raman. L'apatite est un composé de phosphate de calcium avec une formule chimique de $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$, où X peut être un F^- (fluorapatite), Cl^- (chlorapatite) ou un OH^- ion (hydroxyapatite). Ce minéral a également été identifié lors de l'hydratation du verre basaltique (Byers et al., 1985), et du verre SON68 (Gong et al., 1998; Neeway et al., 2012). Les ions orthophosphates ont un effet bénéfique sur l'altération du verre à long terme. Ils ont une capacité de former des complexes aqueux avec la plupart des terres rares et les métaux de transition (Elliot, 1994). En effet, l'altération à long terme des verres nucléaires produit des quantités importantes de nanoparticules de (La-Zr) phosphates (Curti et al., 2006). La présence dans la couche de gel d'éléments ayant un numéro de coordination élevé tels que les terres rares et Zr améliore l'effet passivant du gel. Cependant, la faible quantité de phosphate dans la matrice du verre SON68 ne permet pas de retenir toutes les terres rares présentes dans le verre (Gin et al., 2000). Les calcites peuvent également incorporer des actinides trivalents des lanthanides (Abdelouas et al., 1997; Bosbach et al., 2004). A 35 et $50\text{ }^\circ\text{C}$, seules les calcites ont été observées.



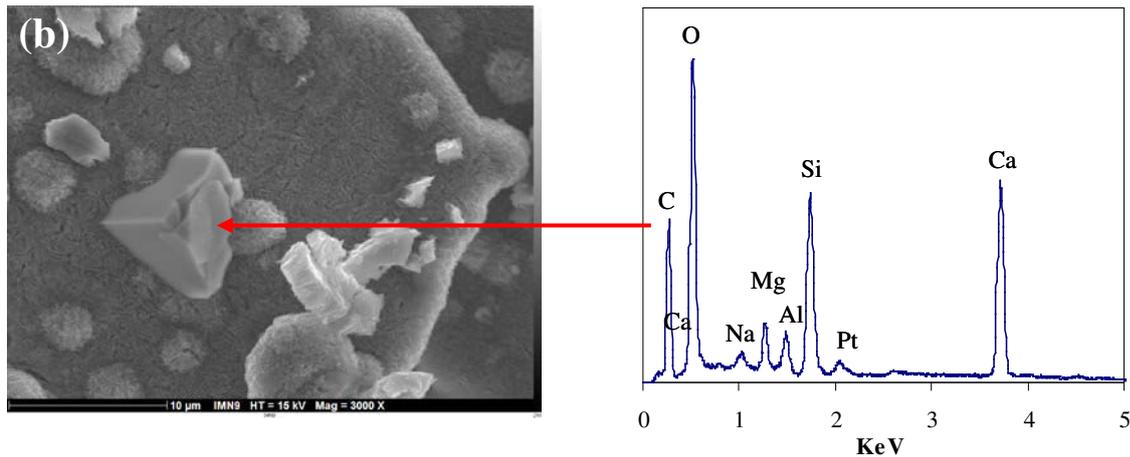


Figure 32: Image MEB du verre altéré après 653 jours à 90 °C avec le spectre EDX correspondant, suggérant la présence de (a) apatite et (b) calcite.

Les spectres micro-Raman de l'apatite et de la calcite sont présentés dans la Figure 33. Le spectre de l'apatite est caractérisé par la présence d'un grand nombre de modes de vibration de phosphates (PO_4^{3-}). Le pic le plus intense apparaît à 890 cm^{-1} , il correspond au mode d'élongation symétrique ν_1 . Le pic à 431 cm^{-1} concerne le mode de vibration doublement dégénéré ν_2 . Le mode d'élongation antisymétrique triplement dégénéré ν_3 est à 1044 cm^{-1} . Le pic situé à 589 cm^{-1} correspond au mode de déformation antisymétrique triplement dégénéré ν_4 . Le pic à 1070 cm^{-1} est attribué au mode d'élongation symétrique ν_1 de groupe carbonates CO_3^{2-} (Penel et al., 1998) ou bien au mode d'élongation antisymétrique ν_3 de groupes phosphates PO_4^{3-} (Antonacos et al., 2007).

Le spectre Raman de la calcite montre cinq modes de vibration (Edwards et al., 2005). Le pic le plus grand A_{1g} est à 1085 cm^{-1} , il est attribué au mode d'élongation symétrique ν_1 des entités CO_3^{2-} . Les modes internes de vibration E_g apparaissent vers 712 et 1434 cm^{-1} . Les pics à 282 et 156 cm^{-1} correspondent aux modes de vibration externes des carbonates dans la phase moléculaire (Frech et al 1980).

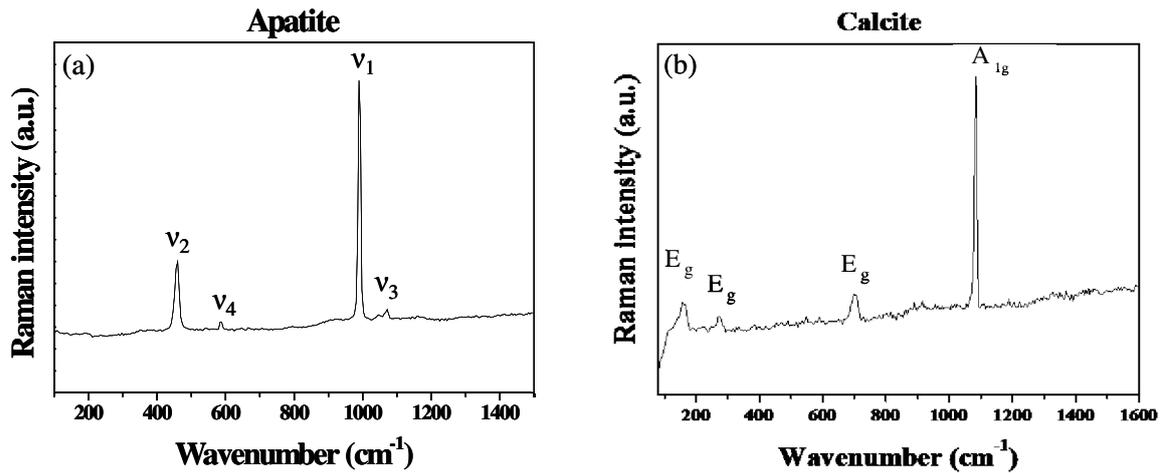


Figure 33: Spectre micro-Raman de l'apatite et de calcite à la surface du verre altéré à 90 °C pendant 653 jours.

II.3.2. Traçage isotopique en ²⁹Si de l'altération du verre SON68 dans un milieu aqueux

L'objectif de cette étude est de compléter la compréhension des mécanismes d'altération du verre SON68 en effectuant un traçage isotopique par ²⁹Si du verre ou de la solution altérante. La lixiviation du verre avec traçage isotopique pourrait donner des nouvelles perspectives sur la formation de la couche d'altération, et les échanges réels pouvant survenir entre le verre et la solution. Pour ce faire, et dans le même dispositif expérimental décrit précédemment, des expériences utilisant du verre SON68 dopé en ²⁹Si dans de l'eau de CO_x sans ²⁹Si et du verre SON68 non dopé dans de l'eau de CO_x dopée en ²⁹Si ont été réalisées. Les paramètres utilisés pour ces deux expériences sont détaillés dans le Tableau 7.

Remarque : Une troisième expérience a été lancée par erreur : elle comprend à la fois le verre dopé en ²⁹Si dans une eau de CO_x dopée en ²⁹Si. Les résultats de cette expérience sont présentés en annexe 1 car elle permettra quand même de déterminer la vitesse d'altération du verre.

II.3.2.1. Cinétiques d'altération et évolution du pH

L'évolution des concentrations des éléments du verre en fonction du temps pour l'ensemble des expériences est présentée en annexe 1. Les tendances des courbes sont similaires à celles observées à 90 °C sans traçage isotopique (Figure 19). Le pH évolue également de la même façon et se stabilise autour d'une valeur de 7,6 à partir de deux mois d'altération et jusqu'à la fin de l'expérience. L'évolution de la concentration du Mg dans les lixiviats en fonction du

temps pour les différentes expériences réalisées à 90 °C est illustrée dans la Figure 34. Les courbes suivent la même allure caractérisée par une chute initiale importante qui coïncide avec une augmentation de la concentration de Si.

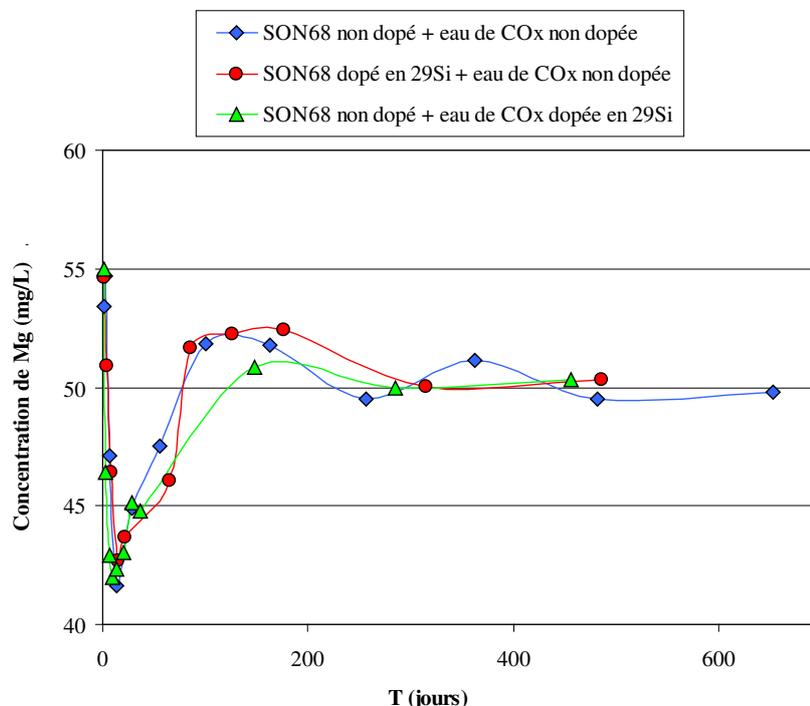


Figure 34: Evolution de la concentration du Mg en fonction du temps pour l'ensemble des expériences réalisées à 90 °C, pH 8 et $[Si]_{init} = 42$ mg/L.

II.3.2.2. Analyses isotopiques et élémentaires de silicium

Le suivi de l'analyse isotopique a été réalisé pour l'expérience de lixiviation du verre SON68 dopé en ^{29}Si (14 %) dans l'eau de COx non dopée. L'évolution du rapport isotopique $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ dans les lixiviats a été déterminée par ICP-MS-HR (Figure 35). Ce même suivi n'a pas été concluant dans le cas de l'expérience d'altération du verre SON68 non dopé dans l'eau de COx dopée en ^{29}Si . En effet, dans cette expérience tout le Si en solution se trouvait sous forme de ^{29}Si et la dissolution du verre n'a pas relâché assez de ^{28}Si pour changer significativement le rapport $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ en particulier pour les durées d'altération les plus longues.

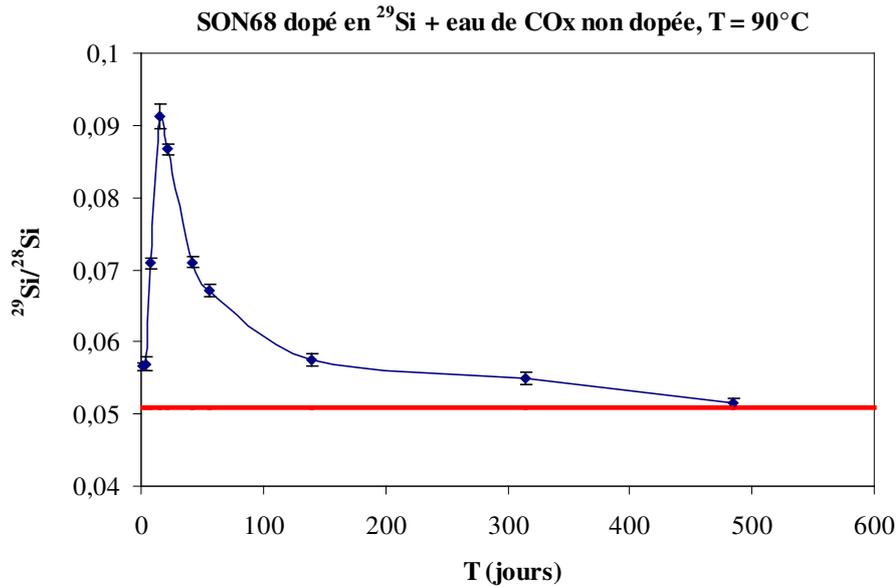


Figure 35: Evolution du rapport isotopique $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ en solution en fonction du temps à 90 °C dans l'expérience de lixiviation du verre SON68 dopé en ^{29}Si à pH 8 dans l'eau de COx [Si]_{init} = 42 mg/L. La ligne rouge horizontale indique le rapport isotopique de la solution d'entrée (0,0508).

La courbe de la Figure 35 présente une allure similaire que les autres éléments traceurs à 90 °C (Figure 19). Ainsi, après 458 jours d'altération le rapport isotopique dans le lixiviat est égal à celui de la solution de lixiviation indiquant certainement un arrêt de relâchement de Si par le verre. La concentration totale de Si relâché par le verre est calculée à partir de l'analyse élémentaire de Si et l'analyse isotopique du rapport $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$. Le rapport $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ n'a pas été mesuré et nous avons supposé qu'il est constant soit (0,0335). Cette hypothèse est justifiée par le fait que l'enrichissement en ^{30}Si du verre est faible comparé à celui de ^{29}Si . Le calcul de la concentration de ^{29}Si dans les solutions d'entrée se fait comme suit :

La concentration de $\text{Si}_{total} = (^{28}\text{Si} + ^{29}\text{Si} + ^{30}\text{Si})$.

$$^{28}\text{Si} = \text{Si}_{total} / [1 + (^{30}\text{Si}/^{29}\text{Si}) + (^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si})]$$

$$^{28}\text{Si}_{entrée} = \text{Si}_{total, entrée} / [1 + 0,0335 + (^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si})_{entrée}]$$

Avec $\text{Si}_{entrée}$ la concentration de Si dans les solutions d'entrée et $(^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si})_{entrée}$ le rapport isotopique dans la solution d'entrée

$$^{29}\text{Si}_{entrée} = [^{28}\text{Si}_{entrée} * (^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si})_{entrée}].$$

La concentration de ^{29}Si dans les solutions de sortie ($^{29}\text{Si}_{\text{sortie}}$) est calculée selon la même méthode.

$^{29}\text{Si}_{\text{sortie}} = [^{28}\text{Si}_{\text{sortie}} * (^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si})_{\text{sortie}}]$, le rapport $(^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si})_{\text{sortie}}$ est représenté par les points sur la courbe de la Figure 35.

Par conséquent, la concentration en mg/L de $^{29}\text{Si}_{\text{lixivié}}$ (lixivié par le verre) est égale à $(^{29}\text{Si}_{\text{sortie}} - ^{29}\text{Si}_{\text{entrée}})$. En supposant que le ^{29}Si et ^{28}Si sont relâchés ensemble avec le même rapport isotopique initiale dans le verre ($^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si} = 0,16$) :

Le Si totale relâché par le verre $\text{Si}_{\text{total, lixivié}} = [(^{29}\text{Si}_{\text{lixivié}} * 100) / 14]$. (14 % est le pourcentage massique de ^{29}Si sur le total de Si dans le verre).

L'évolution de la concentration de Si relâché par le verre ($\text{Si}_{\text{total, lixivié}}$) en fonction du temps est comparée à celle de l'expérience sans traçage isotopique à 90 °C (Figure 36). Les deux courbes semblent suivre la même allure. Comme il a été évoqué dans le paragraphe (II.3.1.2), la concentration de Si en sortie, pour l'expérience d'altération du verre non dopé dans l'eau de COx non dopée, est inférieure à celle en entrée après seulement 163 jours car sans traçage isotopique, une partie de Si précipité n'a pas été prise en compte. Le traçage isotopique du verre a permis de suivre l'évolution de la concentration de Si jusqu'à la fin de l'expérience.

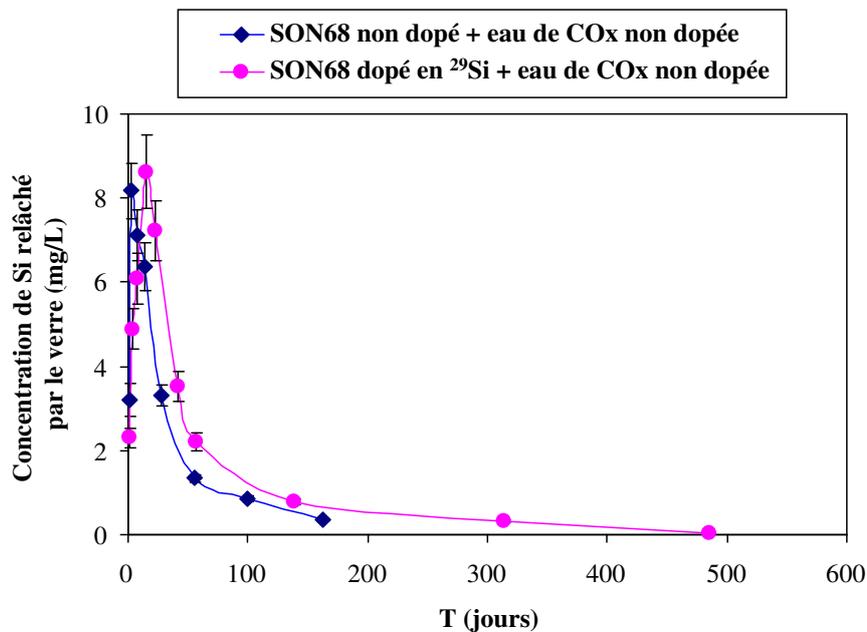


Figure 36: Evolution de la concentration de Si en fonction du temps à 90 °C pour les expérience de lixiviation du verre SON68 dopé et non dopé en ^{29}Si dans l'eau de COx non dopée en ^{29}Si , pH 8, $[\text{Si}]_{\text{init}} = 42 \text{ mg/L}$.

Afin de déterminer le flux de silicium au cours de l'altération et les échanges isotopiques qui se produisent entre le verre et la solution, des facteurs d'enrichissement des isotopes ^{28}Si et ^{29}Si $F(^{28}\text{Si})$ et $F(^{29}\text{Si})$ dans les lixiviats ont été calculés (Figure 37). Ces facteurs correspondent à la variation de concentrations de ces deux isotopes dans les lixiviats par rapport à celles dans les solutions initiales d'entrée. Ils sont exprimés en pourcentages et

calculés selon la formule décrite par Valle et al. (2010) :
$$F(X) = \left(\frac{(X)_t - (X)_{t=0}}{(X)_{t=0}} \right) \times 100$$

Avec $(X)_t$ la concentration de l'isotope dans le lixiviat, et $(X)_{t=0}$ sa concentration dans la solution de départ.

La Figure 37 montre que le facteur d'enrichissement $F(^{29}\text{Si})$ augmente rapidement dans les 15 premiers jours d'altération au bout desquels il atteint une valeur maximale de 64 % (enrichissement). Au-delà, $F(^{29}\text{Si})$ diminue progressivement pour avoisiner 0 % en fin d'expérience. D'autre part, le facteur d'enrichissement $F(^{28}\text{Si})$ augmente pendant 4 jours jusqu'à 21,5 % (enrichissement). Puis, $F(^{28}\text{Si})$ diminue à -10% après 15 jours (appauvrissement). Il conserve cette valeur jusqu'à 60 jours (état stationnaire). Au-delà, $F(^{28}\text{Si})$ augmente progressivement pour avoisine 0 % en fin d'expérience.

Ce comportement met en évidence un flux sortant de Si du verre vers la solution, ce flux se traduit par l'apport de ^{29}Si du verre lixivié. Il met également en évidence un flux entrant de ^{28}Si de la solution dans dans la couche d'altération du verre. Une quantité de Si provenant de la solution d'altération est donc incorporée dans le gel et forme des précipités secondaires à la surface du verre altéré. Toutefois, les analyses en solution ne permettent pas de déterminer les échanges réels entre le verre et la solution. Les analyses isotopiques du solide viennent compléter la compréhension de ces échanges (paragraphe II.3.2.5).

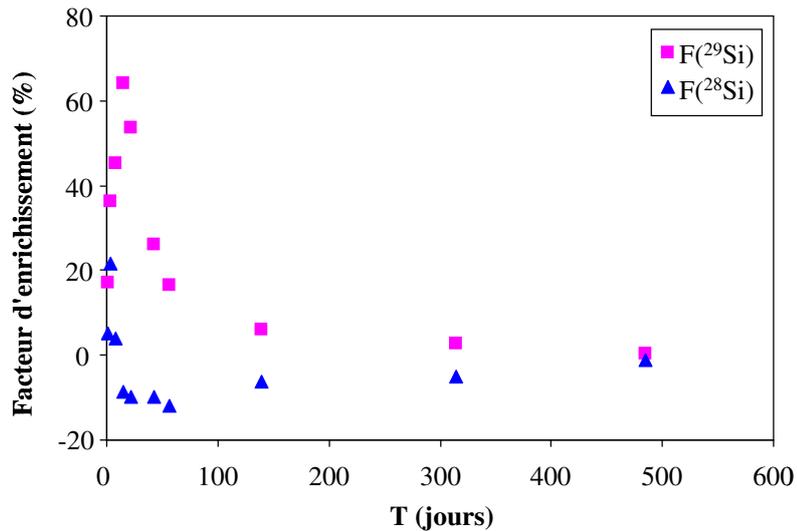


Figure 37: Facteurs d'enrichissement $F(^{28}\text{Si})$ et $F(^{29}\text{Si})$ des isotopes ^{28}Si et ^{29}Si dans les lixiviats en fonction du temps. Les courbes mettent en évidence un flux sortant de Si du verre vers la solution, et un flux entrant de Si de la solution dans le verre.

II.3.2.3. Evolution des pertes de masse normalisées

Les Figures 38 et 39 illustrent les vitesses de relâchement des éléments pour les différentes expériences, l'allure de courbes est similaire que celle dans la Figure 20,d. Les vitesses d'altération évoluent vers une valeur de l'ordre de $1,6 \times 10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ correspondant à une valeur de type vitesse résiduelle (Ribet et Grambow, 2008). La Figure 38 montre également l'évolution du taux de relâchement de Si basée sur les calculs du rapport isotopique $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ décrits précédemment. Par rapport aux éléments traceurs de l'altération, le Si est fortement retenu dans la couche d'altération.

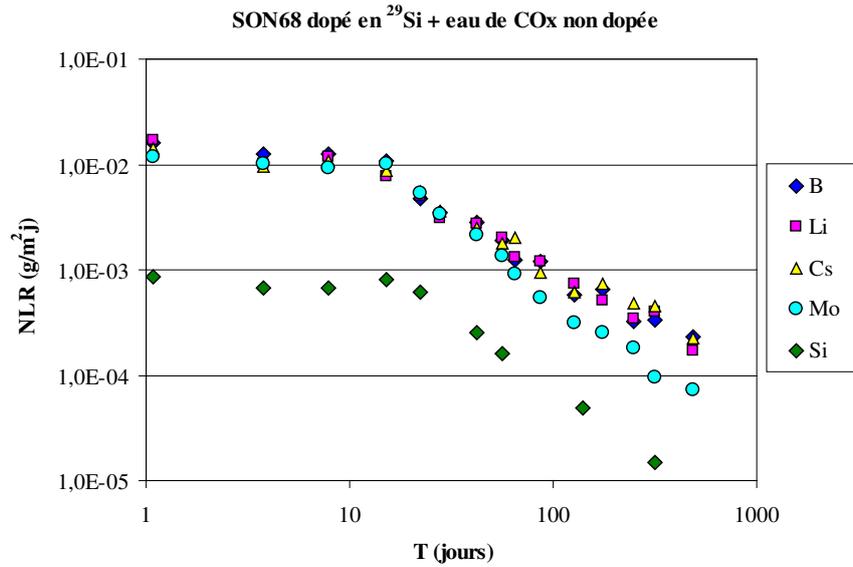


Figure 38: Vitesses de relâchement des éléments ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$) en fonction du temps à $90\text{ }^\circ\text{C}$ dans l'expérience de lixiviation du verre SON68 dopé en ^{29}Si dans l'eau de COx non dopée $[\text{Si}]_{\text{init}} = 42\text{ mg/L}$ et pH 8.

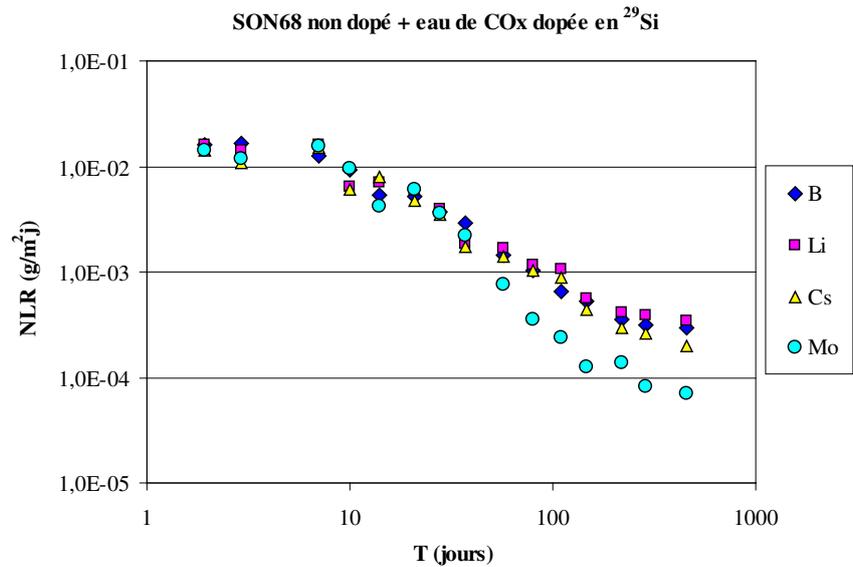


Figure 39: Vitesses de relâchement des éléments ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$) en fonction du temps à $90\text{ }^\circ\text{C}$ dans l'expérience de lixiviation du verre SON68 non dopé dans l'eau de COx dopée en ^{29}Si $[\text{Si}]_{\text{init}} = 42\text{ mg/L}$ et pH 8.

La Figure 40 montre que les vitesses de relâchement du bore dans les expériences de lixiviation du verre à $90\text{ }^\circ\text{C}$ sous diverses conditions sont quasiment identiques et tendent toutes vers une valeur de l'ordre de $10^{-4}\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ après 653 jours d'altération.

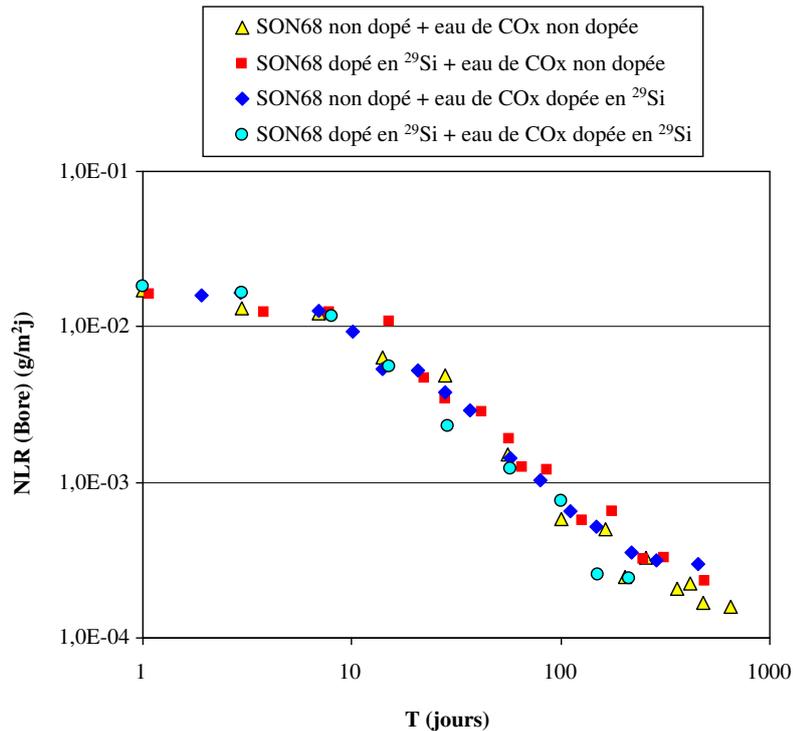


Figure 40: Vitesses de relâchement du bore ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$) en fonction du temps pour les différentes expériences de lixiviation du verre à $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH } 8$ et $[\text{Si}]_{\text{init}} = 42\text{ mg/L}$.

II.3.2.4. Analyse des produits d'altération par MEB/EDX et spectroscopie Raman

Les analyses des poudres de verre par MEB et spectroscopie Raman révèlent la présence des mêmes phases observées dans l'expérience de lixiviation du verre SON68 non dopé dans l'eau de COx non dopée. Une image MEB avec une cartographie élémentaire pour une lame de verre SON68 dopé en ^{29}Si altérée pendant 485 jours dans l'eau de COx non dopée sont illustrées dans la Figure 41. Cette dernière montre une couche d'altération d'environ $1\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur avec la distribution des différents éléments. L'épaisseur de cette couche est 6 fois supérieure à celle calculée à partir de la perte de masse du bore ($0,18\text{ }\mu\text{m}$). Cette différence peut s'expliquer par : (1) la plaque était en parfait contact avec la solution tout le long de l'expérience, (2) l'épaisseur calculée à partir de la perte de masse représente l'épaisseur d'altération de tous les grains et la plaque de verre ce qui n'est forcément pas le cas. En effet, les grains qui se situent aux extrémités reçoivent plus de solution que ceux qui sont agglomérés à l'intérieur, (3) l'environnement autour des grains plus saturé que celui autour de la plaque. Cette hypothèse est soutenue par Jollivet et al. (2008) qui étudient l'altération du verre à $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $S/V = 80\text{ cm}^{-1}$. Une plaque de verre poli est posée sur la poudre, l'autre côté de la plaque est en contact avec la solution. Les auteurs constatent que les deux faces ne s'altèrent pas à la même vitesse. Après 1 et 86 jours d'altération, le gel formé sur la surface de

la plaque en contact avec la solution est respectivement 3 et 6 fois, plus épais que celui sur la plaque en contact avec le verre.

La cartographie élémentaire montre qu'en accord avec ce qui a été décrit précédemment, le magnésium, initialement absent dans le verre, est quasiment absent dans le gel, il est présent en totalité dans les phyllosilicates. On peut donc supposer une sur-saturation de la solution vis-à-vis des silicates magnésiens qui précipitent massivement à la surface du verre ne laissant que peu de chance au Mg de diffuser dans le gel. Le silicium présente un enrichissement dans le gel et une forte concentration dans les phyllosilicates par rapport au verre sain.

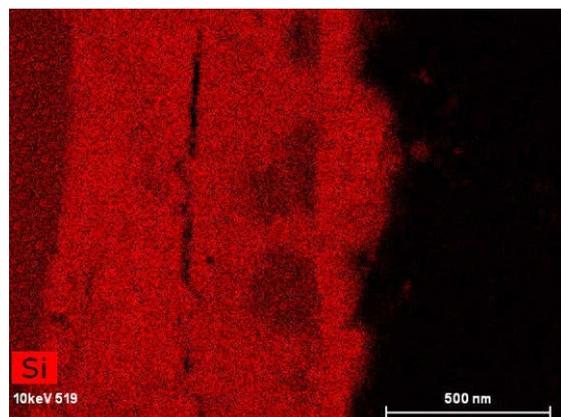
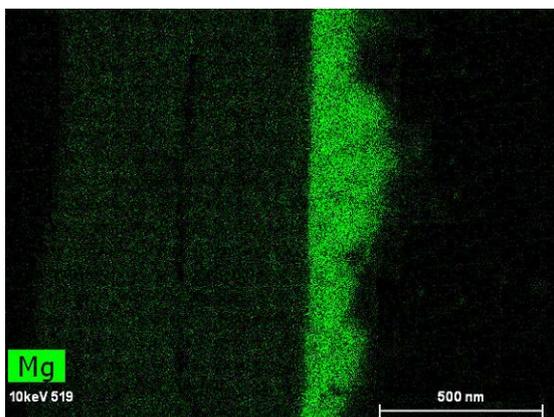
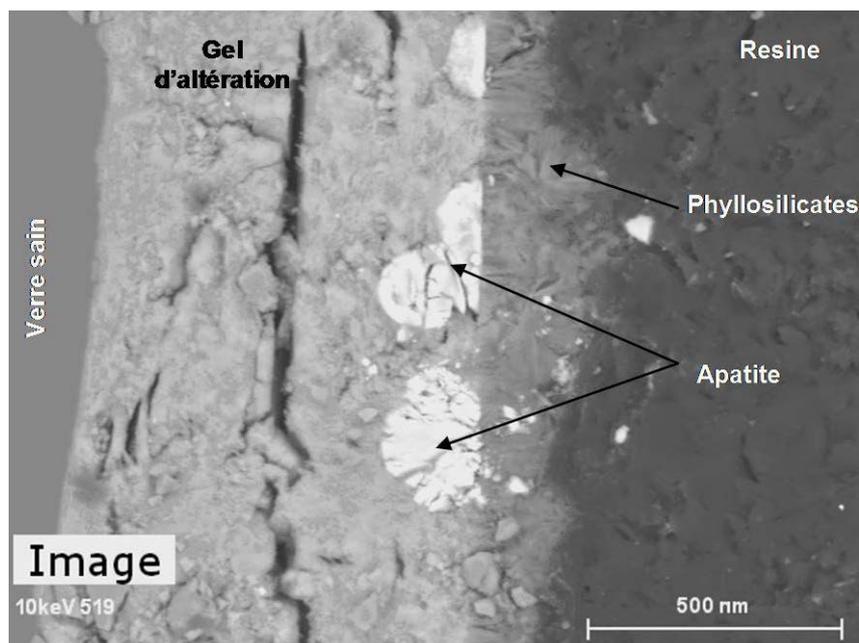
Le calcium est fortement enrichi dans le gel ainsi que dans des structures sphériques à l'interface verre/phyllosilicates. Cet enrichissement coïncide avec un enrichissement en phosphate, ce qui laisse suggérer la formation de phosphates de calcium (apatite). La formation d'apatite pourrait être bénéfique au stockage notamment grâce à ses capacités de rétention d'actinides. Valle et al. (2010) ont également observé, par des analyses TOF-SIMS, une surconcentration de Ca à l'interface entre le gel et les phyllosilicates après 6 mois d'altération du verre SON68. Les auteurs suggèrent la présence d'une fine couche d'altération supplémentaire riche en calcium et en phosphates.

Le zirconium, très faiblement soluble (Arab et al., 2008), est enrichi dans le gel et absent des phyllosilicates. Il est particulièrement retenu dans les structures sphériques. Cela peut être expliqué par : (1) la concentration élevée de Ca^{2+} qui assure l'électroneutralité des espèces ZrO_6^{2-} (Deruelle et al., 2000 ; Pelegriin, 2000), ou (2) la capacité élevée d'ions orthophosphates pour former des complexes aqueux avec la plupart des métaux de transition (Elliott, 1994). Il faut également noter que la présence de Zr dans les phases cristallines pourrait tout simplement être liée à un problème d'interférence Zr/P. Les phosphates ont aussi une tendance à incorporer des terres rares (Fillet, 1987), cela peut expliquer la présence de La dans les structures sphériques. Il a été démontré que les propriétés protectrices du gel amorphe sont directement liées à la répartition des terres rares et de Ca dans la couche d'altération (Gin et al., 2000). Les auteurs ont montré que la précipitation des phosphates de terres rares et de calcium maintient des vitesses d'altération du verre SON68 relativement élevées que lorsque les mêmes éléments sont répartis uniformément dans le gel.

L'enrichissement de l'aluminium dans le gel est constant avec une surconcentration dans les phyllosilicates. Cet élément trivalent a une coordinance 4 dans le verre sain et la conserve au

cours de l'altération (Burns et al., 2000). Cela nécessite la présence d'un compensateur de charge tel que Na, Cs et Ca pour maintenir la neutralité de l'édifice (Angeli et al., 2000). Dans cette étude c'est surtout le Na qui assure ce rôle, ce dernier est appauvri dans le gel et fortement concentré dans les phyllosilicates où l'Al est également concentré. Caurel (1990) a montré que dans des conditions extrêmes de l'altération du verre R7T7 ($\text{pH} > 10,5$ et $T \geq 150$ °C), l'aluminium précipite pour former des zéolites. La précipitation de cette phase déstabilise le gel. Le dernier perd ainsi son effet protecteur menant à une reprise de l'altération (Fournier et al., 2013). Ce phénomène n'a pas été observé dans des conditions modérées ($\text{pH} < 10$ et $T < 90$ °C) (Ribet et al., 2004), comme c'est le cas dans notre étude.

Le fer montre un léger enrichissement dans le gel et une forte présence dans les phyllosilicates, cela explique sa concentration très faible et parfois sous la limite de détection dans les lixiviats. Il peut être présent dans la couche d'altération sous forme d'hydroxyde de fer.



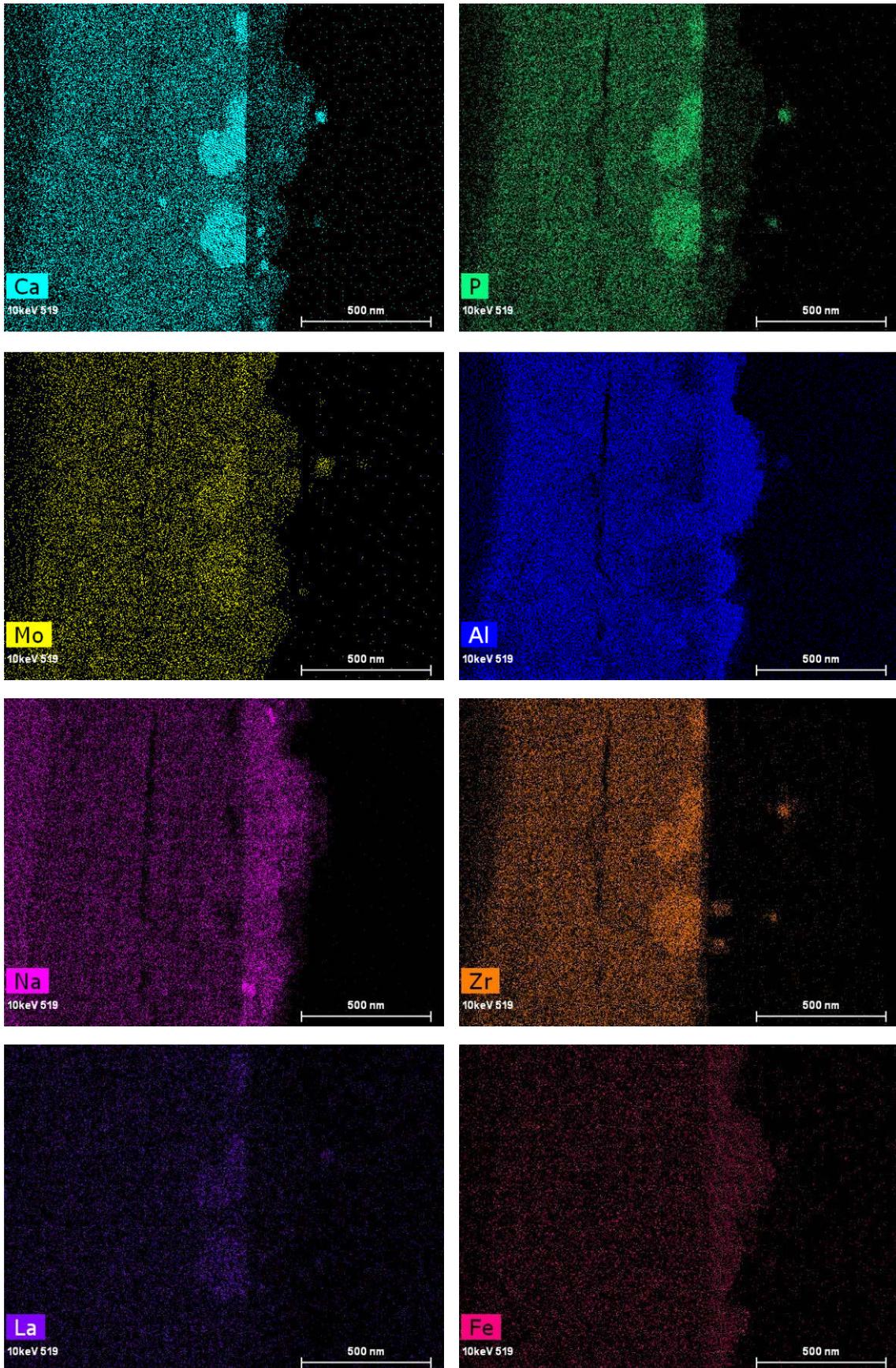


Figure 41: Image MEB et cartographie élémentaire par EDX d'un profil de lame de verre SON69 dopé en ^{29}Si altérée dans l'eau de COx naturelle à 90 °C après 485 jours.

II.3.2.5. Analyse de produits d'altération par TOF-SIMS

La Figure 42 présente les profils TOF-SIMS du rapport isotopique $^{28}\text{Si}/^{29}\text{Si}$ et du bore pour une lame de verre SON68 dopé en ^{29}Si altérée après 485 jours dans l'eau de COx non dopée, et la Figure 43 illustre les profils TOF-SIMS du rapport isotopique $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ et du bore pour une lame de verre SON68 non dopée altérée après 456 jours dans l'eau de COx dopée en ^{29}Si . Dans ce travail nous n'avons pas réalisé une profilométrie, la profondeur du cratère causé par la pulvérisation a été déterminée en combinant le profil du bore dans la couche d'altération et la vitesse d'abrasion (1,33 nm/s), déterminée dans le cas de la silice pure. (ce qui n'est pas nécessairement le cas). Toutefois, l'épaisseur de la couche d'altération observée par le MEB est en bon accord avec celle obtenue par cette méthode. Les Figures 42 et 43 montrent des épaisseurs d'altération de 1021 et 999 nm pour les deux lames correspondantes. La concentration du bore est normalisée à sa concentration initiale dans le verre sain. Le profil du bore nous permet de distinguer 4 zones : la première zone correspond au verre sain où la concentration du bore est maximale, dans le premier cas par exemple le rapport isotopique $^{28}\text{Si}/^{29}\text{Si}$ est égale à 6,13 (Figure 42) ; cette valeur est très proche de la valeur théorique ($^{28}\text{Si}/^{29}\text{Si} = 6,14$). La deuxième zone est appelée zone de « diffusion » (entre 735 et 1021 nm), la valeur de $C/C_0(\text{B})$ chute d'environ un ordre de grandeur et le rapport isotopique $^{28}\text{Si}/^{29}\text{Si}$ augmente rapidement pour atteindre une valeur de 8,3 indiquant que le gel se forme par un mécanisme de dissolution/précipitation incorporant du ^{28}Si provenant de la solution. La troisième zone, entre 124 et 735 nm, représente le gel d'altération dans lequel les valeurs $C/C_0(\text{B})$ et $^{28}\text{Si}/^{29}\text{Si}$ restent quasiment constantes avec un appauvrissement vis-à-vis du bore et un enrichissement en Si. La valeur de $C/C_0(\text{B})$ dans le gel se stabilise autour de 0,09, soit un facteur de rétention du bore de 9 % dans le gel. La quatrième zone de précipitation des phases secondaires est située entre 0 et 124 nm et elle représente les phyllosilicates. Le bore est très appauvri alors que le rapport $^{28}\text{Si}/^{29}\text{Si}$ augmente très rapidement pour atteindre une valeur maximale de 11,06. Cette valeur est très proche de la valeur maximale mesurée dans le lixiviat après 14 jours d'altération ($^{28}\text{Si}/^{29}\text{Si}_{\text{max lixiviat}} = 10,96$), mais elle reste inférieure à celle mesurée dans le lixiviat au moment où l'échantillon est retiré du réacteur (485 jours) qui est égale aussi à celle dans la solution initiale de lixiviation ($^{28}\text{Si}/^{29}\text{Si}_{\text{solution de lixiviation}} = 19,86$). Les phyllosilicates ne conservent donc pas la signature isotopique de la solution altérante. Leur signature est intermédiaire entre le verre sain ($^{28}\text{Si}/^{29}\text{Si} = 6,14$) et la solution d'altération ($^{28}\text{Si}/^{29}\text{Si} = 19,86$). Cela montre que les phyllosilicates magnésiens ont besoin au moins

partiellement de la silice du verre pour se former, ce qui contribue donc à maintenir une certaine vitesse d'altération.

Dans le travail de Valle et al. (2010), la signature isotopique des phyllosilicates trouvée par la méthode SIMS correspond à celle de la solution au moment où la plaque est retirée du réacteur. Les auteurs suggèrent que les phyllosilicates se sont formés par un mécanisme de dissolution/précipitation. Quant au gel, il s'est formé suite à un mécanisme d'hydrolyse/condensation puisque il conserve une signature isotopique intermédiaire. Toutefois, la précipitation de phases secondaires dans le gel ne peut pas être exclu (e.g. phosphates, molybdate, précurseurs des phyllosilicates magnésiens...).

On note également la différence entre les deux travaux : (1) dans notre travail nous avons ajouté la poudre de verre en plus de la plaque, (2) nous n'avons pas utilisé les mêmes paramètres [débit = 12 mL/j et S/V plus faible 34 m^{-1} dans le travail de Valle et al. (2010)], et (3) nous avons surtout effectué un lavage de lames à l'eau ultrapure avant les analyses. Le lavage effectué sur la plaque a pu éliminer ou dissoudre une partie de la couche extérieure qui était en contact avec la solution et par conséquent, les phyllosilicates conservent une signature isotopique différente de celle de la solution altérante au moment où la plaque est retirée du réacteur. Les résultats d'analyse SIMS obtenus sur une lame de verre hydratée en présence d'eau deutérée confirment cette hypothèse (paragraphe III.4.2.4). En effet, pour cette lame, qui n'a pas subi un lavage préalable avant les analyses, les phyllosilicates conservent la signature isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de la solution altérante. En tout cas, l'ensemble des résultats d'analyse met en évidence un mécanisme dissolution/précipitation qui serait à l'origine de la formation des phyllosilicates.

Dans le deuxième cas (Figure 43) on peut distinguer également les 4 différentes zones avec le même comportement des éléments. Le profil du rapport isotopique $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ montre la pénétration du ^{29}Si de la solution dans le verre SON68 non dopé. La valeur du rapport $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ dans le verre sain mesurée par SIMS est égale à 0,0509, elle est très proche de la valeur théorique (abondance naturelle = 0,05). Dans les phyllosilicates le rapport $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ atteint une valeur maximale de 5,2. Tout comme pour le premier cas, cette valeur est inférieure à celle mesurée dans le lixiviat au moment où l'échantillon est retiré du réacteur ($^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si} > 40$).

Il est donc clair que les phyllosilicates formés sont stables et conservent bien une valeur du rapport $^{28}\text{Si}/^{29}\text{Si}$ intermédiaire entre celle de la solution et celle du verre sain. Le fait que le gel conserve un rapport $^{28}\text{Si}/^{29}\text{Si}$ relativement constant le long du profil montre que le phénomène de recondensation est presque instantané et qu'il suit les lois thermodynamiques de dissolution/précipitation locale.

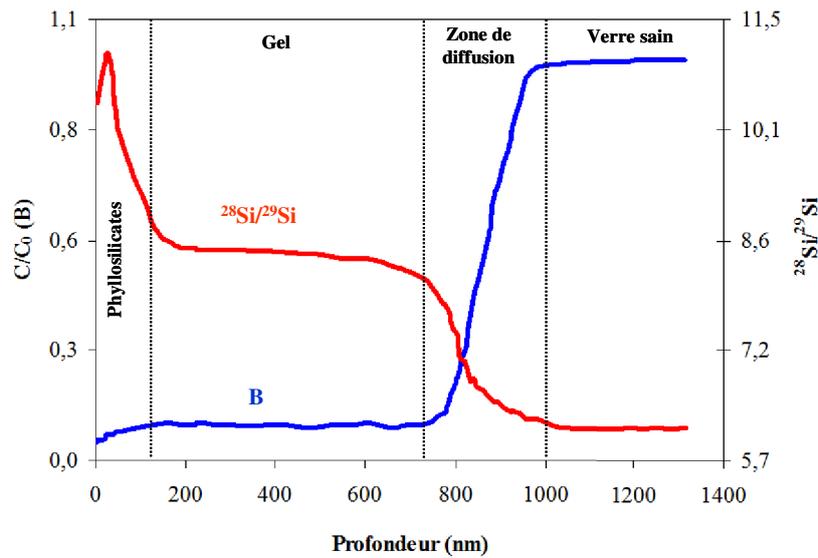


Figure 42: Profils TOF-SIMS du rapport isotopique $^{28}\text{Si}/^{29}\text{Si}$ et du bore pour une lame de verre SON68 dopé en ^{29}Si altérée après 485 jours dans l'eau de COx non dopée.

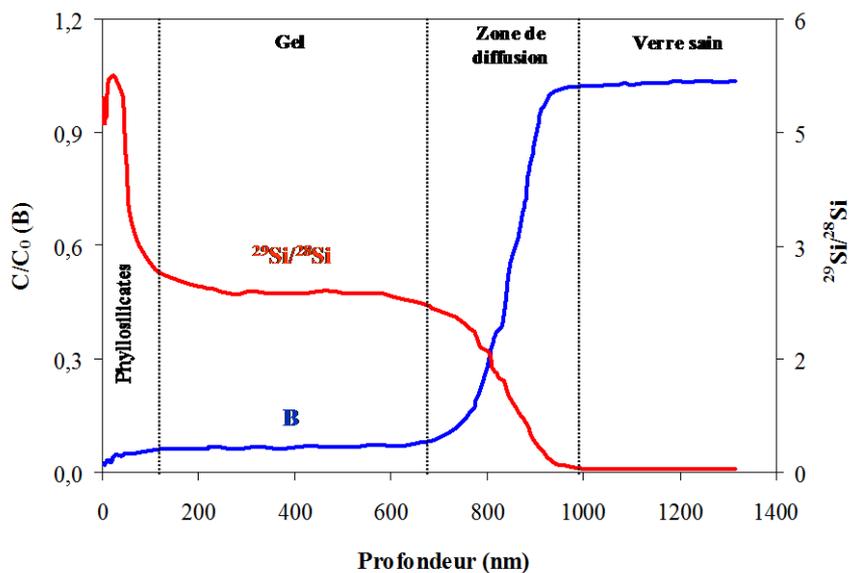


Figure 43: Profils TOF-SIMS du rapport isotopique $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ et du bore pour une lame de verre SON68 non dopé altérée après 456 jours dans l'eau de COx dopée en ^{29}Si .

Les profils TOF-SIMS de tous les éléments sont présentés dans les Figures 44, 45 et 46. Le profil du bore montre un appauvrissement important dans la totalité de la couche d'altération, avec un très faible facteur de rétention (~9 %) dans le gel et (~5 %) dans les phyllosilicates. Le Li est également appauvri dans la couche d'altération. Le Cs se comporte de la même façon dans le gel, une faible quantité est toutefois retenue dans les phyllosilicates. La rétention de cet élément est due à sa capacité d'être incorporé dans les phases solides en particulier les argiles (Montavon et al., 2006). La concentration du Mo chute fortement dans la zone de diffusion et d'une façon linéaire dans le gel, ce comportement permet de suggérer qu'une quantité de Mo est retenue dans le gel d'altération. En accord avec l'analyse de solution, le Mo est fortement piégé dans les phyllosilicates. A l'inverse du B et Cs, le gel n'est pas totalement appauvri en Na. La présence de l'aluminium dans le gel peut être à l'origine de la rétention du Na qui assure le rôle de compensateur de charge. Le sodium est très présent dans la zone externe du verre altéré.

Les profils de Al et Fe (Figure 45) sont identiques, ils sont particulièrement enrichis dans les phyllosilicates. Le Zr se comporte aussi de la même façon dans le gel, il se surconcentre à l'interface entre le gel et les phyllosilicates mais sa concentration est très faible dans la zone externe. Le profil du Ca (Figure 46) est identique à celui du Zr. L'enrichissement relatif en Ca par rapport au verre sain indique sa grande incorporation dans les gels d'altération et les phases secondaires. Le Mg (Figure 46) est très présent dans la zone des phyllosilicates sous forme de silicates de magnésium. Il faut noter que Mg pénètre dans le verre à partir de la solution et contribue donc à la déstabilisation de la couche d'altération via sa transformation en silicates magnésiens.

Les profils TOF-SIMS de tous les éléments pour une lame de verre SON68 non dopé altérée après 456 jours dans l'eau de CO_x dopée en ²⁹Si sont disponibles en annexe 2. Comme dans le cas précédent, les éléments se comportent de la même façon.

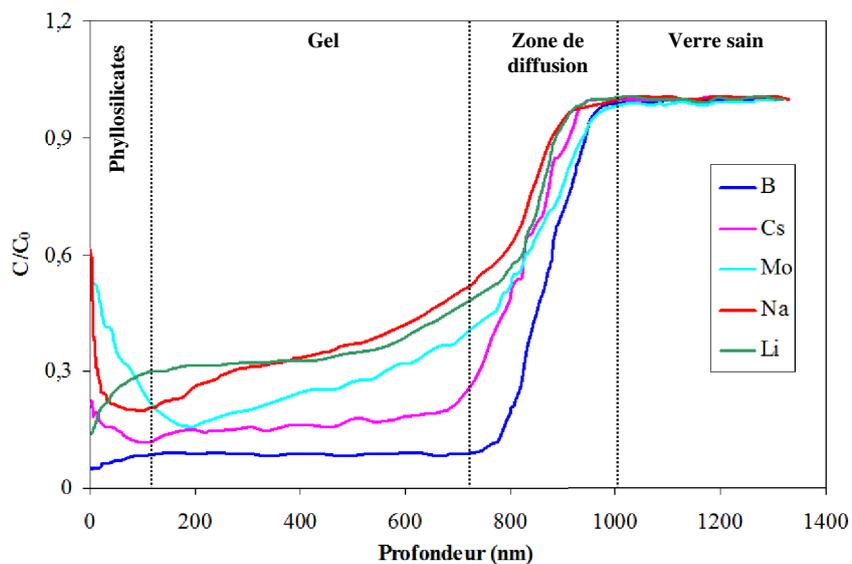


Figure 44: Profils TOF-SIMS du B, Cs, Mo, Na, Li pour une lame de verre SON68 dopé en ^{29}Si altérée après 485 jours dans l'eau de CO_x non dopée.

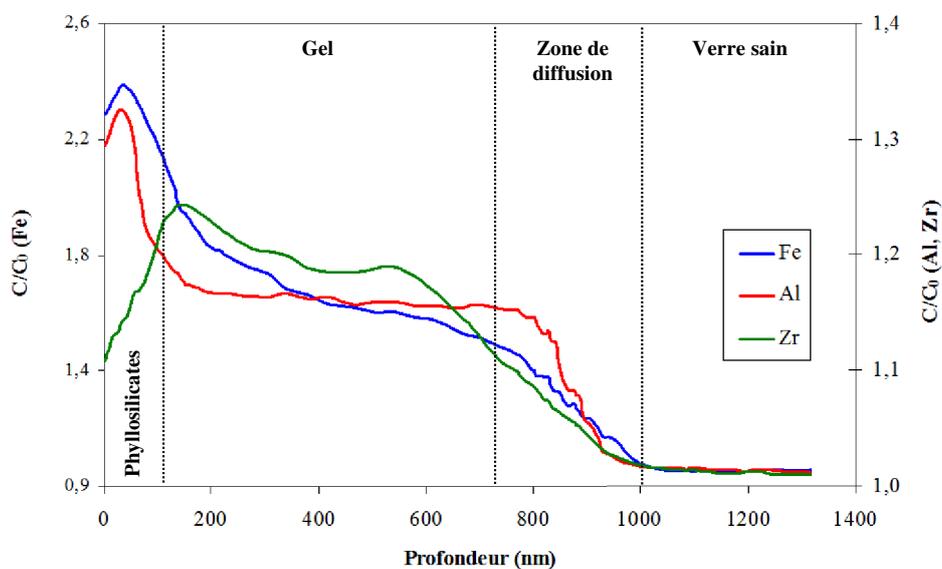


Figure 45: Profils TOF-SIMS du Fe, Al et Zr pour une lame de verre SON68 dopé en ^{29}Si altérée après 485 jours dans l'eau de CO_x non dopée.

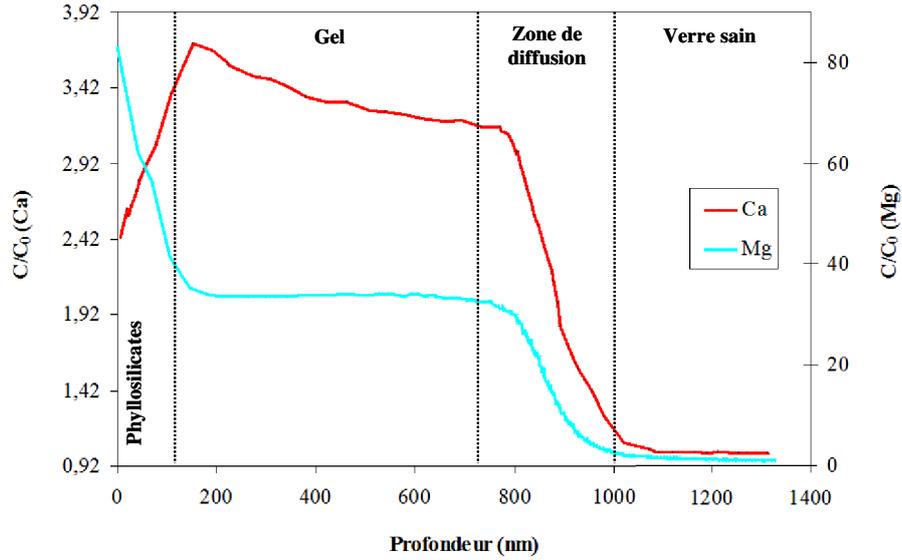


Figure 46: Profils TOF-SIMS du Ca et Mg pour une lame de verre SON68 dopé en ^{29}Si altérée après 485 jours dans l'eau de CO_x non dopée.

II.4. Modélisation

Pour cet exercice de modélisation, la composition du verre a été limitée aux principaux 11 oxydes (Tableau 3). La cinétique d'altération du verre a été modélisée selon une loi d'affinité du premier ordre, la vitesse étant limitée par la saturation de la silice dans la solution. Comme cela été mentionné précédemment, et malgré l'usage de granulométrie relativement élevée (32–100 μm) et le lavage aux ultrasons des grains, la dissolution rapide des particules fines fixées sur la surface des grains a conduit à une vitesse initiale plus élevée que prévu. La cinétique d'altération du verre a donc été modélisée selon l'équation semi-empirique suivante :

$$V = k_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + k_T \cdot \frac{S}{V} \cdot \left(1 - \left(\frac{Q}{K}\right)_{\text{SiO}_2(am)}\right) \quad (50)$$

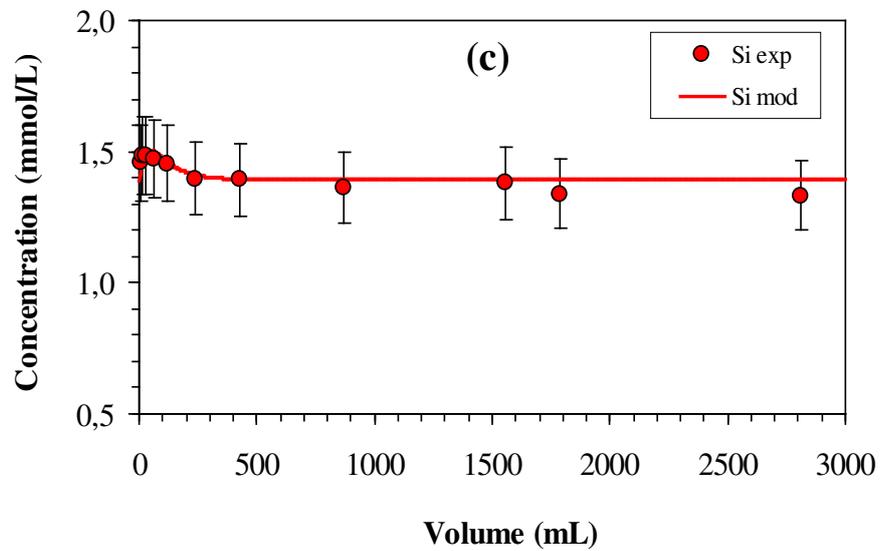
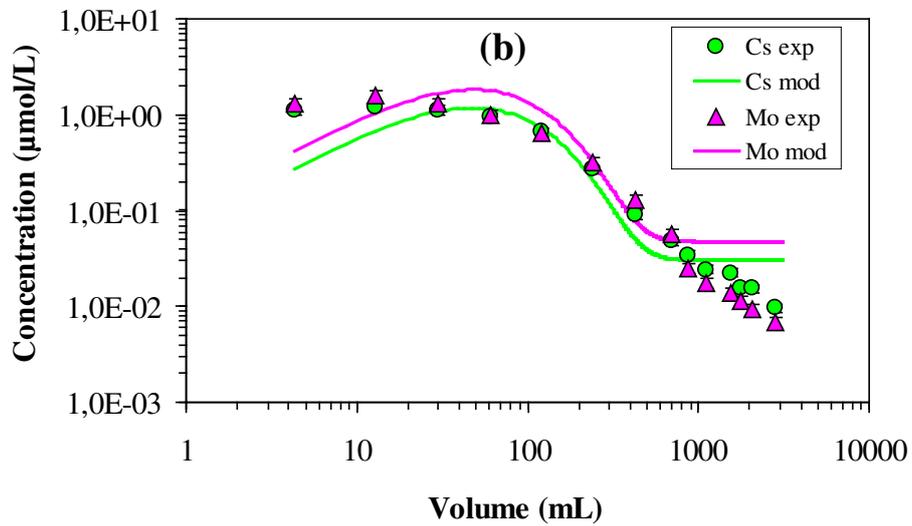
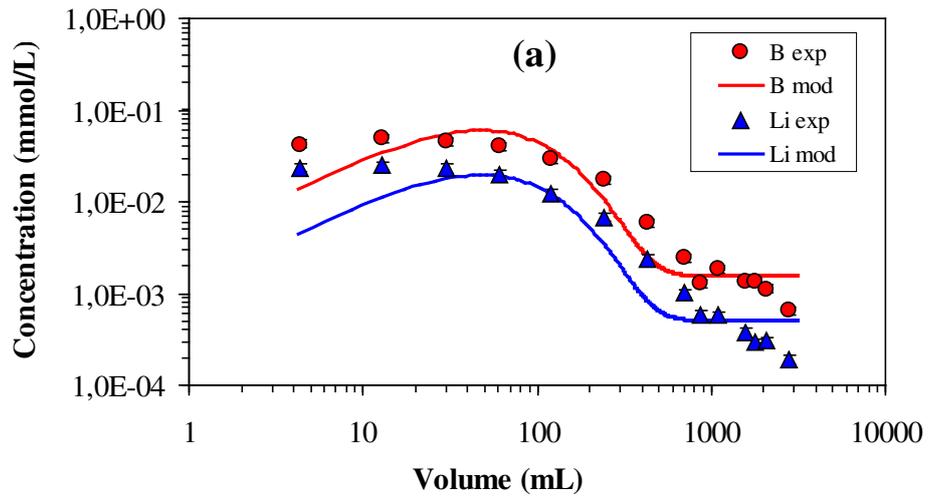
Avec k_0 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) et k_T ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) les constantes de vitesse, τ la constante de temps transitoire (s), S/V le rapport surface de verre sur volume de solution ($\text{m}^2\cdot\text{L}^{-1}$) et $(Q/K)_{\text{SiO}_2(am)}$ se réfère à l'état de saturation de la silice amorphe. La première partie de l'équation représente le relâchement rapide du traceur, elle dépend des conditions de l'expérience (débit, granulométrie). La deuxième partie est la loi commune de vitesse de premier ordre. Les paramètres (k_0 , k_T et τ) ont été calibrés grâce aux différents relâchements

du bore dans les solutions de sortie pour les différentes expériences. Le meilleur résultat a été déterminé par l'accord entre les courbes expérimentales et celle du modèle.

Une comparaison entre les courbes expérimentales et celles données par le modèle est présentée dans les Figures 47, 48 et 49 pour les expériences menées à 35, 50 et 90 °C respectivement. Les courbes présentent l'évolution de la concentration du traceur en fonction du volume, et l'évolution de NL (g.m^{-2}) et NLR ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) en fonction du temps. Les différents paramètres de modélisation utilisés pour ajuster les données expérimentales sont présentés dans le tableau 10. Selon le modèle, les vitesses finales d'altération du verre calculées à partir du relâchement du bore sont environ $3,8 \times 10^{-6}$; $6,61 \times 10^{-6}$ et $1,65 \times 10^{-4}$ ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) respectivement pour les expériences à 35, 50 et 90 °C. Ces valeurs sont très proches des valeurs expérimentales (soit : $1,65 \times 10^{-6}$; $6,4 \times 10^{-6}$ et $1,57 \times 10^{-4}$ $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ respectivement).

			35°C	50°C	90°C
			23	23	23
Solution d'entrée	Composition mol.L ⁻¹	Na	$4,76 \times 10^{-2}$	$4,9 \times 10^{-2}$	$4,8 \times 10^{-2}$
		K	$9,78 \times 10^{-4}$	$9,78 \times 10^{-4}$	$9,38 \times 10^{-4}$
		Ca	$5,06 \times 10^{-3}$	$4,91 \times 10^{-3}$	$2,88 \times 10^{-3}$
		Mg	$6,52 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-3}$	$2,44 \times 10^{-3}$
		SO ₄ ⁻²	$1,53 \times 10^{-2}$	$1,37 \times 10^{-2}$	$9,77 \times 10^{-3}$
		Cl	$4,0 \times 10^{-2}$	$4,0 \times 10^{-2}$	$3,94 \times 10^{-2}$
		Sr	$1,95 \times 10^{-4}$	$1,95 \times 10^{-4}$	$1,66 \times 10^{-4}$
		Si	$1,39 \times 10^{-3}$	$1,42 \times 10^{-3}$	$1,42 \times 10^{-3}$
	Phases	pH	8	8	8
		Calcite	X	X	X
		P(CO ₂ (g))	-3,5	-3,5	-3,5
Verre	Vitesse 1	K_0 (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	$6,0 \times 10^{-10}$	$8,4 \times 10^{-10}$	$3,9 \times 10^{-8}$
		τ (s)	17×10^5	17×10^5	19×10^5
	Vitesse 2	K_T (mol.m ⁻² .s ⁻¹)	$1,5 \times 10^{-12}$	$2,1 \times 10^{-12}$	$4,0 \times 10^{-11}$
		S/V (m ² .L ⁻¹)	14	14	14
Debit	mL.j ⁻¹	4,3	4,2	3,42	
Phases (T)			Calcite	Calcite	Calcite
			Boehmite	Boehmite	Boehmite
				Nontronite_Mg _{0,37}	Nontronite_Mg _{0,37}
					Chalcedony
				Saponite_Na _{0,34}	

Tableau 10: Les paramètres utilisés pour la modélisation de l'altération du verre SON68 à 35, 50 et 90 °C.



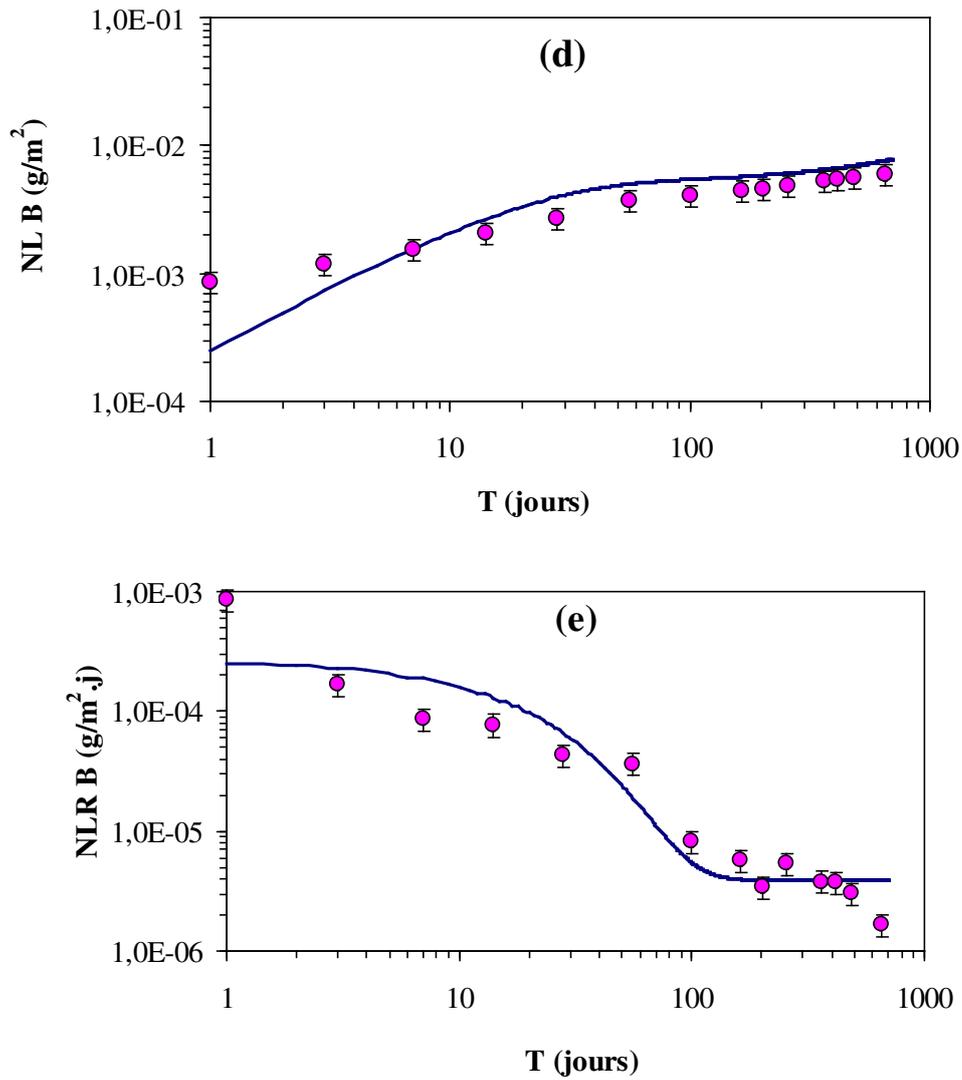
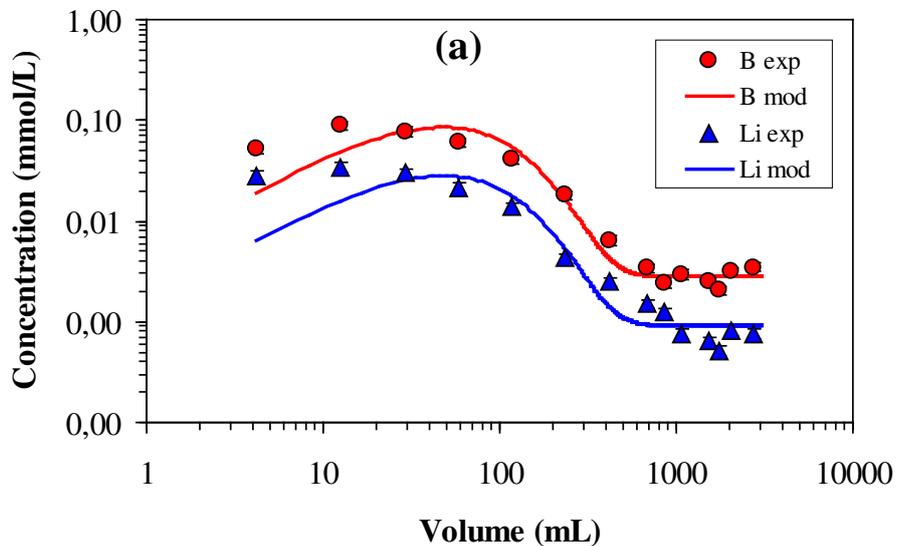
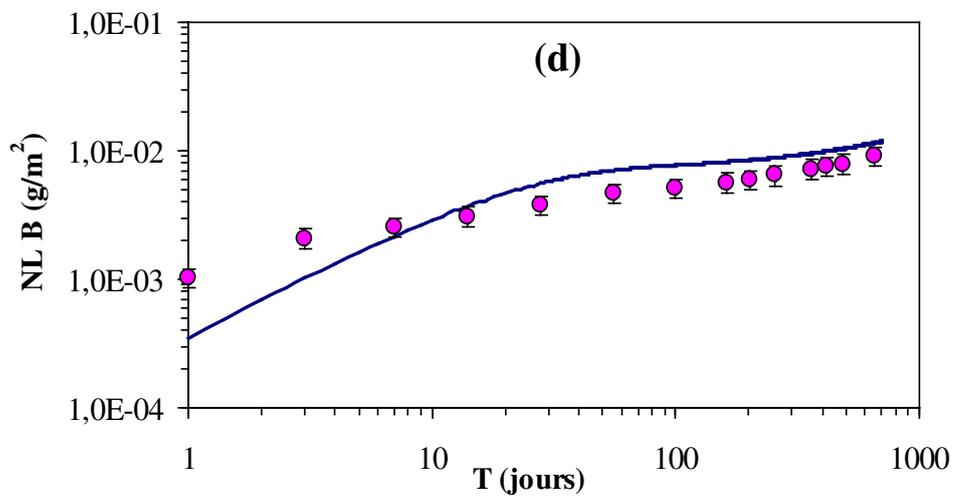
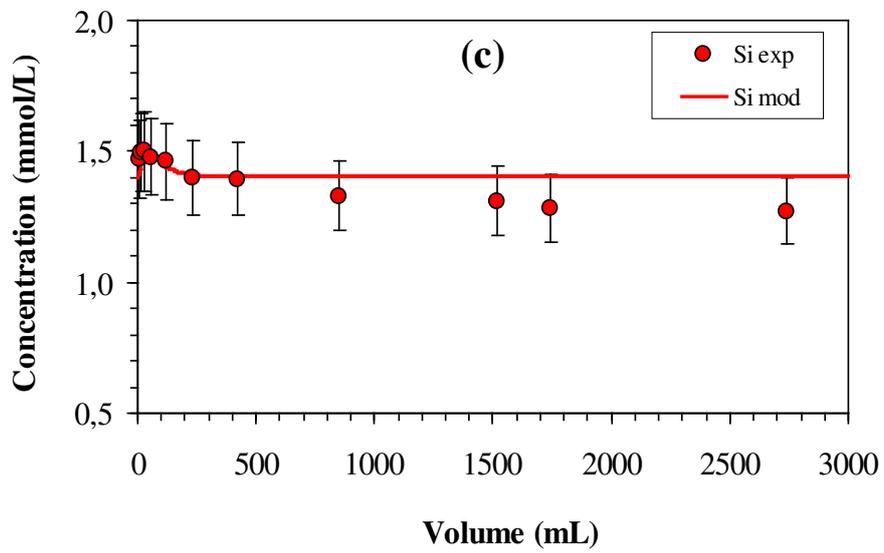
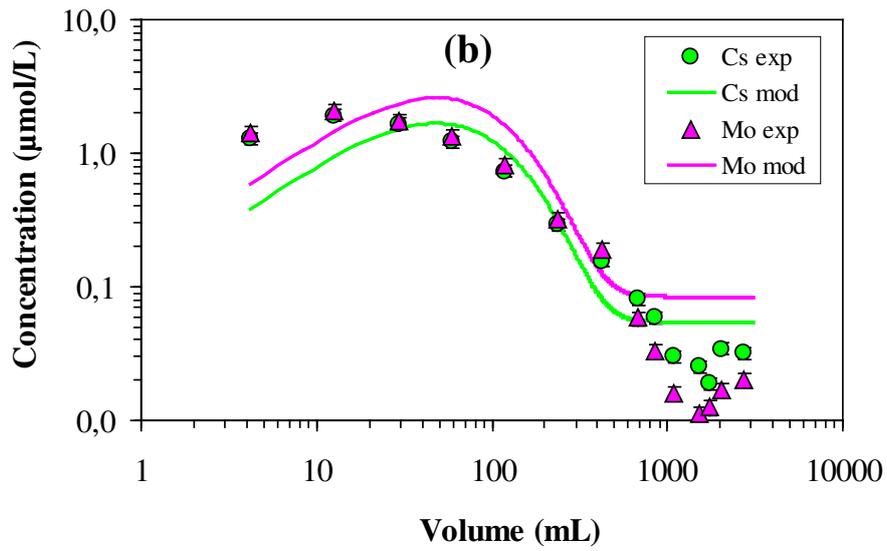


Figure 47: Comparaison entre les données expérimentales de l'altération du verre SON68 à 35 °C ($[\text{Si}]_{\text{init}} = 42 \text{ mg/L}$ et pH 8) et celles obtenues par modélisation à l'aide des paramètres présentés dans le tableau 10. (a) concentration du B et Li, (b) concentration du Cs et Mo, (c) concentration du Si, (d) NL (g.m^{-2}) et (e) NLR ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$).





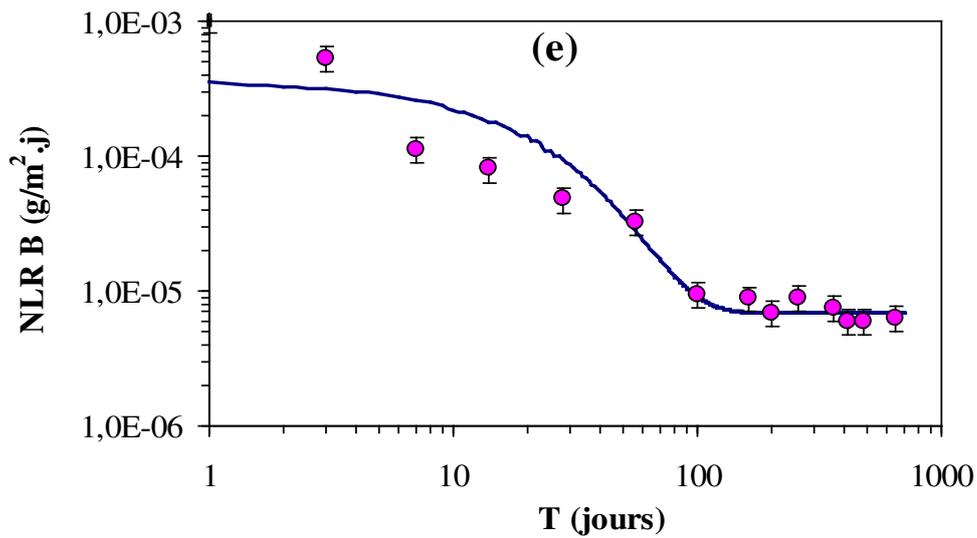
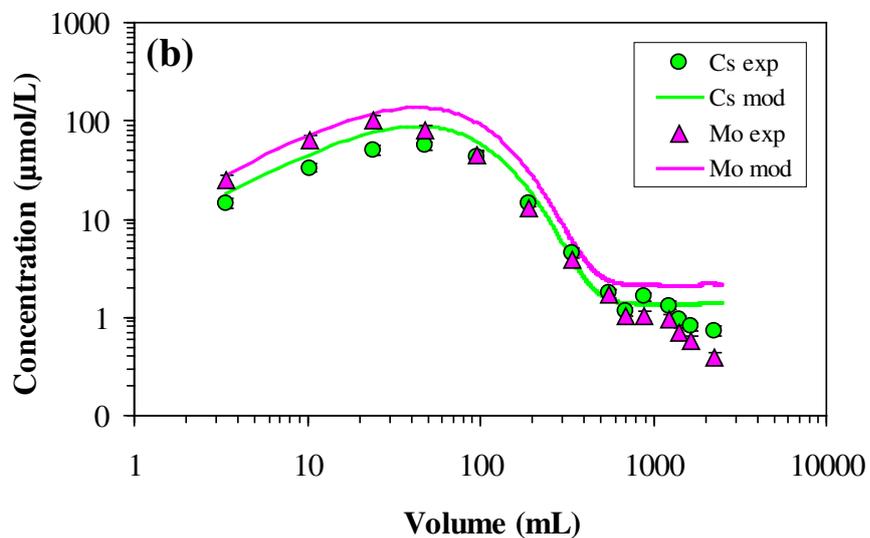
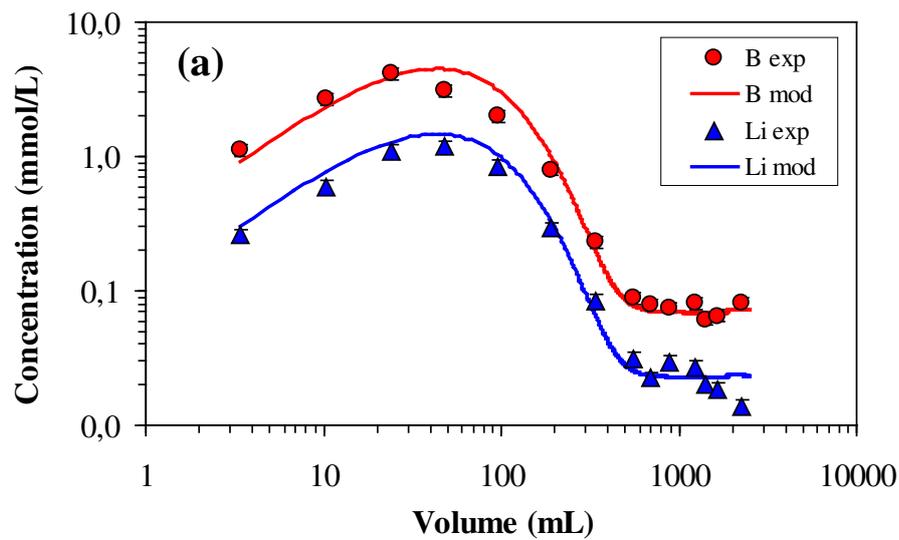


Figure 48: Comparaison entre les données expérimentales de l'altération du verre SON68 à 50 °C ($[Si]_{init} = 42$ mg/L et pH 8) et celles obtenues par modélisation à l'aide des paramètres présentés dans le tableau 10. (a) concentration du B et Li, (b) concentration du Cs et Mo, (c) concentration du Si, (d) NL ($g.m^{-2}$) et (e) NLR ($g.m^{-2}.j^{-1}$).



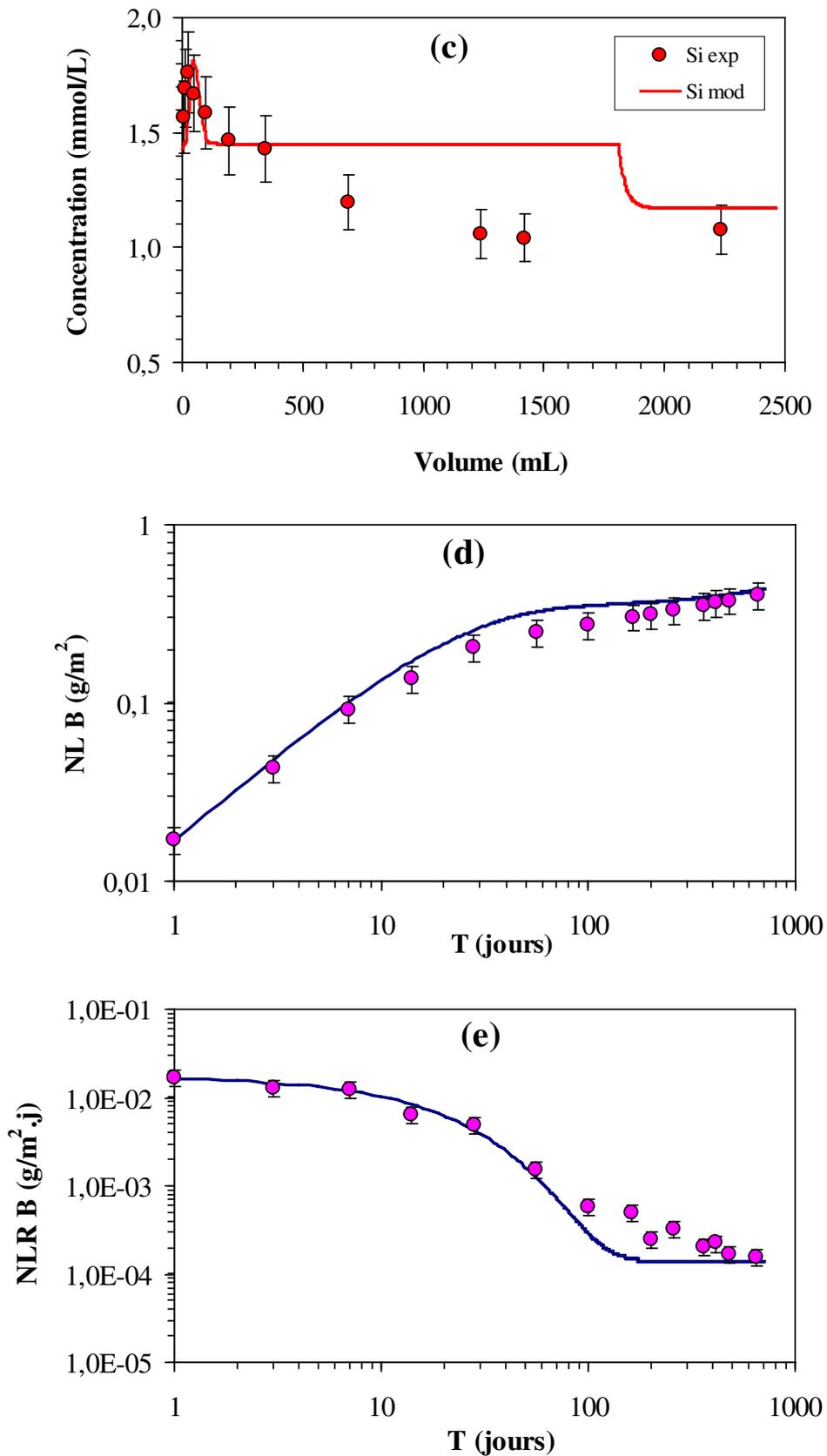


Figure 49: Comparaison entre les données expérimentales de l'altération du verre SON68 à 90 °C ($[Si]_{init} = 42$ mg/L et pH 8) et celles obtenues par modélisation à l'aide des paramètres présentés dans le tableau 10. (a) concentration du B et Li, (b) concentration du Cs et Mo, (c) concentration du Si, (d) NL ($g \cdot m^{-2}$) et (e) NLR ($g \cdot m^{-2} \cdot j^{-1}$).

II.5. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de comprendre le comportement du verre SON68 dans l'eau de CO_x riche en silicium à 35, 50 et 90 °C. Pour ce faire, le verre est altéré dans une solution synthétique en équilibre avec l'argilite de CO_x et renouvelée en permanence. Le pH de cette solution est fixé à 8, la concentration en Si est ajustée à 42 mg/L et le rapport *S/V* de 14000 m⁻¹ a été choisi. Le pH des lixiviats a été suivi au cours du temps et sa valeur dépend essentiellement de la température. Pour les expériences menées à 35 et 50 °C, les valeurs de pH se stabilisent autour de 8. A 90 °C, le pH du lixiviat commence à chuter à partir de 2 mois d'altération pour se stabiliser autour 7,7. Cette baisse a été attribuée à la forte précipitation de silicates de magnésium qui s'accompagne de la formation des ions hydronium (Debure et al., 2012). Cette phase a pu être identifiée par MEB/EDX et spectroscopie Raman. Elle tend à consommer le Si dans la solution et maintenir des vitesses d'altération du verre plus élevées.

L'analyse élémentaire des solutions de sortie montre un relâchement des éléments du verre au cours du temps. Ce relâchement est accentué pendant les 14 premiers jours d'altération, ce qui peut être dû à la dissolution rapide des particules finement broyées fixées sur les grains (Pierce et al., 2008). Le B semble être préférentiellement relâché suivi de Li, Cs, Mo et puis le Si, indiquant ainsi une dissolution incongruente du réseau vitreux. Cependant, une dissolution congruente suivie d'une reprécipitation de phyllosilicates ne peut pas être négligée. A 90°C, le relâchement est contrôlé durant les premières semaines par un processus de diffusion, qui ensuite laisse la place à un processus lié aux réactions de surface.. Le B, Li et Cs présentent une allure de vitesse de relâchement similaire, cette dernière pourrait indiquer une incorporation très faible ou négligeable de ces éléments dans les phases secondaires. Le Mo semble cependant se comporter différemment à partir de 60, 200 et 260 jours respectivement à 90, 50 et 35 °C. Ce comportement est attribué à la précipitation de molybdate de calcium (CaMoO₄) et de baryum (BaMoO₄), dont la nature est confirmée par MEB/EDX et spectroscopie Raman. La vitesse de relâchement du Si est relativement faible comparée aux autres éléments, cela est dû à l'incorporation de Si dans la couche d'altération. En bon accord avec les données de la littérature, nous avons montré que la vitesse résiduelle de l'altération du verre à 90 °C, mesurée après 653 jours à partir du relâchement du bore, est de l'ordre de 10⁻⁴ g.m⁻².j⁻¹. Cette valeur est environ 2 et 1,5 ordres de grandeur supérieure à celle du verre altéré respectivement à 35 et 50 °C. L'énergie d'activation apparente (*E_a*) calculée à partir du

relâchement des éléments du verre est de l'ordre de 70 kJ.mol^{-1} . Elle est en bon accord avec les résultats publiés dans la littérature.

L'analyse du verre altéré en fin des expériences par MEB/EDX et spectroscopie Raman révèle la précipitation de différentes phases dont la nature et la taille dépendent de la température. Les silicates de Mg et la calcite ont été identifiés sur la surface des grains altérés à différentes températures. D'autres phases ont été uniquement observées à $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Il s'agit de la powelite de type molybdate de baryum (BaMoO_4) et de calcium (CaMoO_4), mais aussi de l'apatite.

Le traçage isotopique en ^{29}Si du verre SON68 a permis de suivre l'évolution du rapport isotopique $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ dans les lixiviats au cours du temps et de mesurer la concentration réelle du Si relâché par le verre. Les facteurs d'enrichissement $F(^{28}\text{Si})$ et $F(^{29}\text{Si})$ des isotopes ^{28}Si et ^{29}Si dans les lixiviats ont également pu être suivis. Les résultats mettent en évidence un flux sortant de Si du verre vers la solution, et un flux entrant de Si de la solution dans les produits d'altération.

Le profil d'altération observé par MEB pour une lame de verre SON68 dopé en ^{29}Si altérée pendant 485 jours dans l'eau de COx non dopée montre une couche d'altération d'environ $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur dont $0,1 \mu\text{m}$ sous forme de phyllosilicates. La cartographie élémentaire montre que ces derniers sont enrichis en Mg, Si, Al, Ca, Mo, Na et Fe, ils sont cependant appauvris en Zr et La. Par rapport aux phyllosilicates le gel montre un déficit en Mg et un enrichissement pour le reste des éléments. L'apatite a été identifiée à l'interface entre le gel et les phyllosilicates. L'analyse par TOF-SIMS de cette même lame montre également une épaisseur d'altération de $1 \mu\text{m}$ dont $0,1 \mu\text{m}$ sous forme de phyllosilicates. Ces derniers possèdent la valeur du rapport $^{28}\text{Si}/^{29}\text{Si}$ la plus élevée. L'ensemble des résultats d'analyse met en évidence un mécanisme de dissolution/précipitation qui serait à l'origine de la formation des phyllosilicates. Le gel conserve une valeur du rapport $^{28}\text{Si}/^{29}\text{Si}$ constante et intermédiaire entre le verre sain et la solution d'altération, il résulte d'un mécanisme d'hydrolyse/condensation très local. Les profils TOF-SIMS des éléments montrent que le B et le Li sont appauvris dans la totalité de la couche d'altération. Le Cs présente un appauvrissement dans le gel et un faible enrichissement dans les phyllosilicates. Le comportement des autres éléments dans la couche d'altération est similaire à celui observé par MEB et cartographie élémentaire.

Enfin, la cinétique d'altération du verre a été modélisée selon une équation semi-empirique qui prend en compte le relâchement rapide du traceur au débit de l'expérience. Les résultats prédits par le modèle reproduisent correctement les données expérimentales. Ainsi, les vitesses finales d'altération du verre, calculées par le modèle, à partir du relâchement du bore sont environ $3,8 \times 10^{-6}$; $6,61 \times 10^{-6}$ et $1,65 \times 10^{-4}$ ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) pour les expériences à 35, 50 et 90 °C respectivement. Ces valeurs sont très proches des valeurs obtenues expérimentalement (soit respectivement: $1,65 \times 10^{-6}$; $6,4 \times 10^{-6}$ et $1,57 \times 10^{-4}$ $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$).

Chapitre III :

Mécanismes et cinétiques

d'altération du verre SON68

en phase vapeur

Chapitre III : Mécanismes et cinétiques d'altération du verre SON68 en phase vapeur

III.1. Introduction

L'altération des verres en phase vapeur peut être un mécanisme de corrosion important des déchets nucléaires vitrifiés (Bates et al., 1984). Le phénomène d'hydratation du verre nucléaire dans des conditions de non saturation est susceptible d'avoir lieu après la défaillance du conteneur et peut persister pendant une période de l'ordre de quelques dizaines de milliers d'années. Le verre devrait donc être partiellement altéré avant d'être totalement immergé par les eaux souterraines. Au cours de ces dernières années, plusieurs études ont été réalisées pour essayer de comprendre le mécanisme d'hydratation des verres nucléaires (Bates et al., 1982 ; Ebert et al., 1991; Gong et al., 1995 ; Jiricka et al., 2001; Abdelouas et al., 2013) et leurs analogues naturels tels que l'obsidienne (Mazer et al., 1991 ; Riciputi et al., 2002 ; Anovitz et al., 2004 ; Anovitz et al., 2009).

En contact avec le verre, la vapeur d'eau diffuse et réagit via un mécanisme d'hydrolyse et d'échange ionique. De ce fait, une couche d'altération se développe à la surface du verre. L'épaisseur de cette couche et la nature des précipités de surface dépendent principalement de la température, de l'humidité relative (Neeway et al., 2012., Gong et al., 1998) mais aussi du pH (Ait Chaou et al., 2014a). Les verres hydratés en phase vapeur développent des couches d'altération moins épaisses que les verres altérés dans l'eau pure (Abrajano et al., 1986). Les principales phases secondaires formées dans l'hydratation des verres à des températures élevées (>175 °C) sont : analcime, wecksite, tobermorite, powellite, apatite et calcite.

Ce chapitre concerne l'altération du verre SON68 en phase vapeur dans des conditions de non saturation. L'objectif est de comprendre les mécanismes et les cinétiques d'hydratation du verre à basse température (entre 35 et 125 °C) ainsi que d'identifier les phases secondaires. L'humidité relative (HR) a été choisie entre 92 et 99,9 % pour à la fois augmenter le nombre de monocouches d'eau adsorbées à la surface du verre (Ebert et al., 1991), tout en évitant la condensation de l'eau à la surface du verre. L'étude cinétique de d'hydratation du verre a été assurée par des analyses Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR). Les produits d'altération ont été analysés par MEB/EDX et spectroscopie Raman.

Des expériences supplémentaires ont été effectuées à 90 et 125 °C pour HR 95 % en présence de l'eau deutérée dans le but d'étudier, à l'aide des analyses SIMS, la pénétration de l'eau

dans le verre. Enfin, pour se rapprocher des phénomènes attendus en stockage, toutes les lames hydratées ont été altérées en solution. Les analyses de solutions d'altération par ICP-MS permettront d'évaluer le relâchement des éléments présents dans la couche d'altération.

III.2. Matériels et méthodes

Les expériences d'hydratation ont été réalisées sur des lames de verre de (2,5 cm × 2,5 cm × 0,1 cm). Ces dernières sont découpées dans des barreaux de (2,5 cm × 2,5 cm × 40 cm) fournis par le CEA. Elles sont ensuite polies à 3 µm puis lavées à l'éthanol dans le nettoyeur à ultrasons pour éviter une éventuelle préaltération. Une poudre de verre ($\Phi < 32 \mu\text{m}$) a également été hydratée dans ce travail.

Les expériences ont été réalisées dans des flacons en Téflon de 40 mL de capacité, placés dans des réacteurs en acier inoxydable 316L. Ces derniers ont été placés dans des surconteneurs en aluminium de 2 cm d'épaisseur. Le dispositif permet d'homogénéiser la température dans les réacteurs et de minimiser voir d'éviter une éventuelle condensation de la vapeur d'eau à la surface de plaques et l'ensemble de parois pendant le chauffage et le refroidissement. Les lames et la poudre de verre posées sur des supports PTFE ont été hydratées à 35, 50, 90 et 125 °C à partir de 8 mL de solution saline située au fond des réacteurs (Figure 50). Un grand volume est judicieusement choisi de manière à assurer une humidité relative HR constante même si le système perd une faible quantité de vapeur d'eau lors de l'hydratation. L'humidité relative est contrôlée sous air en faisant varier la concentration massique de NaCl contenue dans la solution (Pitzer et Bradley, 1979), soit une HR de 92; 95 ; 98 et 99,9 % pour une solution respectivement de 2,23 ; 1,03 ; 0,6 et 0,04 mol_{NaCl}/kg_{H₂O}. L'ensemble des expériences d'hydratation est présenté dans le tableau 11.

4 prélèvements ont été effectués le premier mois, 2 prélèvements le mois suivant puis un prélèvement tous les 30 jours. A chaque fois les autoclaves ont été sortis de l'étuve et laissés refroidir à température ambiante pendant 6 heures, les plaques ont été pesées puis analysées par FTIR. La solution saline a été pesée et changée après mesure de pH. Nous n'avons pas vérifié systématiquement la possibilité de condensation de l'eau sur les plaques de verre et la lixiviation des éléments dans le support en Téflon, cela a été déjà fait par Neeway (2011) d'une part et il aurait été impossible de le faire dans le cas des expériences utilisant la poudre de verre. Le pH et la masse de solution saline restent constants (variations non significatives).

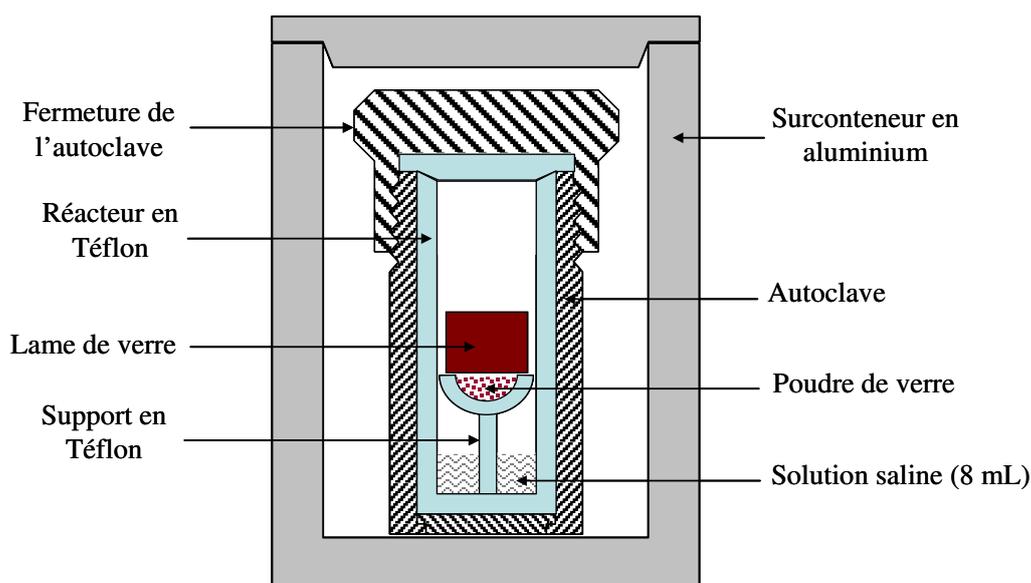


Figure 50: Coupe transversale du dispositif expérimental utilisé pour l'hydratation du verre SON68.

Non de l'expérience	Conditions opératoires	Durée en jours	Non de l'expérience	Conditions opératoires	Durée en jours
6	T (90 °C) HR (95%)	832	12	T (90 °C) HR (98%)	653
7	T (90 °C) HR (92%)	766	13	T (90 °C) HR (99,9%)	653
8	T (125 °C) HR (95%)	766	14	T (50 °C) HR (92%)	490
9	T (35 °C) HR (95%)	766	15	T (50 °C) HR (98%)	490
10 (sans poudre de verre)	D ₂ O ¹⁸ (90 °C) HR (95%)	766	16 (sans poudre de verre)	T (90 °C) HR (95%)	490
11 (sans poudre de verre)	D ₂ O ¹⁸ (125 °C) HR (95%)	766	17 (sans poudre de verre)	T (125 °C) HR (95%)	490

Tableau 11: Récapitulatif de chaque expérience avec les conditions opératoires. Les lames de verre dans les expériences 10 et 11 sont hydratées en présence de D₂O¹⁸ (20 %) (paragraphe III.4). Dans les expériences 16 et 17, la poudre de verre n'a pas été ajoutée pour pouvoir faire une comparaison avec les expériences d'hydratation en présence de D₂O¹⁸.

Pour suivre l'hydratation du verre au cours du temps, la technique (FTIR) a été utilisée selon les protocoles développés par Ferrand et al. (2006), Neeway et al. (2012) et Abdelouas et al. (2013). Les spectres ont été obtenus sur un spectromètre FTIR 8400 Shimadzu équipé d'un logiciel Hyper 157. Le domaine spectral est enregistré entre 2500 et 4000 cm⁻¹. Les bandes dans ce domaine sont caractéristiques des vibrations de l'eau moléculaire et des groupes silanols (Davis et Tomozawa, 1996 ; Efimov et al., 2003 ; Navarra et al., 2005 ; Ferrand et al

2006). En dessous de 2000 cm^{-1} , les spectres deviennent saturés avec une variété de bandes associées à la vibration de liaisons Si–O et de B–O au sein de la matrice du verre (Nogami, 1985 ; Bogomolova et al., 1993).

A la fin des expériences, les échantillons ont été également analysés par MEB/EDX et Spectroscopie Raman.

III.3. Résultats

III.3.1. Les cinétiques d'hydratation du verre

III.3.1.1. Spectroscopie Infra rouge

La Figure 51 présente des spectres FTIR bruts obtenus sur une lame de verre SON68 hydratée à 90 °C et une humidité relative de 95% en fonction du temps. Elle montre une augmentation de la valeur d'absorbance à une longueur d'onde de l'ordre de 3500 cm^{-1} , correspondant à celle des groupements silanols et des molécules d'eau (H_2O , OH, Si–OH). On en déduit que l'hydratation du verre augmente avec le temps. Les spectres ont ensuite été déconvolués pour distinguer l'eau libre (H_2O) du groupe silanol (SiOH), ce dernier indiquant une hydrolyse du réseau vitreux. Les spectres FTIR pour toutes les lames sont donnés en annexe 3.

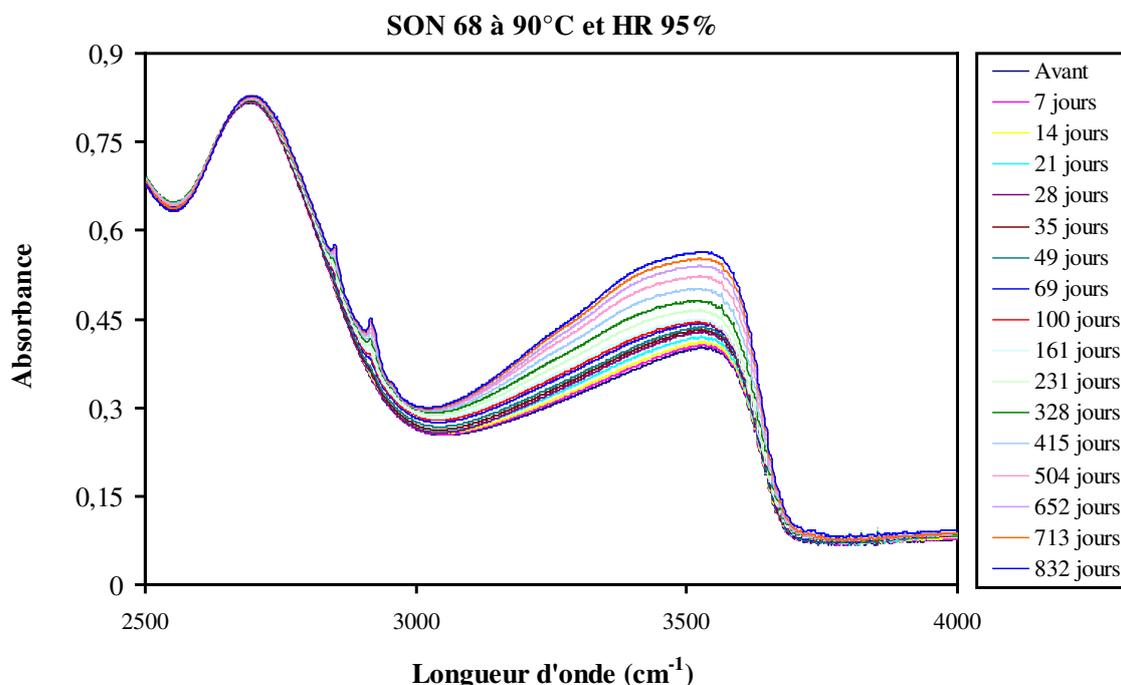


Figure 51: Spectres FTIR du verre SON68 hydraté à 90 °C et une humidité relative de 95% en fonction du temps.

Dans les travaux d'Efimov et al. (2003) et ceux de Navarra et al. (2005) sur l'hydratation du verre silicaté, il a été observé l'existence des bandes :

- $\approx 3595 \text{ cm}^{-1}$ attribuée au mode d'élongation de $\nu(\text{OH})$ de groupements silanols.
- $\approx 3515\text{-}3518 \text{ cm}^{-1}$ attribuée au mode d'élongation de $\nu(\text{OH})$ des silanols qui sont liés à l'oxygène des silanols voisins.
- $\approx 3400 \text{ cm}^{-1}$ correspond à l'élongation symétrique de l'eau moléculaire libre adsorbée, elle est notée $\text{H}_2\text{O}_{(\text{II})}$.
- $\approx 3170\text{-}3185 \text{ cm}^{-1}$ attribuée au mode d'élongation symétrique de l'eau moléculaire liée par l'hydrogène dans le verre, elle est notée $\text{H}_2\text{O}_{(\text{I})}$.
- $\approx 2600\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$ attribuée à la matrice de silice.

Pour étudier les spectres, nous avons donc réalisé une déconvolution avec cinq gaussiennes en utilisant le logiciel Origin 8,0. La figure 52 montre un exemple de déconvolution d'un spectre IR sur une des lames de verre hydraté. A noter que les spectres ont été normalisés par rapport à leurs intensités maximale et minimale (I_{max} à 2700 cm^{-1} et I_{min} à 3800 cm^{-1}).

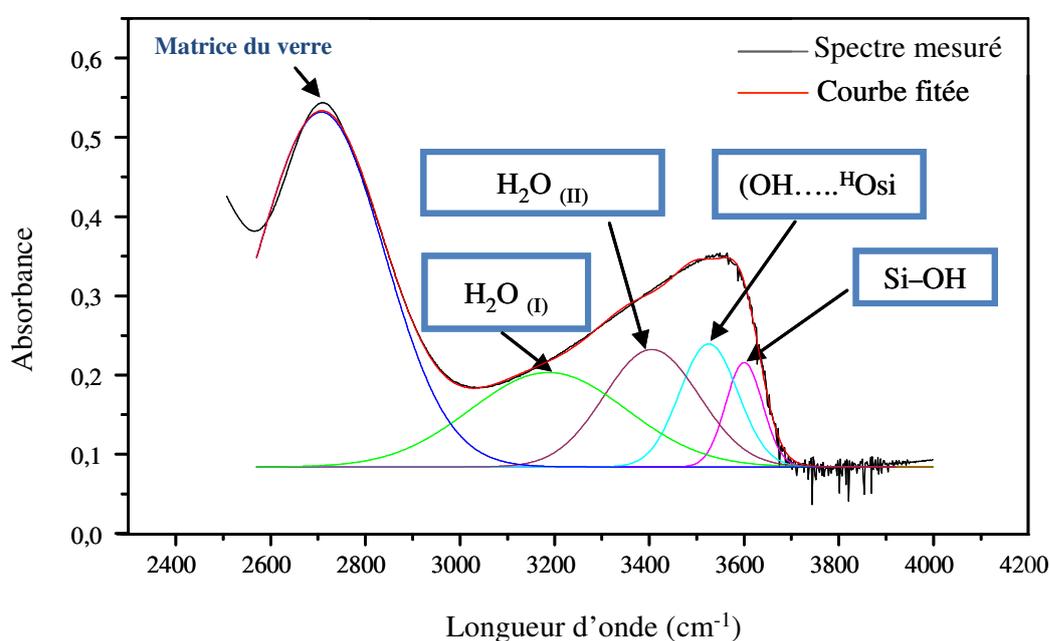


Figure 52: Exemple de déconvolution d'un spectre FTIR obtenu sur le verre SON68 hydraté pendant 100 jours à 90 °C et 95 % HR.

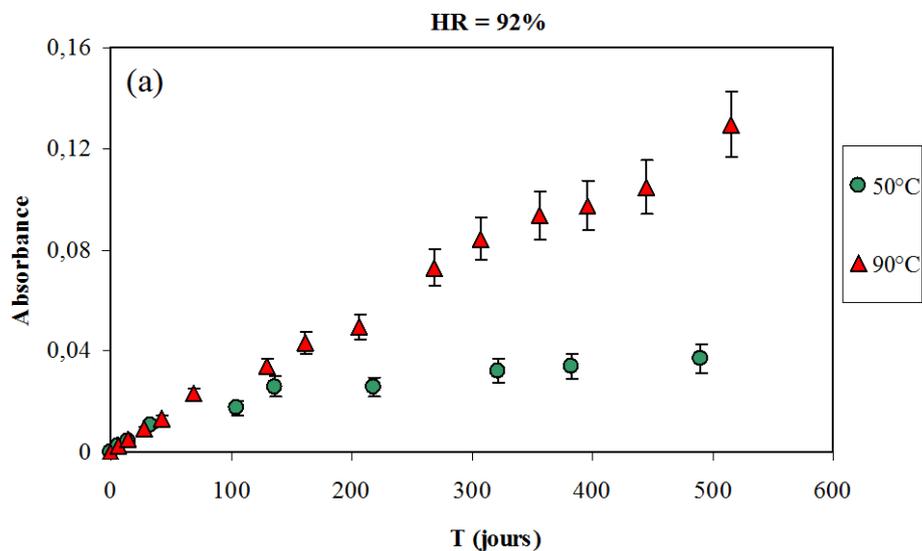
On peut donc remarquer la bonne qualité de déconvolution obtenue par ce logiciel, ce qui permettra de suivre l'évolution des bandes de vibration de l'eau et quantifier les groupements silanols avec une bonne précision.

III.3.1.2. Effet de la température sur l'hydratation du verre

Nous avons choisi de suivre l'évolution du pic à 3595 cm^{-1} correspondant à la vibration du groupe silanol après déconvolution du spectre brut. La Figure 53 (a,b,c) présente l'évolution du pic de Si-OH en fonction du temps à différentes températures pour différentes valeurs d'humidité relative. Les valeurs de l'absorbance ont été normalisées en utilisant l'absorbance de Si-OH au temps zéro (c'est-à-dire à partir d'un spectre FTIR réalisé sur la lame de verre non hydraté).

On constate que l'hydratation du verre qui dépend de la diffusion de l'eau dans le verre (voir Abdelouas et al., 2013) est plus importante à des températures plus élevées.

Sur la Figure 53 (b) on constate l'apparition d'un plateau de saturation sur la courbe d'hydratation après environ 500 jours pour la lame hydratée à $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ et après 650 jours pour la lame hydratée à $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ce ralentissement de l'hydratation peut être dû (1) au colmatage de la porosité du gel d'altération au cours du temps qui ralentit par la suite la pénétration de l'eau dans la matrice du verre, (2) ou encore à la saturation du film d'eau responsable de l'hydratation du verre.



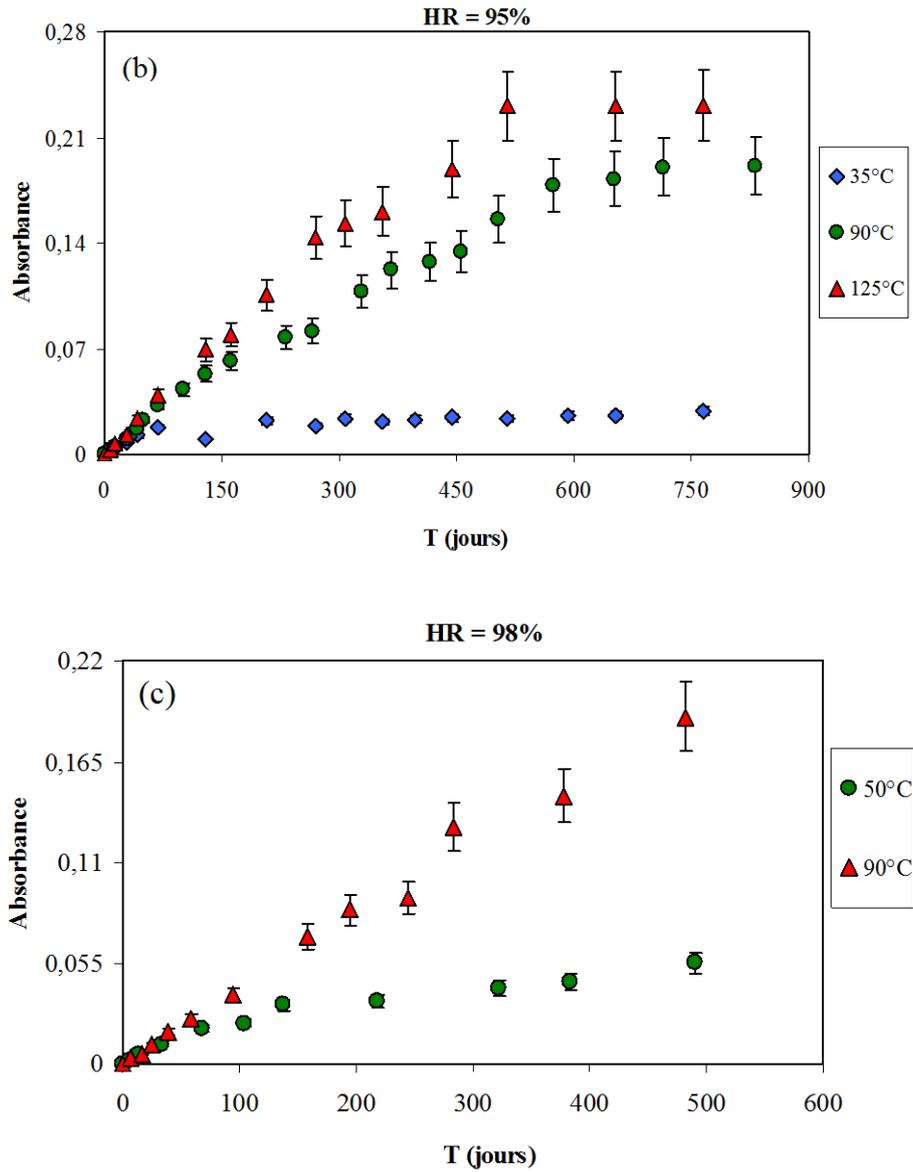


Figure 53: Evolution de l'absorbance du pic à 3590 cm^{-1} (Si-OH) en fonction du temps et de la température pour une humidité relative constante de 92 % (a), 95 % (b) et 98 % (c). Les valeurs de l'absorbance ont été normalisées en utilisant l'absorbance de Si-OH au temps zéro.

Il est donc possible de calculer l'énergie d'activation du processus d'hydratation du verre SON68. Mais avant cela il faut calculer les vitesses d'hydratation du verre $VH\text{ (g.m}^{-2}\text{.j}^{-1}\text{)}$ à partir des épaisseurs de couches d'altération.

III.3.1.2.1. Calcul de l'épaisseur de la couche d'altération

Les calculs des épaisseurs des couches d'altération sont basés sur des mesures FTIR couplées à des observations au MEB sur un échantillon hydraté. Ainsi, un facteur de conversion de

0,09 unités absorbance a été considéré pour 1 μm d'épaisseur d'altération. Ce facteur a été retrouvé pour d'autres types de verre borosilicatés (verre CSDB, verre simplifié ISG) (Abdelouas et al., 2013 ; Ait Chaou et al., 2014b). L'épaisseur d'hydratation de chaque échantillon n'a pas pu être mesurée au MET. Toutefois, les analyses par MEB et SIMS sur la lame (11) hydratée après 593 jours à 125 °C et 95 % HR en présence de D_2O^{18} (20 %), et sur la lame (17) hydratée après 322 jours à 125 °C et 95 % HR (sans poudre de verre) consolident cette méthode (paragraphe III.4.2.3).

La Figure 54 présente l'évolution de l'épaisseur altérée pour chaque lame de verre en fonction du temps. Elle montre une augmentation régulière de l'épaisseur de la couche d'altération avant que celle-ci se stabilise à partir de 500, 600 ou 650 jours pour les lames hydratées à 125 °C et 90 °C : la stabilisation semble dépendre de l'humidité relative. Pour les lames hydratées à 35 et 50 °C, la saturation n'est pas encore atteinte. Les résultats numériques des épaisseurs de couches d'altération sont donnés en annexe 4.

L'épaisseur d'altération dans l'expérience d'hydratation de lame (13) à 90 °C et RH 100 % après 482 jours est d'environ 2,3 μm , cette valeur est supérieure à celle obtenue dans le cas de l'expérience de lixiviation en réacteur batch, décrite en chapitre II, après 485 jours d'altération à la même température (1 μm) (Figures 41 et 42). Cette augmentation peut être expliquée à la fois par la saturation de solution en Si pour les expériences de lixiviation, et par le pH local en contact avec le verre qui peut être plus élevé dans l'expérience d'hydratation. La seconde hypothèse est renforcée par le travail de Ait Chaou et al. (2014a). Les auteurs ont étudié l'hydratation du verre SON68 à 175 °C sous différentes atmosphères pour déterminer l'effet du pH sur l'hydratation du verre. Les résultats ont montré que l'hydratation du verre sous une atmosphère très alcaline (atmosphère NH_3) est 2 fois plus élevée que celle obtenue sous air par Neeway et al. (2012), et 6 fois plus élevée que celle obtenue sous une atmosphère plus acide (atmosphère H_2S). L'étude réalisée par Abrajano et al. (1986) montre que l'altération des verres naturels et nucléaires en phase vapeur conduit à une précipitation rapide des phases secondaires. Ainsi, les couches d'altération développées sous la même température sont moins épaisses lorsque les verres sont altérés dans l'eau pure.

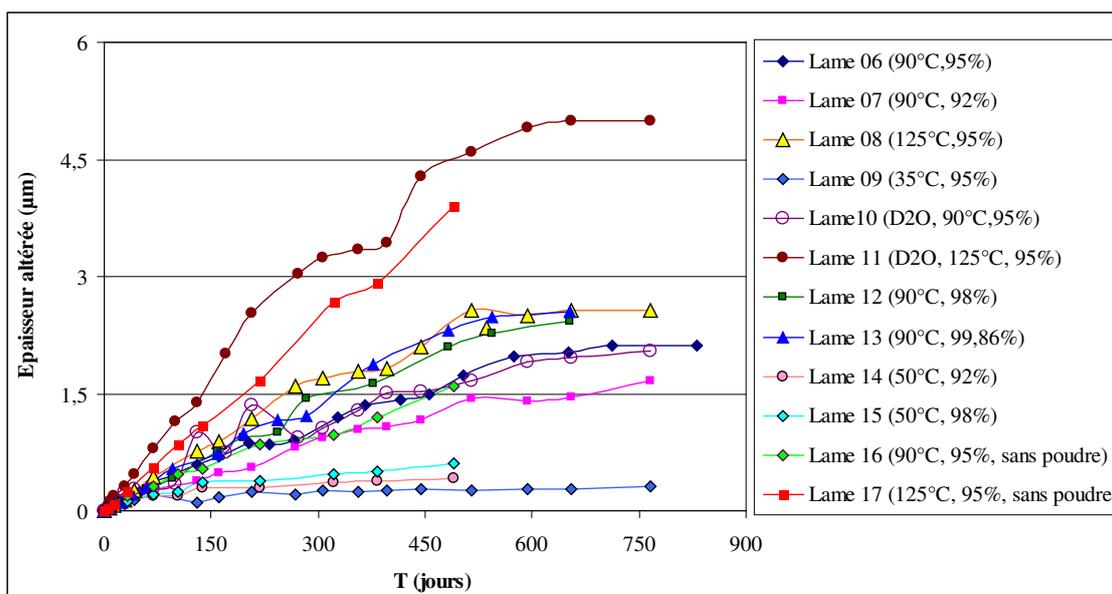


Figure 54: Evolution en fonction du temps de l'épaisseur altérée pour chaque lame de verre.

III.3.1.2.2. Calcul des vitesses d'hydratation

Les vitesses d'hydratation moyennes V_H ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$) peuvent être calculées à différentes échéances à partir de l'épaisseur d'hydratation déterminée à partir des spectres FTIR et du facteur de conversion et en considérant la densité du verre SON68 ($2,63 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Les résultats numériques pour les différentes lames sont disponibles en annexe 5.

L'évolution de V_H ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$) en fonction du temps pour différentes températures et différentes valeurs d'humidité relative est illustrée dans la Figure 55.

Le tableau 12 contient les vitesses initiales moyennes d'hydratation obtenues sur la partie linéaire (entre 0 et 130 jours). Etant donné que l'hydratation se poursuit pour beaucoup d'expériences nous avons choisi de ne pas calculer une vitesse à long-terme qui n'aura pas de sens sauf que de semer le trouble. Les vitesses initiales d'hydratation sont respectivement de $2 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$; $6,8 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$; $1,2 \times 10^{-2} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ et $1,6 \times 10^{-2} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ pour respectivement 35, 50, 90 et 125 °C. Les vitesses d'hydratation diminuent ensuite avec le temps, les vitesses à long terme sont de $8,6 \times 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$; $1,8 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$; $1,6 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ et $1 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ pour respectivement 35, 50, 90 et 125 °C. Ce ralentissement de l'hydratation reste pour l'instant sans explication mais la couche d'hydratation pourrait jouer un rôle de ralentissement de la diffusion de l'eau. En fin d'expériences, la vitesse d'hydratation du verre à 90 °C est environ un ordre de grandeur supérieure à celle obtenue à

35 °C (Figure 55). La vitesse obtenue à 90 °C est cohérente avec celle obtenue par Neeway (2011) sous la même température et à 92 % HR après 500 j, qui est de l'ordre de $2 \times 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$. À la différence des expériences de lixiviation en réacteur batch en milieu saturé (haut rapport S/V), l'hydratation du verre semble moins affectée par la température par rapport à sa lixiviation sous des conditions de saturation en silicium. En effet, en milieu aqueux la vitesse chute de deux ordres de grandeur en passant de 90 à 35 °C (Figure 22 a-d). Ce phénomène peut être expliqué par : (1) une précipitation rapide des phases secondaires dans le cas de l'hydratation (Abrajano et al., 1986), cela conduit à une croissance rapide du gel d'hydratation ce qui ralentit la diffusion de Si, la concentration de Si dans l'eau de pore à l'interface verre hydraté/verre sain augmente et la vitesse de dissolution du verre chute, ou (2) un pH local élevé dans l'hydratation ce qui augmente l'hydrolyse aux trois températures alors que dans les expériences de lixiviation en réacteur batch le pH est contrôlé à 8. Cette deuxième hypothèse est renforcée par le travail de Bates et al. (1994). Les auteurs ont étudié l'altération du verre nucléaire SRL 165 sous différentes températures et différentes valeurs de pH. Ils ont montré que l'écart de vitesse de dissolution du verre entre deux températures devient sensiblement moins important pour des valeurs de pH plus élevées que pour des valeurs de pH neutres (Figure 56). A titre d'exemple, si on prend l'écart entre 25 et 70 °C pour un pH 8 (indiqué par la ligne verticale rouge) on voit bien qu'il est supérieur à celui du pH 11 (indiqué par la ligne verticale verte).

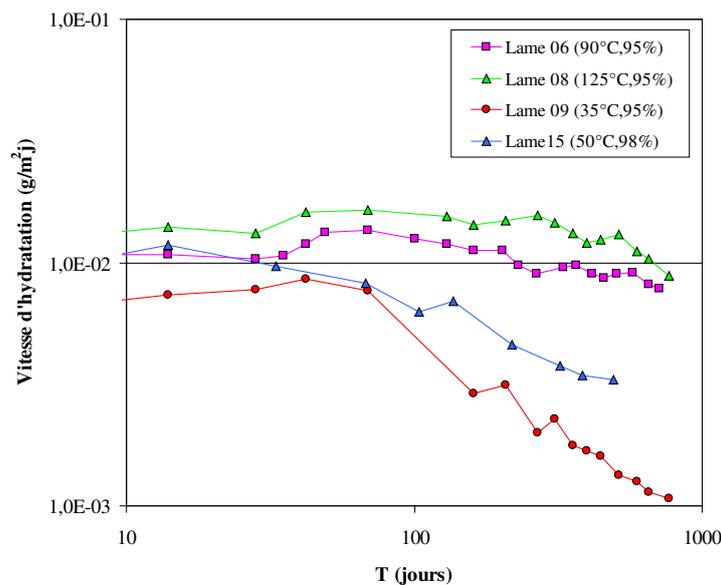


Figure 55: Evolution des vitesses d'hydratation VH en ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) en fonction du temps pour différentes températures et différentes valeurs d'humidité relative.

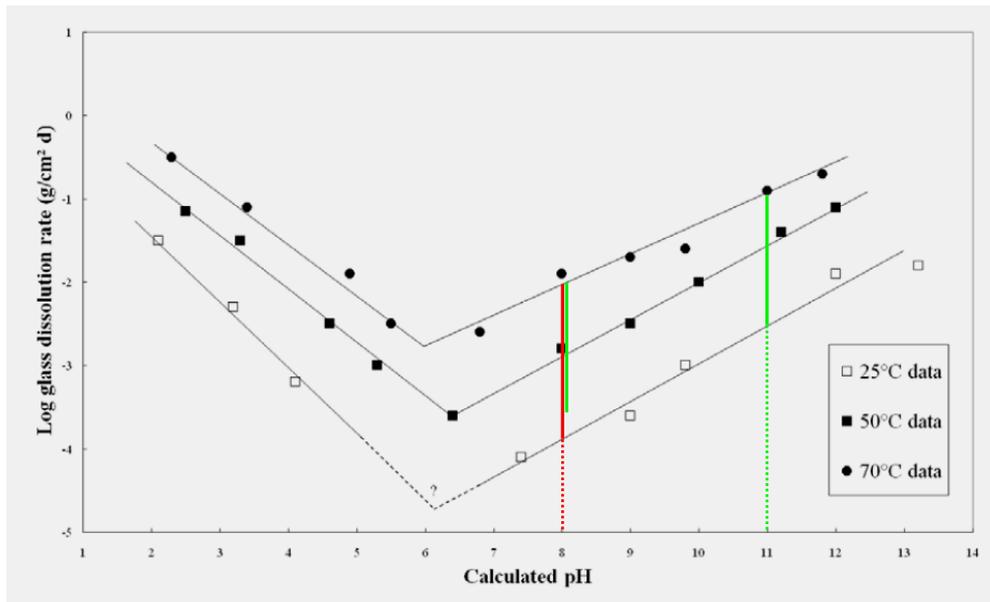


Figure 56: Evolution de la vitesse de dissolution du verre SRL 165 altéré en mode dynamique en fonction du pH à 25, 50 et 70 °C. La composition du verre SRL est : SiO₂ = 55,7 ; Al₂O₃ = 11,7 ; B₂O₃ = 8,4 ; Na₂O = 18,2 ; CaO = 6,0 wt % (Bates et al., 1994).

		35°C (95% HR)	50°C (98% HR)	90°C (95% HR)	125°C (95% HR)
Vapeur d'eau	Période	(0-130 jours)	(0-137 jours)	(0-130 jours)	(0-130 jours)
Vitesse initiale	V ₀ (g.m ² .j ⁻¹)	2,0E-03	6,8E-03	1,2E-02	1,6E-02

Tableau 12: Vitesses initiales moyennes d'hydratation du verre mesurées par FTIR dans les expériences d'hydratation du verre à différentes températures et différentes valeurs d'HR.

III.3.1.2.3. Calcul de l'énergie d'activation

La dépendance de la vitesse de réaction à la température suit une loi d'Arrhenius (Figure 57). L'énergie d'activation (E_a) est calculée entre 35 et 125 °C pour une humidité relative de 95 %, selon la méthode décrite dans le chapitre précédent. Bien que les épaisseurs d'hydratation calculées par la méthode FTIR montrent globalement une bonne concordance entre cette technique, le MEB et le SIMS (paragraphe III.4.2.3). Cependant, à cause des faibles taux d'hydratation la technique FTIR a montré des limites pour les lames hydratées à 35 et 50 °C mais aussi la lame 8 hydratée à 125 °C et 95% HR. Les vitesses d'hydratation utilisées pour calculer l'énergie d'activation sont donc celles obtenues par le MEB après 515 jours (parties linéaires des courbes d'hydratation). Les vitesses d'hydratation calculées après 515 jours donnent respectivement des valeurs de $1,3 \times 10^{-3}$; $9,82 \times 10^{-2}$ et $2,66 \times 10^{-2}$ g.m⁻².j⁻¹ à 35, 90 et 125 °C. Ainsi, une valeur d'énergie d'activation de 34,2 kJ.mol⁻¹ est calculée. Cette valeur est

proche de celle obtenue par Neeway (2011). Ce dernier étudie l'hydratation du verre SON68 à des températures entre 125 et 200 °C pour une humidité relative de 92 %. Il calcule une énergie d'activation de 43 kJ.mol⁻¹ (à partir de FTIR) et de 47 kJ.mol⁻¹ (à partir de MET). D'autre part, les lames 7 et 14 hydratées respectivement à 90 et 50 °C pour une humidité relative de 92% montrent une bonne concordance avec les résultats de Neeway (2011) (Figure 58). Dans les deux cas, les valeurs de E_a sont inférieures à celles mesurées pour des vitesses initiales dans les expériences de lixiviation (72 ± 2 kJ.mol⁻¹) mais restent proches de l'énergie d'activation associée à la vitesse résiduelle (53 kJ.mol⁻¹).

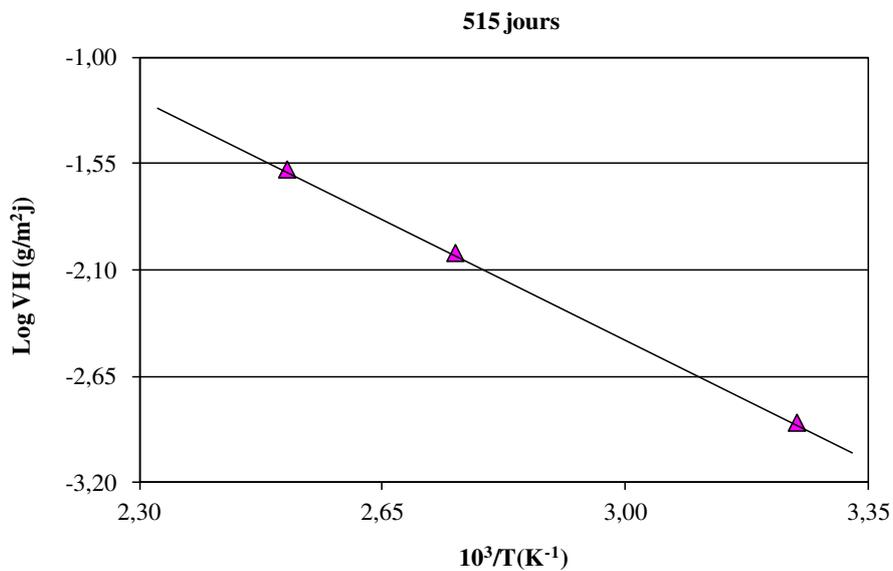


Figure 57: Vitesses d'hydratation du verre SON68 en fonction de l'inverse de la température. Les vitesses sont calculées à partir des épaisseurs de couches d'altération observées par MEB après 515 jours d'hydratation à 35, 90 et 125 °C pour une humidité relative de 95 %.

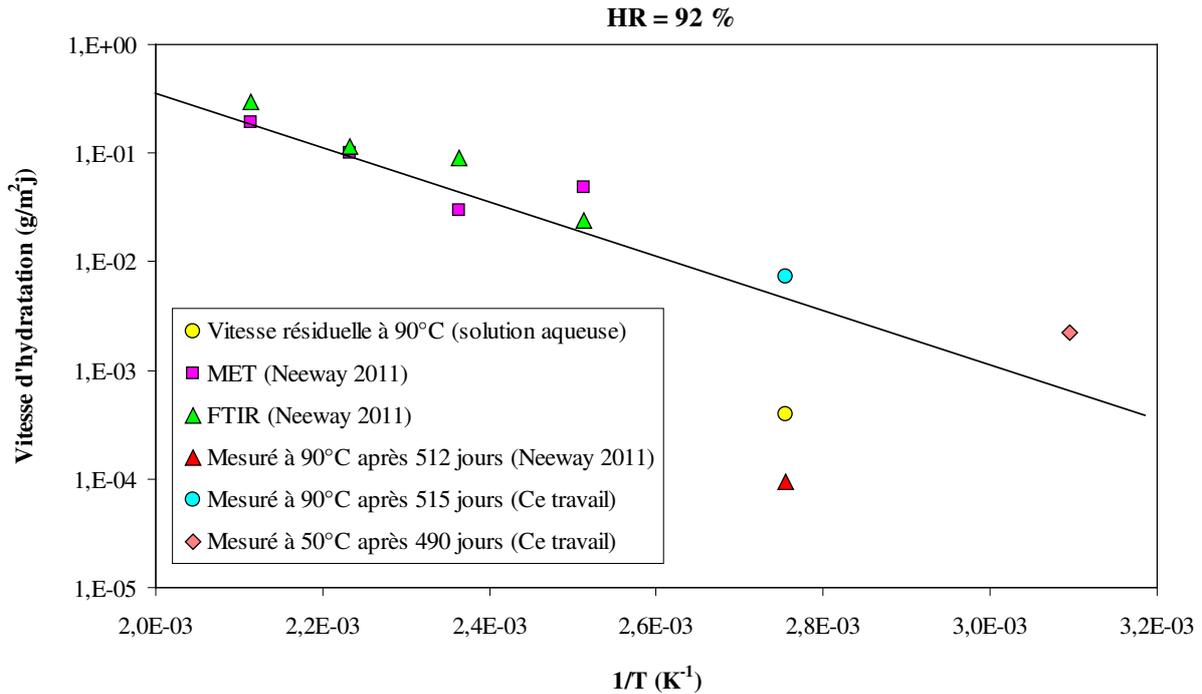


Figure 58: Une courbe d'Arrhenius de l'hydratation des échantillons de verre à différentes températures pour HR 92%, mesurées par MEB et FTIR pour l'épaisseur de la couche altérée. La Figure est extraite du travail de Neeway (2011).

III.3.1.3. Effet de l'humidité relative sur l'hydratation du verre

La Figure 59 présente l'évolution du pic de Si-OH en fonction du temps à 90 °C et différentes valeurs d'humidité relative. Quelle que soit l'humidité relative, l'hydratation du verre augmente avec le temps. Elle est d'autant plus importante que l'humidité relative augmente, ceci est relié à l'adsorption de l'eau à la surface du verre et à l'augmentation de nombre de monocouches d'eau à la surface de lames de verre en fonction de l'humidité relative. Neeway et al. (2012) ont montré que l'hydratation du verre devient plus importante pour des valeurs d'humidité supérieures à 85 %.

L'évolution de la masse d'eau retenue sur la surface des lames de verre en fonction de l'humidité relative est tracée pour différents intervalles de temps dans la Figure 60. Toutes les lames sont pesées avant le début d'expériences et pour chaque échéance à l'aide d'une balance de 10⁻⁵ g de précision. La différence de masse est considérée comme la quantité d'eau retenue. On constate que la quantité d'eau augmente d'une façon linéaire entre 92 et 98 % HR pour toutes les échéances. Cette augmentation devient remarquable à partir de 98 % RH. Elle est d'autant plus importante que la durée d'hydratation augmente. Effectivement, pour la

première échéance (7 jours) la déviation de la courbe est moins importante. L'augmentation est cependant quasi exponentielle pour 445 jours. On peut donc attribuer ce phénomène à l'absorption de l'eau dans la couche d'altération qui se développe au cours de l'hydratation, mais aussi de sa condensation dans la porosité du gel pour des valeurs de supersaturation en humidité relative.

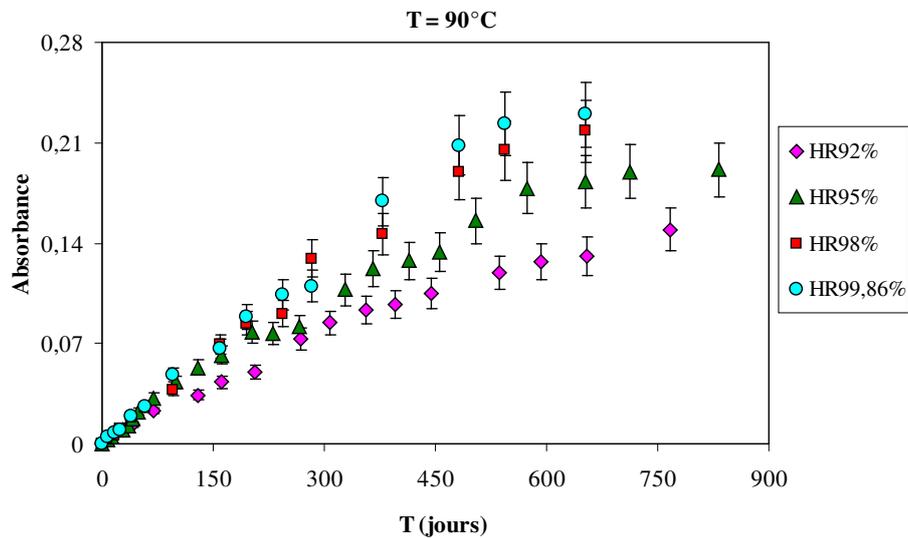


Figure 59: Evolution de l'absorbance du pic à 3590 cm^{-1} (Si-OH) en fonction du temps et de l'humidité relative à 90 °C . Les valeurs de l'absorbance ont été normalisées en utilisant l'absorbance de Si-OH au temps zéro.

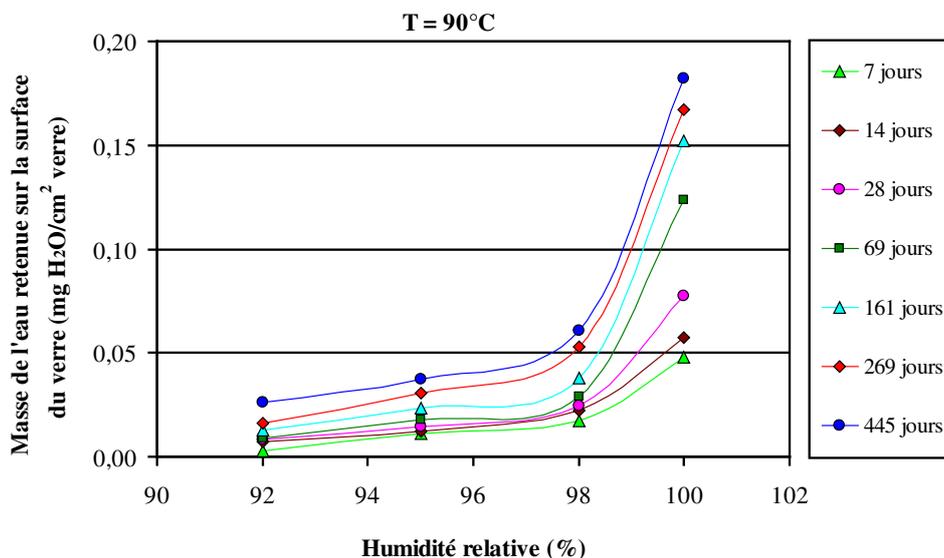


Figure 60: Evolution de la masse d'eau retenue sur la surface des lames de verre ($\text{mg H}_2\text{O}/\text{cm}^2\text{ verre}$) en fonction de l'humidité relative pour différents intervalles de temps.

III.3.2. Analyse du verre hydraté par MEB/EDX et spectroscopie Raman

Nous avons décidé d'analyser les échantillons tout en laissant tourner les expériences. Pour ce faire, la moitié de chaque lame est retirée de l'autoclave, le quart est destiné à l'analyse et l'autre quart à l'altération en solution. Les observations au MEB des lames de verre hydratées révèlent la formation d'une phase d'aspect « nid d'abeille » à la surface dont la morphologie dépend de la température et de l'humidité relative.

La Figure 61 illustre un exemple de lames de verre hydratées à différentes conditions : (a) 35 °C et 95 % HR après 654 jours ; (b) 50 °C et 98 % HR après 490 jours ; (c) 90 °C et 95 % HR après 652 jours. Différents cristaux se sont également formés à la surface, leur abondance et leur composition chimique varient en fonction de la température. Les spectres EDX suggèrent un enrichissement de la surface en Ca à toutes les températures. De plus, à 90 °C, des pics de P et de Mo ont été identifiés, ce qui suggère la présence de molybdate et de phosphate (Figure 61c).

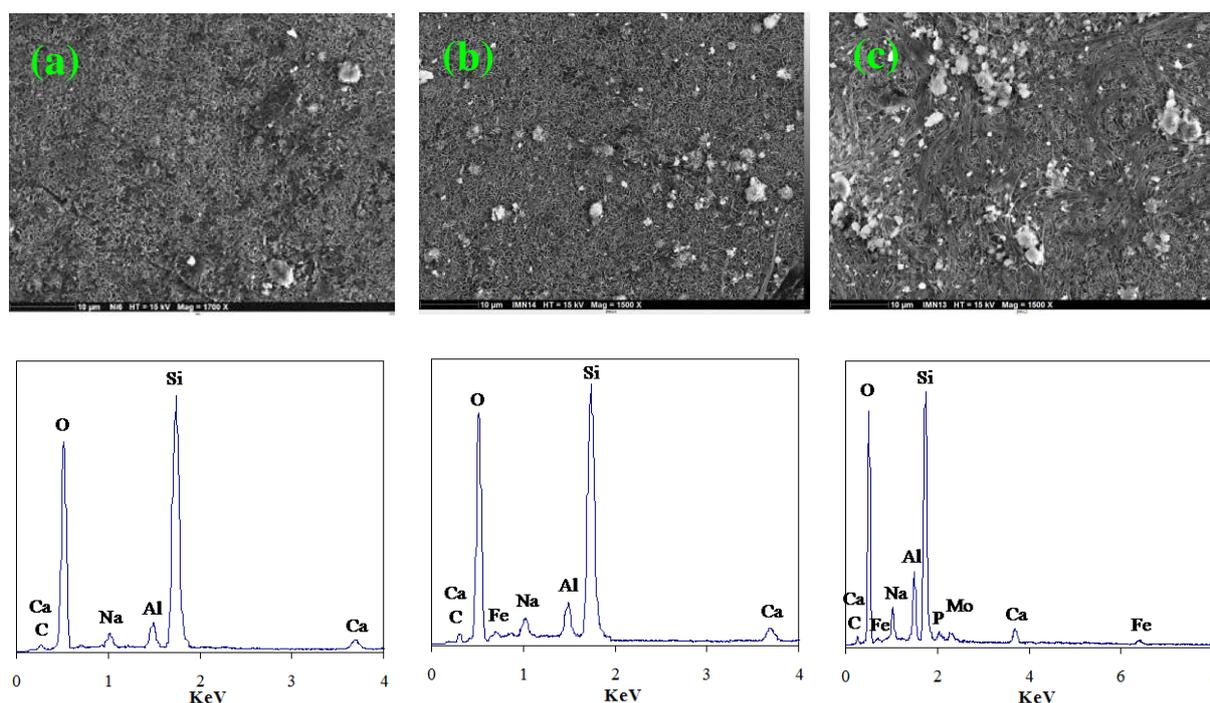


Figure 61: Image MEB/EDX du verre hydraté à : (a) 35 °C et 95 % HR après 654 jours ; (b) 50 °C et 98 % HR après 490 jours ; (c) 90 °C et 95 % HR après 652 jours.

Pour les lames hydratées à 125 °C, les analyses EDX suggèrent la présence de phases cristallines comme la calcite, la powellite et la tobermorite comme cela a été déjà publié par Neeway et al. (2012). La présence de ces phases a été confirmée par la spectroscopie Raman à

l'échelle micrométrique (voir plus bas). La Figure 62 montre une image MEB d'une lame de verre hydratée à 125 °C et 95 % d'humidité relative après 593 jours, le spectre EDX correspondant montre un fort enrichissement en (Si, Al, Ca et Fe) et un appauvrissement en Na par rapport au verre sain. La présence de Mo en surface indique la formation de la powellite et l'enrichissement en P suggère la formation de l'apatite, cette dernière a été identifiée lors de l'altération du verre en réacteur batch à 90 °C. La tobermorite a été identifiée par spectroscopie Raman uniquement pour les lames hydratées à 125 °C (Figure 63). Ce minéral est un silicate de calcium hydraté (S-C-H) de formule chimique $(Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2.nH_2O)$. Il a été identifié lors de l'hydratation du verre SON68 à des températures élevées (Gong et al., 1998; Neeway et al., 2012). La tobermorite a la réputation d'être un adsorbant élevé d'élément alcalins et alcalino-terreux par échange d'ions (Gong et al., 1998). Elle a également une capacité d'incorporer Eu(III) qui est considéré comme analogue des actinides trivalents (Mandaliev et al., 2011).

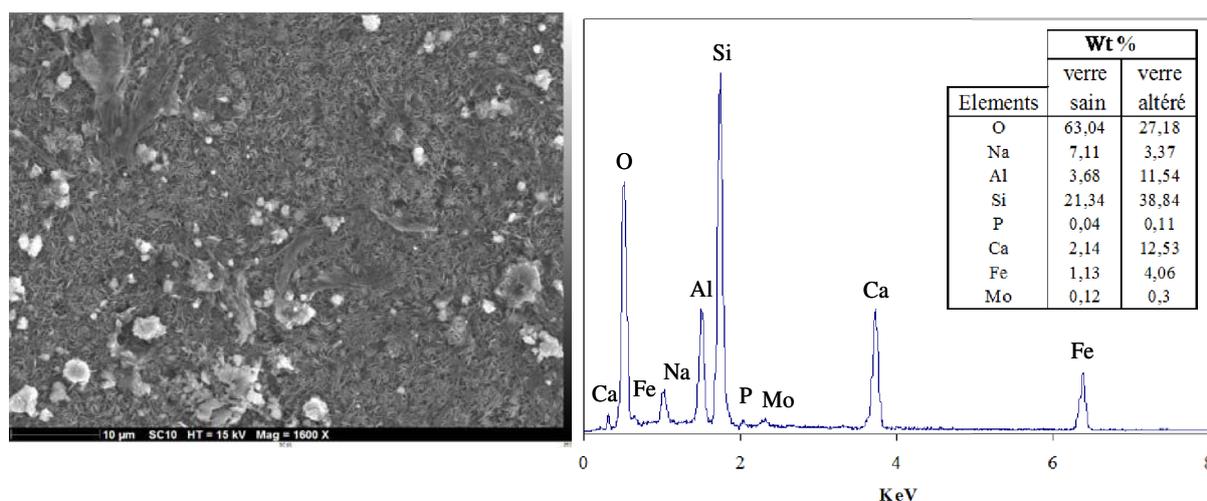


Figure 62: Image MEB du verre hydraté après 593 jours à 125 °C et une humidité relative de 95 % avec le spectre EDX correspondant.

Dans la littérature, des études Raman ont été menées pour identifier la nature des phases formées lors de l'hydratation des matériaux cimentaires (Bensted, 1979), et suivre le degré de polymérisation des chaînes de silicate en mesurant le rapport Ca/Si (Renaudin et al., 2009). Les spectres Raman de la tobermorite observés par ces auteurs ont une structure riche et contiennent de nombreux pics : déformation de Si-O-Si, élongation de Si-O, déformation interne du tétraèdre $[SiO_4]$ et du polyèdre $[Ca-O]$, et l'élongation symétrique de CO_3^{2-} (Kirkpatrick et al., 1997; Renaudin et al., 2009). Le pic le plus intense apparaît à 675 cm^{-1} et

représente le mode de déformation du tétraèdre Si[Q²]. Le pic à 620 cm⁻¹ correspond au mode déformation de Si–O–Si impliquant le tétraèdre Si[Q³]. La large bande vers 850 cm⁻¹ est associée à la concentration du tétraèdre Si[Q¹]. Le pic à 450 cm⁻¹ est attribué à la déformation interne du tétraèdre [SiO₄]. Le mode d'élongation symétrique Ca–O du groupe carbonate $\nu_1\text{CO}_3^{2-}$ apparaît près de 1070 cm⁻¹. Les intensités de ces pics augmentent généralement avec l'augmentation du rapport C/S pour les phases C–S–H (Kirkpatrick et al., 1997). Les bandes dans la région d'élongation des groupes Si–O à 1001, 1024 et 1055 peuvent être attribuées au mode d'élongation symétrique du tétraèdre Si[Q²] à différents environnements locaux autour de lui, à savoir les bandes Si–O and Si–OH (Biagioni et al., 2013).

En considérant les nombreux pics, on peut dire que le spectre Raman de la Figure 63(a) correspond à la tobermorite. Toutefois, la présence du pic à 180 cm⁻¹ suggère la précipitation de jennite (Ca₉Si₆O₁₈(OH)₆.8H₂O). Tout comme la tobermorite, la jennite est un type de silicate de calcium hydraté. La différence entre les deux phases concerne leur rapport C/Si, où les phases avec C/Si < 1 représente la tobermorite tandis que les rapports C/Si ≥ 1 indiquent la jennite. En effet, les études Raman réalisées sur ces deux phases par Kirkpatrick et al. (1997) révèlent la présence d'un pic à 180 cm⁻¹ uniquement pour la jennite. Les auteurs attribuent ce phénomène à la différence dans la structure de la couche centrale de calcium entre les deux phases, et donc la présence de ce pic peut être provoquée par des vibrations impliquant Ca–polyèdre dans la jennite qui sont différentes de celles dans la tobermorite. Cette explication reste incertaine. En général, le spectre Raman obtenu dans ce travail présente bien la tobermorite avec un pic principal à 675 cm⁻¹, car le pic principal correspondant à la déformation de Si–O–Si dans la jennite apparaît à 655 cm⁻¹.

Pour les lames hydratées à 90 °C, les analyses par spectroscopie Raman révèlent la présence de calcite et de powellite (Figure 63, b). Pour les lames hydratées à 35 et 50 °C seule la calcite a été identifiée (Figure 63, c). Les différentes phases identifiées sur la surface des lames sont données dans le tableau 13.

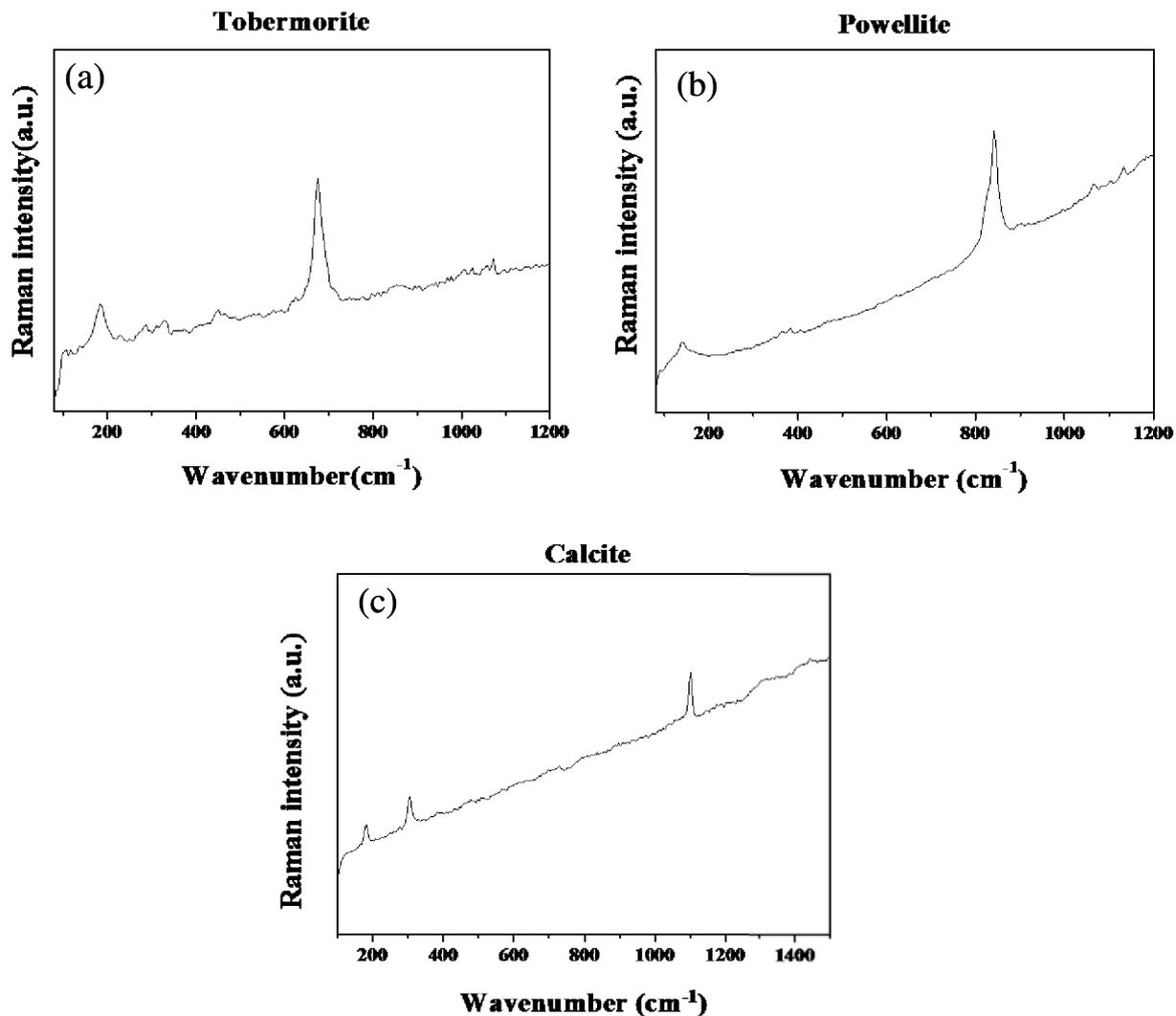


Figure 63: Spectre micro-Raman de la tobermorite à la surface du verre hydraté après 593 jours à 125 °C et RH 95 % (a) ; de la powellite à la surface du verre hydraté après 652 jours à 90 °C et RH 95 % (b) ; de la calcite à la surface du verre hydraté après 654 jours à 35 °C et RH 95 % (c).

Les poudres de verre hydratées à des températures supérieures à 90 °C sont légèrement cimentées. Les analyses par MEB/EDX révèlent la présence des mêmes phases que celles observées à la surface des lames. La Figure 64 montre une image MEB d'une poudre de verre hydratée à 125 °C et 95 % d'humidité relative après 593 jours, le spectre EDX correspondant montre la présence de la tobermorite.

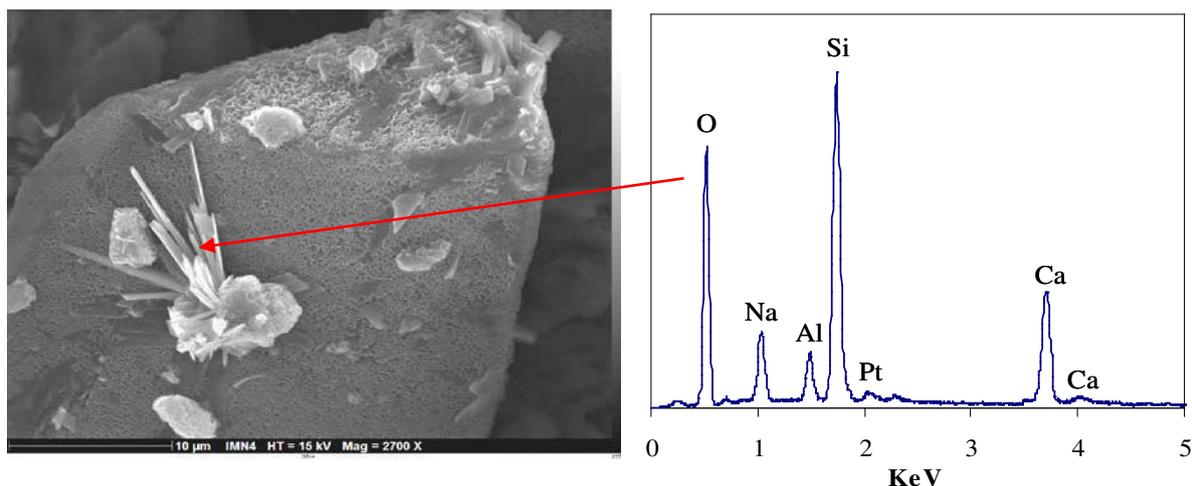


Figure 64: Image MEB de poudre de verre hydratée après 593 jours à 125 °C et une humidité relative de 95 % avec le spectre EDX correspondant, suggérant la présence de la tobermorite.

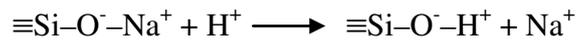
III.4. Traçage isotopique par l'eau deutérée de l'hydratation du verre SON68

Des expériences de marquage par l'eau deutérée ont été réalisées afin d'étudier, à l'aide des analyses SIMS, la pénétration de l'eau dans le verre.

Anovitz et al. (2009) ont étudié l'hydratation du verre d'obsidienne à 150 °C et 100 % HR sous différentes combinaisons. Le verre est dans un premier temps hydraté dans une vapeur saturée en D₂O pendant 5 jours, suivi de 5 jours dans H₂O, H₂O¹⁸ et D₂O. Inversement, le verre est hydraté dans H₂O pendant 5 jours, suivi de 5 jours dans H₂O¹⁸ et D₂O. Les épaisseurs d'altération mesurées pour les différentes combinaisons sont quasi identiques. Ce résultat montre que les valeurs d'absorbance du silanol peuvent être utilisées pour tracer l'hydratation du verre.

Dans l'étude réalisée par Icenhover et al. (2009) sur l'altération en mode dynamique du verre borosilicaté à 40 °C et pH 8 sous des conditions de saturation en Si en présence de H₂O et D₂O, la vitesse de relâchement des éléments formateurs de réseau tels que Si, B, et Al est la même dans les deux cas car la réaction d'hydrolyse du réseau n'est pas soumise aux effets isotopique impliquant H et D. Cependant, la vitesse de relâchement de Na est environ 30 % plus lente dans H₂O par rapport au D₂O. Les auteurs expliquent cette différence par le degré de réactivité élevé de H⁺ avec Na⁺ indiquant une différence d'énergie vibratoire moyenne entre (H–O) et (D–O).

La valeur de 30 % a été également rapportée par McGrail et al. (2001) lors de l'altération du verre $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ dans des conditions de saturations en Si en présence de H_2O et de D_2O . Toutefois, la vitesse de dissolution de la matrice du verre calculée à partir du relâchement de Mo dopé dans le verre n'est pas affectée par la présence de D_2O . Ces résultats montrent que l'étape limitante de la réaction d'échange (Na^+-H^+) est la rupture de liaison (H-O) dans l'eau ou les ions hydronium et non pas la diffusion des espèces H_2O ou H_3O^+ .



Par conséquent, les verres relativement riches en Na sont susceptibles d'être soumis aux réactions d'échange ionique même lorsque la solution est saturée en Si. Dans le cas de l'hydratation du verre, le processus d'hydrolyse se produit en même temps que l'échange ionique sauf que ce dernier n'est pas dominant car la solution n'est pas saturée. En plus, l'accumulation des éléments dissous à la surface du verre hydraté contribue à augmenter la valeur du pH local, conduisant à une diminution des réactions d'échange ionique (Abrajano et al., 1986). L'hydratation du verre est donc contrôlée par la diffusion de l'eau au sein de la matrice du verre via la couche d'altération. Et comme la vitesse de diffusion de l'eau H_2O dans le verre est peu différente de celle de D_2O (Anovitz et al., 2008), le verre s'hydrate donc de la même vitesse dans les deux phases quelle que soit leur proportion par rapport au volume total.

III.4.1. Méthode expérimentale

Dans le même dispositif expérimental décrit précédemment, une solution enrichie en D_2O^{18} , ($\text{D}_2 = 98 \%$ et $^{18}\text{O} = 97 \%$) à hauteur de 20 % et fournie par (Cambridge Isotope Laboratories, INC) a été utilisée. Les expériences ont été menées à 90 °C et 125 °C, à 95 % HR. Pour contrôler cette dernière, nous avons supposé que les activités de H_2O pure et du mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}^{18}$ (20 %) dans le NaCl sont les mêmes. Cette supposition est confortée par le travail de Jakli (2007), qui a étudié l'effet du mélange $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ sur le volume molaire des solutions aqueuses de LiCl, NaCl, KCl et CsCl en fonction de la température. L'auteur montre que cet effet devient quasi négligeable à partir de 35 °C pour une concentration massique de NaCl comprise entre 0,55 et 27,5 % quel que soit le mélange $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$. Ainsi, 6 % massique de NaCl est dissous dans le mélange pour assurer une valeur de 95 % d'humidité relative. Les expériences se sont déroulées pendant 766 jours, elles correspondent aux expériences 10 et 11 respectivement dans le Tableau 11.

III.4.2. Résultats

Lorsque H₂O et D₂O¹⁸ sont mélangés, les espèces HDO¹⁶ et HDO¹⁸ sont formées :



La constante d'équilibre de cette réaction dans une solution aqueuse de NaCl et/ou H₂O pure change très légèrement par rapport à celle dans une phase vapeur (Kakiuchi, 2000). Ce dernier étudie la distribution de H₂O, HDO et D₂O dans les différentes phases entre 0 et 100 °C, il montre que la pression de vapeur de HDO est légèrement inférieure à celles de H₂O et D₂O. Wyss et Falk. (1970) utilisent la technique FTIR pour étudier l'absorption de HDO dans l'eau et dans une solution de NaCl. Le spectre FTIR de la molécule HDO contient une bande à 3400 cm⁻¹ correspondant au mode d'élongation symétrique $\nu_3(\text{OH})$ et une bande à 2500 cm⁻¹ associée au mode d'élongation symétrique $\nu_1(\text{OD})$.

La technique FTIR a été aussi utilisée pour étudier les espèces formées sur la surface de la silice poreuse après son exposition à H₂O et D₂O saturées à différentes températures (Gupta et al., 1991). Les spectres FTIR montrent que ces deux molécules se dissocient pendant leur adsorption à 27 °C pour former SiOH et SiOD respectivement (hydrolyse). Le mode d'élongation de SiO–H apparaît vers 3680 cm⁻¹ alors que celui de SiO–D est situé à 2707 cm⁻¹. Les auteurs observent également, à partir de 127 °C, la formation d'espèces Si–O–Si dont le mode de vibration est situé entre 900 et 1100 cm⁻¹ (condensation).

Le chevauchement du pic correspondant à la matrice du verre SON68 et celui de SiOD ne permet pas de suivre l'évolution de l'absorbance de ce dernier au cours du temps. La cinétique d'hydratation du verre en présence de D₂O¹⁸ (20 %) est donc assurée en suivant l'évolution du pic à 3595 cm⁻¹ attribué au mode de vibration de groupements silanols.

III.4.2.1. Effet de la température

La Figure 65 illustre un graphique de l'évolution de l'absorbance du pic à 3595 cm⁻¹ en fonction du temps à 90 °C et 125 °C pour une humidité relative de 95 % et D₂O¹⁸ (20 %). On constate que l'hydratation du verre augmente linéairement avec le temps jusqu'à 600 jours à 125 °C et 650 jours à 90 °C. Comme il a été observé auparavant l'hydratation est nettement plus élevée à 125 °C qu'à 90 °C.

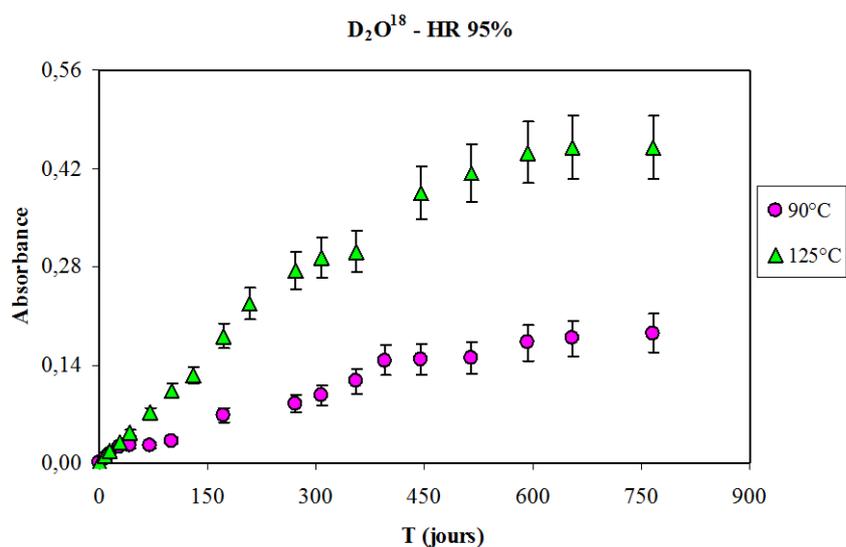


Figure 65: Evolution en fonction du temps de l'absorbance du pic à 3590 cm^{-1} (SiOH) du verre SON68 hydraté à 90 °C et 120 °C pour une humidité relative de 95% et en présence d'une solution saline contenant D_2O^{18} (20%).

III.4.2.2. Comparaison entre les expériences en présence de H_2O pure et de $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}^{18}$ (20%)

Les Figures 66 (a) et 66 (b) illustrent l'évolution de l'absorbance du pic à 3595 cm^{-1} en fonction du temps à 90 °C et 125 °C respectivement, pour une humidité relative de 95% (en phase vapeur d'eau non enrichie puis avec D_2O^{18} (20%)). Pour pouvoir faire cette comparaison, des tests supplémentaires d'hydratation ont été effectués (nommés 16 et 17) tout en respectant les mêmes conditions sans D_2O^{18} (tableau 11).

On constate que l'hydratation du verre à 125 °C en présence de D_2O^{18} (20%) semble être légèrement plus importante que celle obtenue en phase vapeur non enrichie en deutérium alors qu'elle est quasiment la même à 90 °C . Ce changement ne peut pas être attribué à une différence entre l'activité de H_2O et celle du mélange $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}^{18}$ (20%) dans le NaCl à 125 °C qui peut modifier légèrement la valeur de l'humidité relative. Il n'est donc pas significatif et peut être tout simplement lié aux erreurs de mesure FTIR (environ 10%).

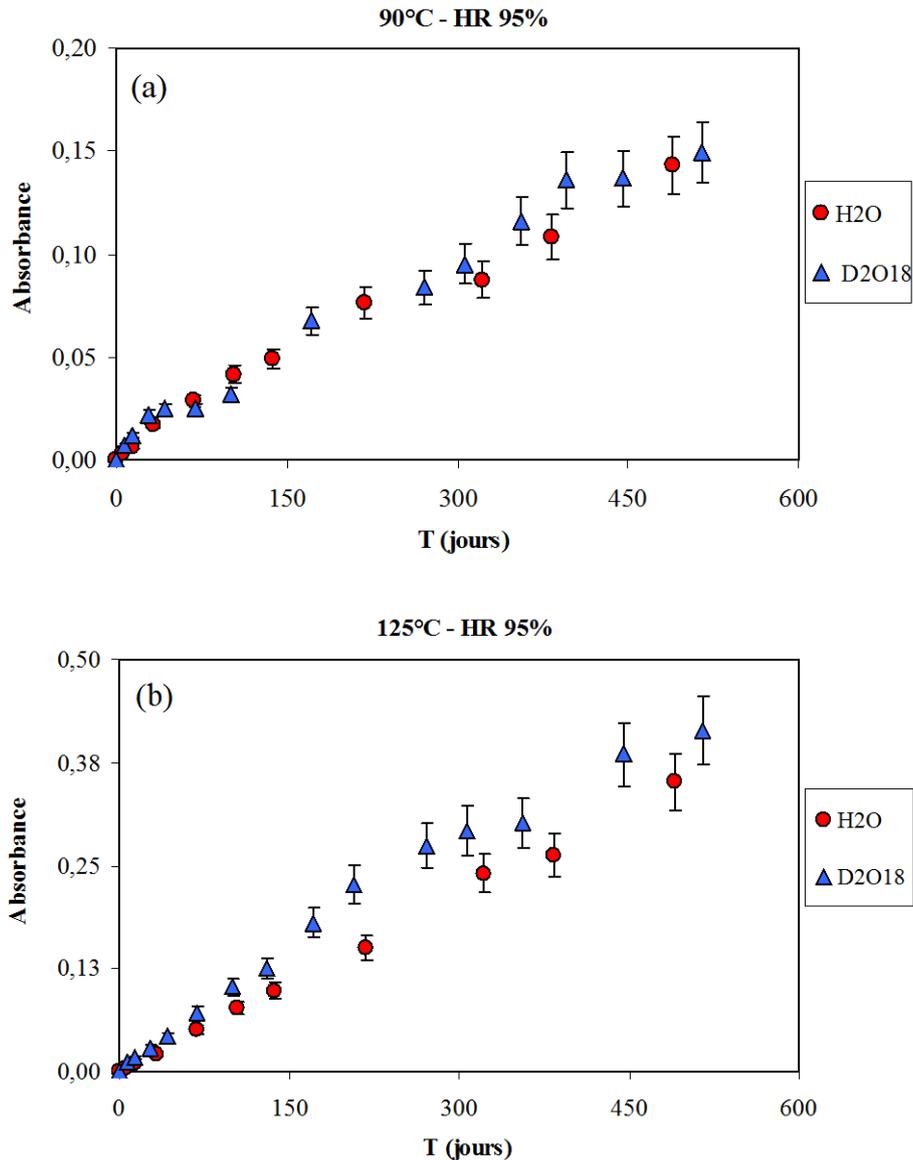


Figure 66: Evolution en fonction du temps de l'absorbance du pic à 3590 cm^{-1} (SiOH) du verre SON68 Hydraté à 90 °C (a) et 125 °C (b) pour une humidité relative de 95 % d'une part en phase vapeur d'eau pure et d'autre part en présence de D_2O^{18} (20 %).

III.4.2.3. Analyse du verre hydraté par MEB/EDX et spectroscopie Raman

La Figure 67 présente un profil d'altération obtenu pour la lame (11) hydratée après 593 jours à 125 °C et 95 % HR en présence de D_2O^{18} (20 %). L'épaisseur de la couche d'altération mesure $5\text{ }\mu\text{m}$ dont $1\text{ }\mu\text{m}$ sous forme de phyllosilicates que nous avons observés à la surface du verre, ce qui est en bon accord avec la méthode de mesure par infra-rouge qui donne une valeur de $4,9\text{ }\mu\text{m}$. Les analyses SIMS donnent une valeur de $4,7\text{ }\mu\text{m}$ pour la lame (11) hydratée après 593 jours et $3\text{ }\mu\text{m}$ pour la lame (17) hydratée après 322 jours. Pour cette dernière, l'épaisseur de la couche d'altération mesurée par la méthode FTIR/MEB est environ

2,7 μm . Les profils d'altération observés au MEB pour toutes les lames sont disponibles en annexe 6. Les épaisseurs des couches d'altération pour toutes les lames, mesurées par les trois méthodes (FTIR, MEB et SIMS), ainsi que les phases secondaires sont données dans le tableau 13. Ce dernier montre globalement une bonne concordance entre les trois méthodes, ce qui prouve l'efficacité de la technique FTIR dans le suivi de la cinétique d'hydratation du verre SON68. Cette concordance est toutefois moins concluante pour les lames 9, 14 et 15 hydratées à 35 ou 50 °C. Cela nous permet de suggérer que la technique FTIR a ses limites à faible température à cause de faibles épaisseurs d'hydratation. La même chose est observée pour la lame 8 hydratée à 125°C et 95% HR. Pour cette lame, la technique FTIR donne une valeur d'épaisseur d'altération de 2,57 μm après 766 jours alors que le MEB donne une valeur de 5,2 μm . Il s'agit fort probablement d'un artefact expérimental et pour cela nous avons utilisé l'épaisseur mesurée (observée) par MEB pour les calculs des vitesses d'hydratation.

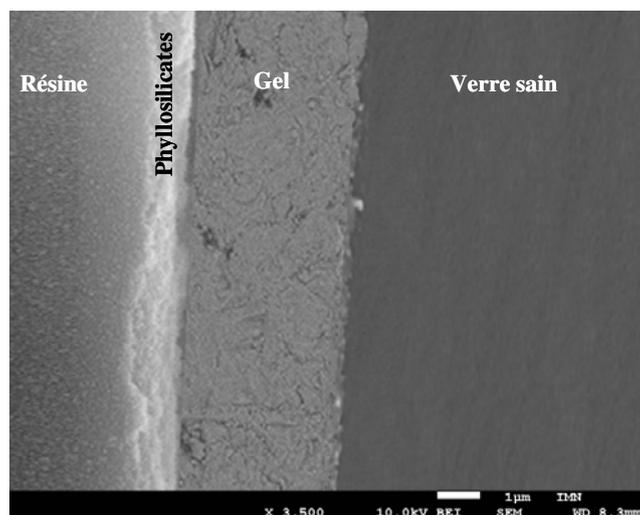


Figure 67: Profil d'altération d'une lame de verre SON68 hydratée à 125 °C pour une humidité relative de 95 % après 593 jours et en présence d'une solution saline contenant D_2O^{18} (20 %).

Les analyses par spectroscopie Raman révèlent la présence des mêmes phases observées dans les expériences d'hydratation dans la vapeur d'eau à 90 et à 125 °C.

Nom de l'échantillon	Conditions opératoires	Temps (j)	Epaisseur (μm)			Phases observées
			FTIR	MEB	SIMS	
Lame 6	T (90 °C)	832	2,12	2,3		C + P + A
	RH (95%)					
Lame 7	T (90 °C)	766	1,66	1,5		C + P + A
	RH (92%)					
Lame 8	T (125 °C)	766	2,57	5,2		C + P + A + T
	RH (95%)					
Lame 9	T (35 °C)	766	0,31	0,6		C
	RH (95%)					
10 (sans poudre de verre)	D ₂ O (90 °C)	766	2,05	1,8		C + P + A
	RH (95%)					
11 (sans poudre de verre)	D ₂ O (125 °C)	593	4,9	5	4,7	C + P + A + T
	RH (95%)					
Lame 12	T (90 °C)	653	2,42	2,7		C + P + A
	RH (98%)					
Lame 13	T (90 °C)	653	2,55	2,8		C + P + A
	RH (99,86%)					
Lame 14	T (50 °C)	490	0,41	0,7		C
	RH (92%)					
Lame 15	T (50 °C)	490	0,61	0,9		C
	RH (98%)					
16 (sans poudre de verre)	T (90 °C)	490	1,59	1,8		C + P + A
	RH (95%)					
17 (sans poudre de verre)	T (125 °C)	322	2,67	3,2	3	C + P + A + T
	RH (95%)					

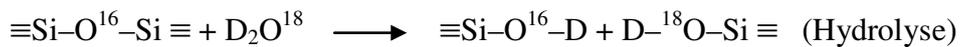
Tableau 13: Comparaison entre les épaisseurs d'hydratation mesurées par les différentes méthodes (FTIR, MEB et SIMS) avec une liste des phases secondaires identifiées à la surface de chaque lame de verre : C (calcite) ; P (powellite) ; A (apatite) et T (tobermorite).

III.4.2.4. Analyse des verres altérés par TOF-SIMS

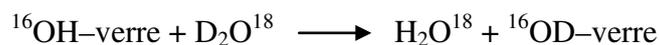
Les profils isotopiques $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ obtenus sur les lames 11 et 17 sont illustrés sur la Figure 68, la lame 17 altérée sous les mêmes conditions que la lame 11 a été utilisée comme référence. On distingue la couche des phyllosilicates caractérisée par le rapport isotopique le plus élevé, le gel avec une signature intermédiaire et le verre sain. Le carré à l'origine présente la valeur du rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ (0,23) de la solution d'hydratation contenant D_2O^{18} (20 %). L'allure du profil isotopique de l'oxygène ressemble à celle du Si obtenue dans le verre lixivié en réacteur batch (Figure 42). L'incorporation du traceur ^{18}O dans la pellicule d'altération met en évidence deux mécanismes responsables de l'altération du verre. La formation des phyllosilicates à la surface du gel se produit par un processus de dissolution/précipitation tandis que le gel est formé par une succession de réactions d'hydrolyse/condensation qui implique quand même

une dissolution/précipitation loin de la solution externe mais plutôt à l'équilibre au niveau très local (porosité du gel) et où la solution n'a pas forcément la même composition que la solution extérieure (bulk). La signature isotopique des phyllosilicates $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ (0,22) est égale à celle de la solution altérante contrairement à ce qui a été observé dans le chapitre précédent (Figure 42). Le lavage préalable effectué dans l'eau ultrapure sur la lame dopée en ^{29}Si altérée dans une solution non dopée, a vraisemblablement endommagé la couche extérieure des phyllosilicates. Par conséquent, la signature isotopique des phyllosilicates est inférieure à celle de la solution altérante au moment où l'échantillon est retiré du réacteur.

Les expériences d'altération menées par Pederson et al. (1986) sur le verre simple dans le D_2O^{18} , et celles menées par Anovitz et al. (2009) sur le verre d'obsidienne, ont montré l'incorporation de D et O^{18} dans les couches d'altération. Ces dernières se forment suite à une succession d'étapes d'hydrolyse et de condensation. Ainsi, H_2O et D_2O^{18} sont consommées pour former $\text{Si-O}^{16}\text{-H}$ ou $\text{Si-O}^{18}\text{-D}$. En présence de deutérium, une partie de ce processus peut être décrite par les réactions chimiques ci-après :



Les mécanismes montrent la pénétration de l' O^{18} dans le verre et son échange isotopique avec l'oxygène du verre. Le deutérium subit également un échange isotopique avec l'hydrogène de groupes silanols (Doremus, 1998, 2004) :



Dans le gel on peut noter deux zones : (1) entre 0,9 et 2,3 μm où le rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ est constant à une valeur de 0,16 et (2) entre 2,3 et 4,7 μm où le rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ suit plutôt une allure de type diffusion. Il est clair qu'une caractérisation poussée du profil d'altération en termes de porosité et composition chimique est nécessaire afin de fournir des explications. Par exemple il peut s'agir d'une recondensation.

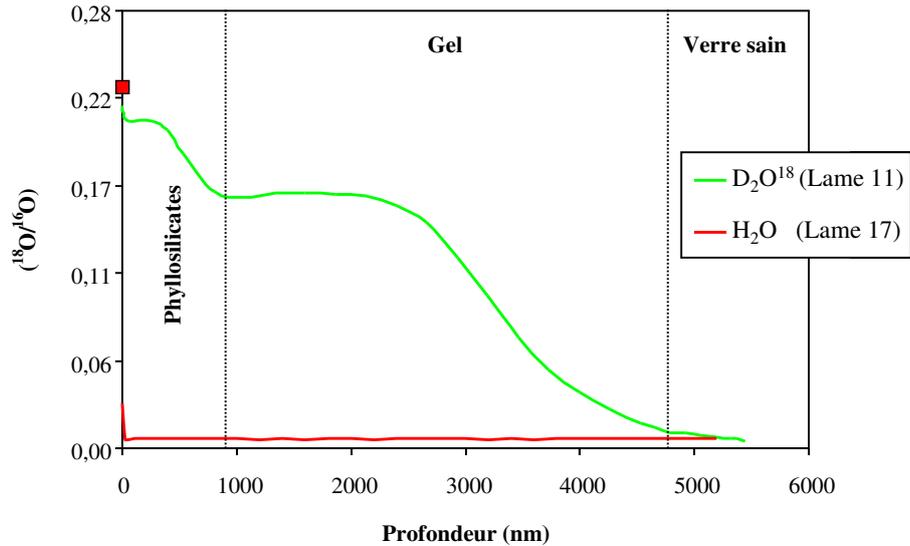


Figure 68: Profils TOF-SIMS du rapport isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ pour une lame de verre SON68 hydratée à 125 °C pour une HR 95 % d'une part en phase vapeur d'eau (Lame 17, après 322 jours) et d'autre part en présence de D_2O^{18} (20 %) (Lame 11, après 593 jours). Le carré à l'origine présente la valeur de rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ (0,23) de la solution d'hydratation contenant D_2O^{18} (20 %).

Le Figure 69 présente les profils TOF-SIMS du rapport isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ et du bore pour une lame de verre SON68 hydratée après 593 jours à 125 °C et 95 HR % en présence de D_2O^{18} (20 %). La concentration du B a été normalisée à la concentration initiale dans le verre sain. Le profil du bore nous permet de distinguer l'épaisseur d'altération et les différentes zones : le verre sain où la concentration du bore est maximale ; le gel (entre 900 et 4700 nm) et la zone de précipitation qui se situe entre 0 et 900 nm. L'épaisseur de la couche de précipitation est en bon accord avec celle observée par le MEB (entre 0,9 et 1 µm).

L'absence du bore dans la couche d'altération est surprenante vu que nous n'avons pas pu identifier des minéraux secondaires riches en bore à la surface des phyllosilicates. En effet, les borates de sodium se forment souvent dans des conditions d'évaporation intenses dans les lacs salés très alcalins (García-Veigas et Helvac, 2013). Une autre hypothèse serait une condensation de l'eau à la surface de la plaque du verre et une lixiviation du bore et d'autres éléments dans le support en Téflon contenant la poudre de verre (voir Figure 50). Dans ce cas le calcul des bilans élémentaires n'a pas été possible dans la majorité de nos expériences d'hydratation à cause de la surface spécifique de la poudre de verre très largement supérieure à celle de la plaque du verre. On peut dire de même pour les alcalins Na et Li.

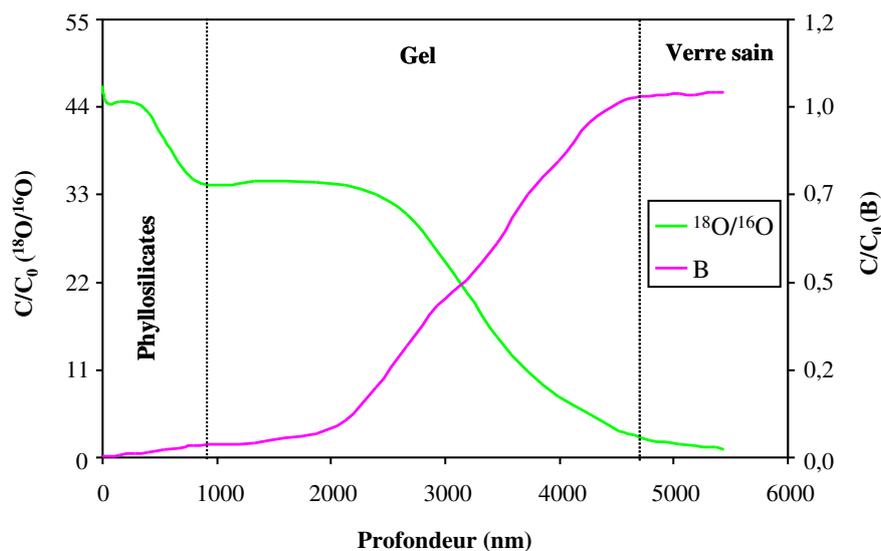
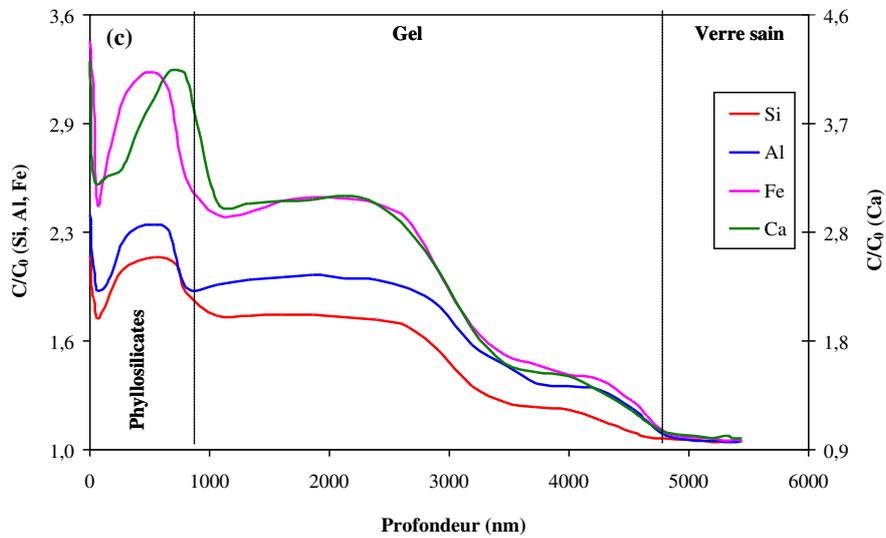
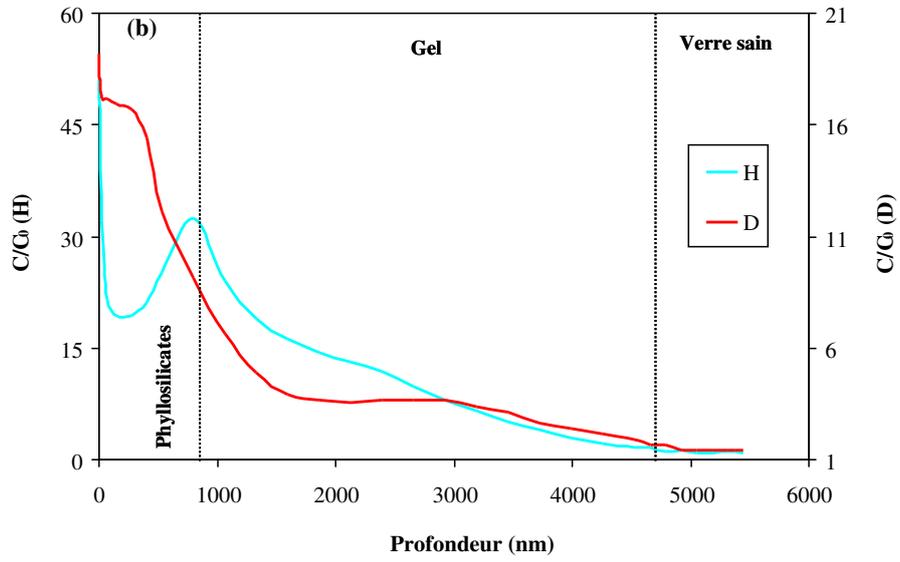
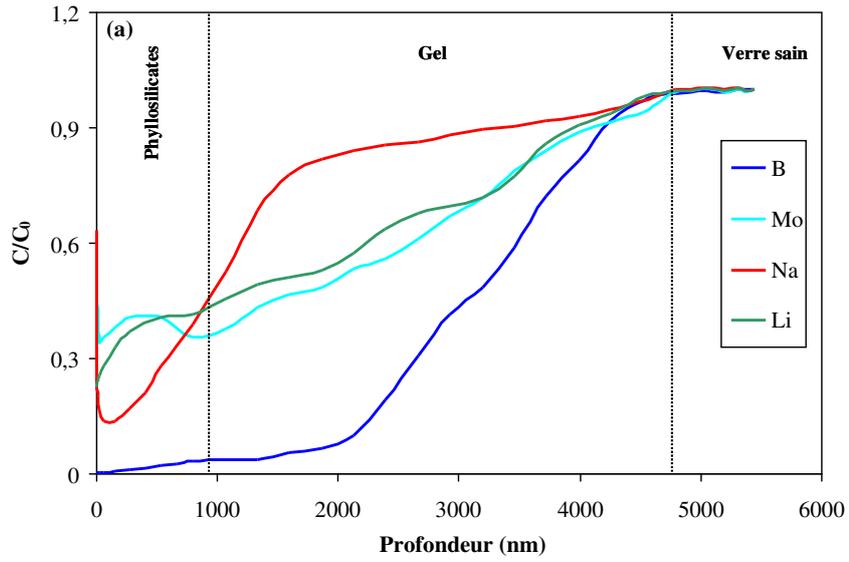


Figure 69: Profils TOF-SIMS du rapport isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ et du bore pour une lame de verre SON68 hydraté après 593 jours à 125 °C pour RH 95 % en présence de D_2O^{18} (20 %).

La Figure 70 (a, b, c et d) présente les profils TOF-SIMS de certains éléments pour une lame de verre SON68 hydratée après 593 à 125 °C et 95 % HR en présence de D_2O^{18} (20 %). Le B, Li et Na sont appauvris dans la totalité de la couche d'altération (Figure 70, a). Le Mo se comporte de la même façon dans le gel mais dans les phyllosilicates, une partie de cet élément semble être retenue, suggérant la précipitation de la powellite ; les analyses par spectroscopie Raman révèlent la présence de cette phase à la surface de toutes les lames hydratées à 90 et 125 °C. La pénétration de l'hydrogène et le départ des cations modificateurs de réseau tels que Na et Li indiquent un échange ionique entre les cations et H^+ . Le profil d'hydrogène dans les phyllosilicates indique un dessèchement vers l'extérieur (Figure 70, b). Le comportement de Si, Al, Fe et Ca est identique (Figure 70, c). La concentration de ces éléments augmente rapidement dans le gel puis elle se stabilise avant d'augmenter encore une fois dans les phyllosilicates. Le profil de Zn ressemble à celui de Ni, ces deux éléments présentent un enrichissement dans les phyllosilicates et un appauvrissement dans le gel (Figure 70, d). Le Zr se comporte de la même façon que le Si dans le gel mais il présente un appauvrissement dans les phyllosilicates. L'enrichissement du Zr dans les gels est très commun dans les études d'altération des verres nucléaires (Gin et al., 2000). Le comportement de chaque élément dans les différentes zones a été discuté dans le chapitre précédent, paragraphe (II.3.2.4).



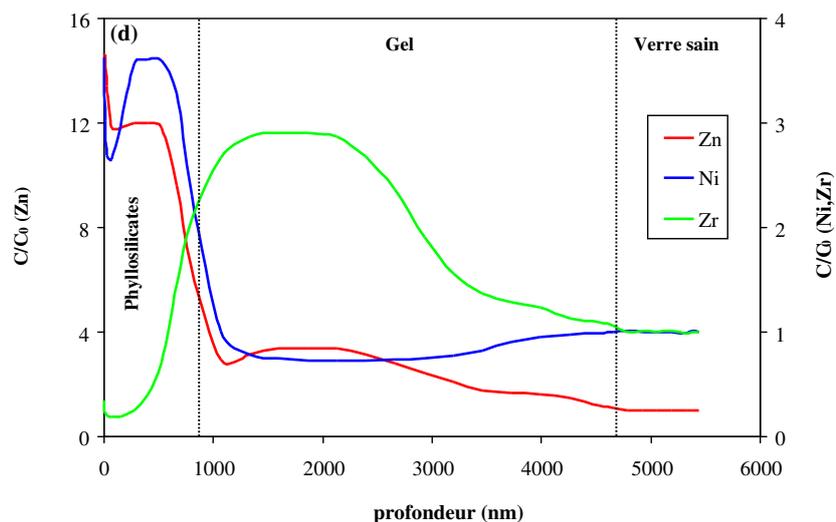


Figure 70: Profils TOF-SIMS de B, Mo, Na et Li (a) ; H et D (b); Si, Al, Fe et Ca (c); et Zn, Ni et Zr (d) pour une lame de verre SON68 hydraté à 125 °C pour RH 95 % en présence de D_2O^{18} (20 %) pendant 593 jours.

Le Figure 71 présente les profils TOF-SIMS du B et H pour une lame de verre SON68 hydratée après 322 jours à 125 °C et 95 % RH en présence de vapeur d'eau. Là encore, les profils nous permettent de distinguer l'épaisseur d'altération (3 μm) et les différentes zones : le verre sain; le gel (entre 600 et 3000 nm) ; et les phyllosilicates entre (0 et 600 nm). On peut noter également une hydratation progressive depuis le verre jusqu'à la couche argileuse externe. L'épaisseur de la couche d'altération est comparable à celle mesurée par la méthode FTIR/MEB (2,7 μm), montrant l'efficacité de cette dernière. Les profils TOF-SIMS de tous les éléments obtenus sur cette lame sont présentés en annexe 7. Les éléments se comportent de la même façon que pour l'expérience en présence de D_2O^{18} (20 %).

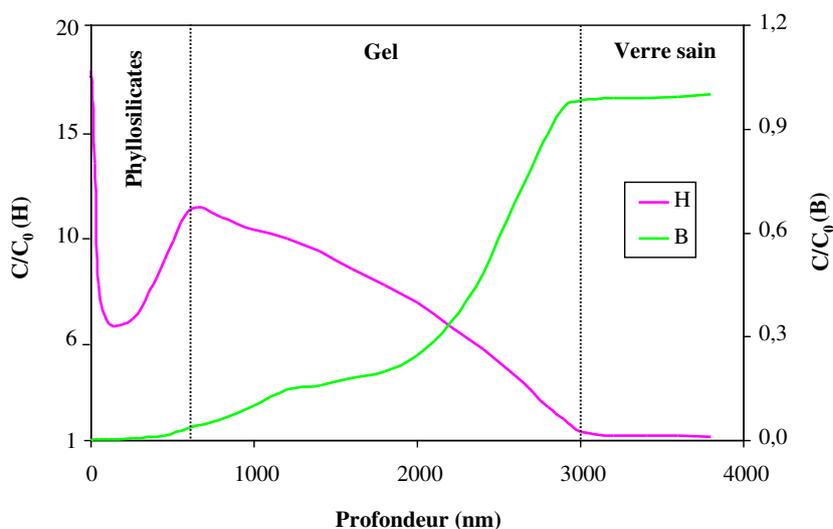


Figure 71: Profils TOF-SIMS du B et H pour une lame de verre SON68 hydraté à 125 °C pour RH 95 % après 322 jours en présence de vapeur d'eau (lame 17).

III.5. Altération en solution de lames de verre hydratées

III.5.1. Méthode expérimentale

Comme cela a été mentionné précédemment, le quart de chaque lame de verre hydraté (1 cm × 1 cm × 0,1 cm) a été altéré dans l'eau de CO_x à 50 °C. Les expériences de lixiviation ont été menées en mode statique dans des conteneurs en Téflon contenant 10 mL de solution donnant un rapport *S/V* de 22 m⁻¹. Un volume de 0,5 mL de la solution a été prélevé de chaque conteneur après 1, 4, 11, 29 et 78 jours. Après les mesures de pH, les solutions ont été acidifiées à 0,2 % HNO₃ puis stockées à 4 °C avant d'être analysées par ICP-MS. Une lame de verre non hydratée préalablement (Blanc) a été également altérée dans les mêmes conditions. Le calcul des pertes de masse normalisées *NL* a été effectué à partir de relâchement du B, Li, Cs et Mo selon la formule :

$$NL_i = \frac{C_i}{X_i \cdot (S/V)} \quad (50)$$

Avec *C_i* la concentration de l'élément *i* dans le lixiviat en g.m⁻³ et *X_i* la fraction massique de l'élément *i* dans le verre.

III.5.2. Résultats

III.5.2.1. Evolution du pH

Le pH mesuré pour chaque expérience augmente rapidement dès le premier jour d'altération (Figure 72), il passe de 6,7 (pH initial de l'eau de CO_x à 50 °C) à 7,74 pour la lame 9 (préalablement hydratée à 35 °C et 95 % HR pendant 654 jours) et à 8,35 pour la lame 8 (préalablement hydratée à 125 °C et 95 % HR pendant 654 jours). Le pH continue à augmenter avant de se stabiliser vers 29 jours. La solution de lixiviation de la lame non hydratée (Blanc) présente les faibles valeurs de pH (6,86 après un jour et se stabilise vers 7,6 vers 29 jours). Les lames préalablement hydratées à haute température et humidité relative montrent les valeurs de pH les plus élevées. Les résultats de la variation du pH en fonction du temps d'altération sont disponibles en annexe 8.

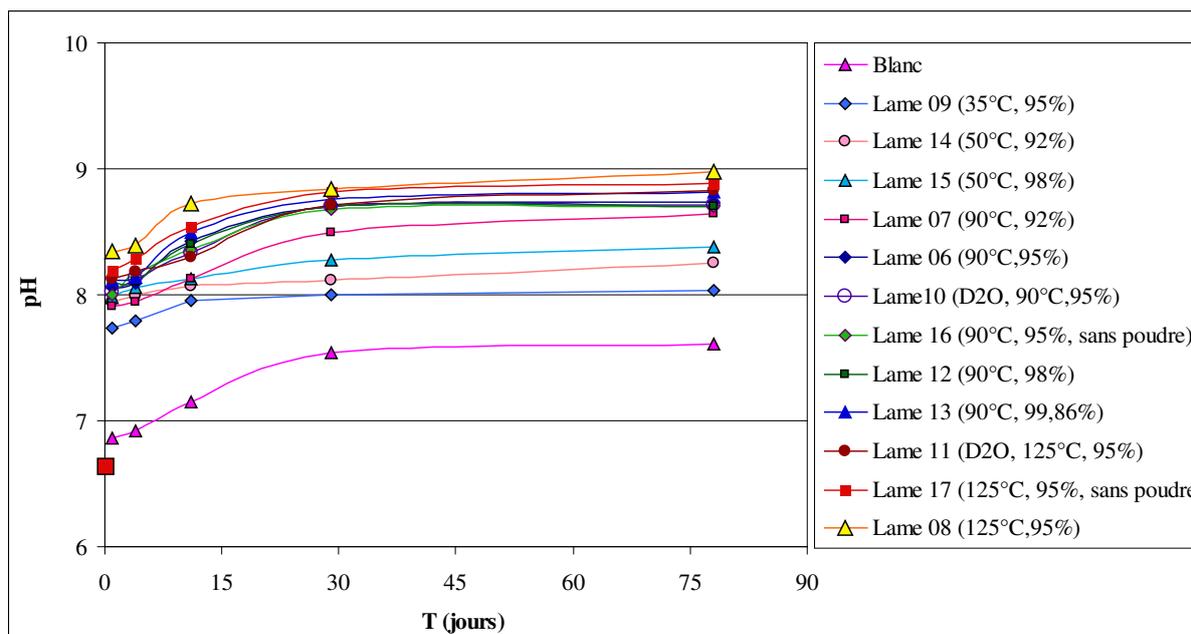


Figure 72: Evolution en fonction du temps de pH de solutions contenant les lames de verre hydratées sous diverses conditions. Le carré à l'origine présente la valeur du pH initial de la solution de lixiviation (eau de CO_x à 50 °C).

L'augmentation rapide de pH de solutions contenant des lames de verre préalablement hydratées est due au relâchement rapide des éléments du verre présents dans le gel d'altération. Ce dernier est d'autant plus épais que la température et l'humidité relative augmentent. Pour la solution contenant la lame de verre non hydratée, le pH augmente très légèrement au début d'altération indiquant une faible vitesse de relâchement des éléments. Ce point sera détaillé dans le paragraphe qui suit (III..5.2.2).

III.5.2.2. Evolution des pertes de masse normalisées

Les Figures 73-76 illustrent l'évolution en fonction du temps des pertes de masse normalisées des éléments pour l'ensemble des lames de verre SON68 hydratées sous diverses conditions et puis lixiviées dans l'eau de CO_x pendant 78 jours. Les données numériques des valeurs de concentration des éléments ainsi que les pertes de masse normalisées (*NL*) et les vitesses moyennes (*NLR*) sont disponibles en annexe 9.

Les lames préalablement hydratées s'altèrent plus vite qu'une lame de verre sain, cela nous permet de dire que le gel formé à la surface des lames hydratées est relativement fragile et poreux. Le rapport *S/V* au cours de l'hydratation est estimé à 10^8 m^{-1} . Cette estimation est basée sur la courbe de sorption de l'eau sur le verre SRL (Ebert et al., 1991). Elle donne le

nombre de monocouche d'eau en fonction de l'humidité relative. Bien que le rapport S/V soit très élevé, le gel formé devrait agir comme une barrière s'opposant à la diffusion de l'eau et ralentissant ainsi la vitesse d'altération du verre. Or, ce gel ne semble pas avoir un pouvoir protecteur. Il est donc très probable qu'un gel développé au cours de l'hydratation diffère de celui formé dans la lixiviation. En effet, dans le travail réalisé par Gin (2001), une remise en eau pure d'un échantillon de verre SON68 préalablement altéré pendant 600 jours pour un S/V de 5000 m^{-1} conduit à une vitesse 300 fois inférieure à la vitesse initiale qui aurait été observée dans le cas d'un verre non altéré. Les valeurs de NL augmentent avec la température et l'humidité relative, et donc avec l'épaisseur de la couche d'altération. Ceci est confirmé par la comparaison des Figures 73-76 avec la Figure 54 qui représente l'évolution de l'épaisseur altérée en fonction du temps. La différence principale concerne la lame 8 ($125 \text{ }^\circ\text{C}$, 95 \% HR), la vitesse d'altération de cette dernière en solution est la plus grande.

Les Figures 73 et 74 montrent que le bore et le lithium se comportent de la même façon pour l'ensemble des lames de verre. La lame 11 (hydratée à $125 \text{ }^\circ\text{C}$ et 95 \% RH en présence de $\text{D}_2\text{O}^{18} 20 \text{ \%}$) s'altère plus lentement pendant les premiers jours de lixiviation comparée aux lames 8 et 17 hydratées sous les mêmes conditions. Les pertes de masse de B et Li pour les lames 8, 11 et 17 tendent vers la même valeur après environ 60 jours d'altération. De la même façon, l'altération de la lame 10 (hydratée à $90 \text{ }^\circ\text{C}$ et 95 \% RH en présence de $\text{D}_2\text{O}^{18} 20 \text{ \%}$) est ralentie dans les 29 premiers jours d'altération.

Les résultats obtenus peuvent s'expliquer par la différence de nature entre les gels formés en présence et en absence de deutérium. En effet, la substitution de 20 \% de H_2O par D_2O produit moins de liaisons O–H dont la rupture produit des protons (H^+). Ces derniers sont responsables de l'échange ionique avec les cations Na^+ , Li^+ ...pour maintenir la neutralité électrique, les cations diffusent donc librement dans la solution. De plus, la réaction de polycondensation de silanes hydrolysés par D_2O^{18} s'effectue plus facilement que celles des silanes hydrolysés par H_2O (Zhiyi et al., 2001). Ce phénomène permet une reconstitution rapide du réseau ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$). On s'attend donc à ce que la morphologie du gel formé en présence de deutérium soit plus compacte et moins hydratée que celui formé en présence de H_2O pure.

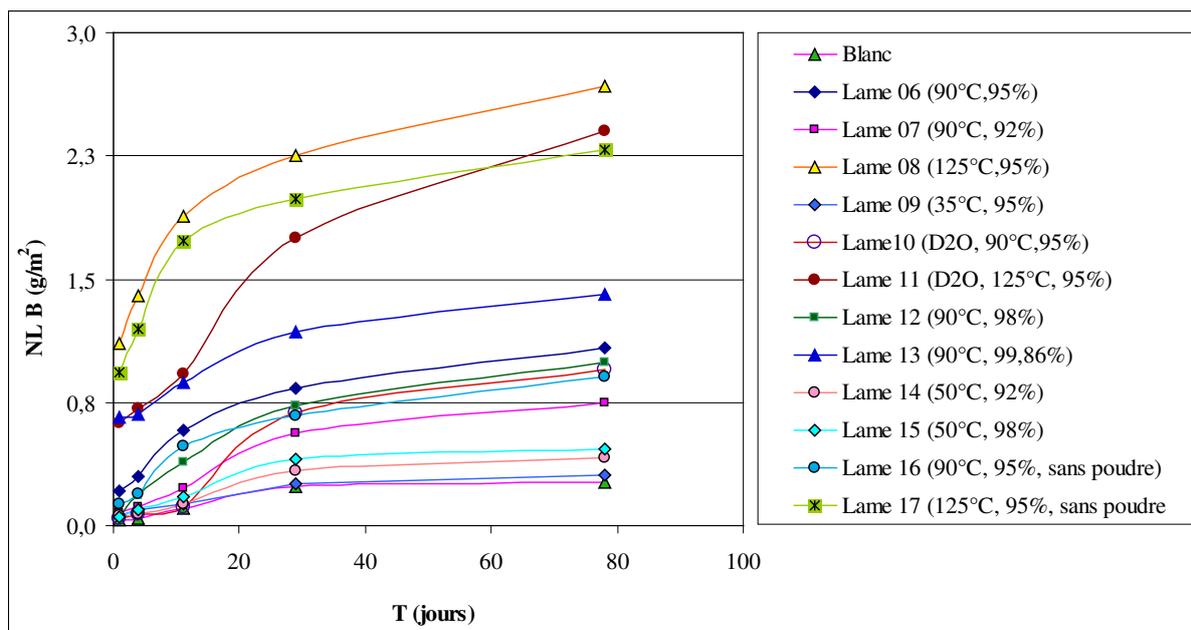


Figure 73: Evolution en fonction du temps des pertes de masse normalisées du bore pour l'ensemble des lames de verre SON68 hydratées sous diverses conditions, et puis lixiviées dans l'eau de COx pendant 78 jours à 50 °C.

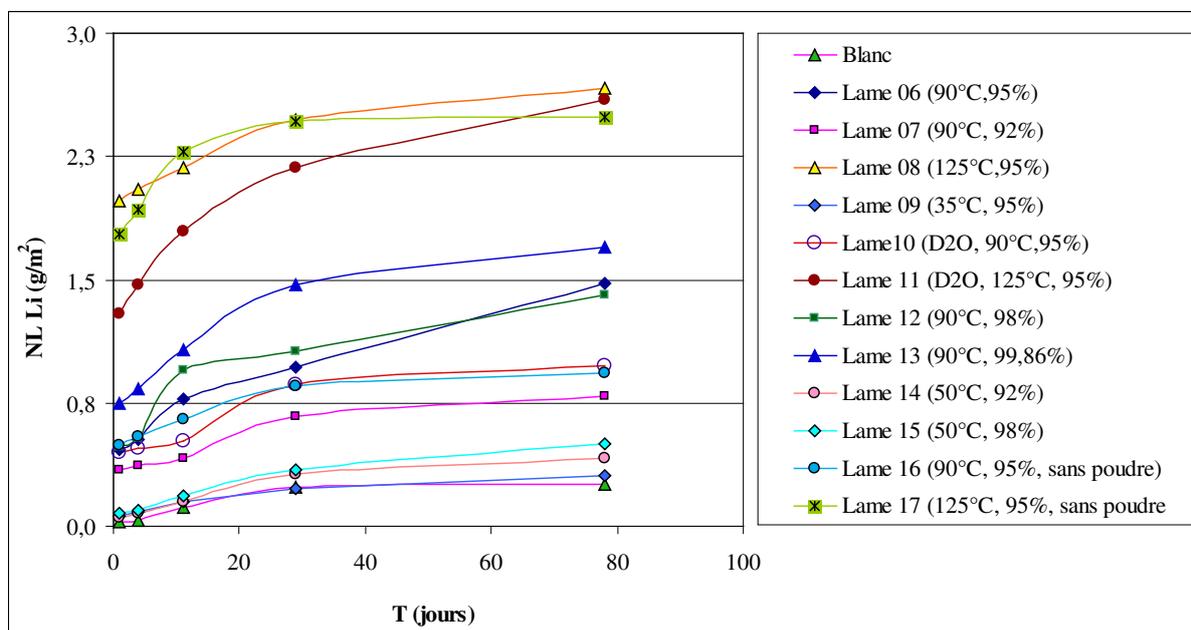


Figure 74: Evolution en fonction du temps des pertes de masse normalisées du Li pour l'ensemble des lames de verre SON68 hydratées sous diverses conditions, et puis lixiviées dans l'eau de COx pendant 78 jours à 50 °C.

Les pertes de masse normalisées de Cs sont plus élevées comparées au B et Li (Figure 75). Ce résultat peut être lié à une lixiviation partielle du bore et du Li durant les expériences

d'hydratation après condensation à la surface de la plaque de verre. Le relâchement rapide de cet élément dans la solution peut se traduire par la dissolution rapide des précipités de surface dans lesquels il est piégé sous forme de sel de Cs ou bien une désorption à partir des minéraux de surface. Cette hypothèse est confortée par l'évolution de *NL Cs* pour les lames 11 et 10 (hydratées en présence de deutérium). Contrairement au B et au Li, le Cs est rapidement relâché dans la solution. Les analyses TOF-SIMS de lames de verre altérées en réacteur batch montrent que le Cs est concentré dans les phyllosilicates précipités en surface des verres (voir Figure 44).

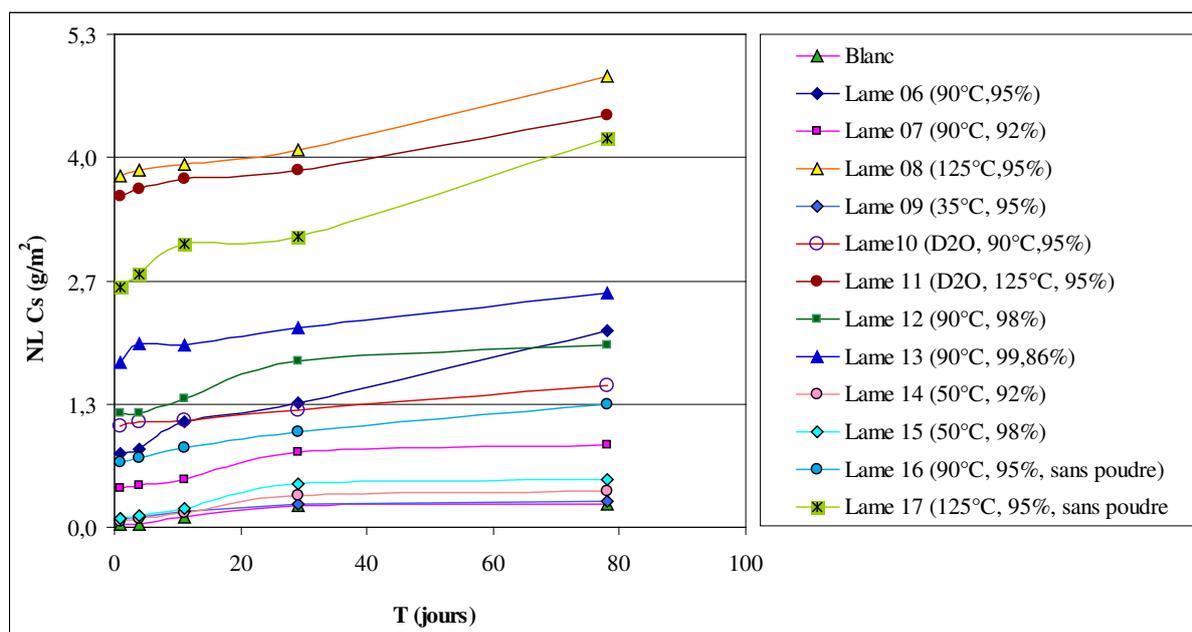


Figure 75: Evolution en fonction du temps des pertes de masse normalisées du Cs pour l'ensemble des lames de verre SON68 hydratées sous diverses conditions, et puis lixiviées dans l'eau de COx pendant 78 jours à 50 °C.

Le Mo se comporte de la même façon que le Cs, cet élément est rapidement relâché dans la solution d'altération (Figure 76). En bon accord avec les analyses TOF-SIMS et en microscopie, la dissolution rapide de la powellite peut être à l'origine de ce comportement. On peut aussi remarquer que les pertes de masse normalisées de Mo pour les lames hydratées à 125 °C (lames 8, 11 et 17) sont significativement supérieures à celles pour le reste des lames. On peut attribuer cela à la formation de quantités plus élevées de powellite à 125 °C.

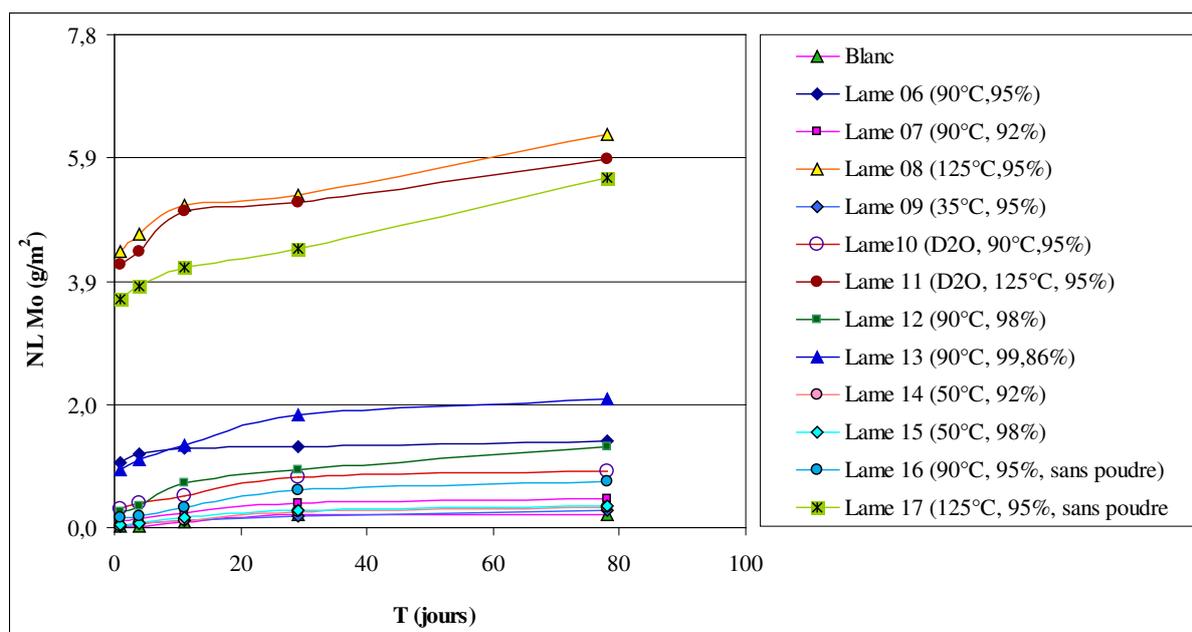


Figure 76: Evolution en fonction du temps des pertes de masse normalisées du Mo pour l'ensemble des lames de verre SON68 hydratées sous diverses conditions, et puis lixiviées dans l'eau de COx pendant 78 jours à 50 °C.

Le tableau 14 récapitule l'ensemble des expériences d'hydratation avec les épaisseurs d'hydratation (E_{hydr}) mesurées par la méthode FTIR à la fin de chaque expérience ainsi que les valeurs de NL ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) obtenues à partir du relâchement du bore après la remise en solution de lames de verre hydratées pendant 78 jours à 50 °C.

Les valeurs des épaisseurs de lixiviation (E_{lixiv}) sont mesurées en divisant les valeurs de $NL B$ par la densité du verre SON68 ($2,63 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Les rapports $E_{\text{lixiv}}/E_{\text{hydr}}$ montrent qu'apparemment seulement une fraction de la couche d'altération est lixiviée en solution. Or, les profils SIMS montrent que seulement une faible épaisseur de la couche d'altération contient encore du bore, le reste est supposé être lixivié pendant l'hydratation. Ainsi, nous avons estimé les épaisseurs du gel hydraté contenant encore du B à $1,3 \mu\text{m}$ pour la lame 11 (Figure 70, a) et $1 \mu\text{m}$ pour la lame 17 (Figure 71). Ces valeurs sont proches de celles obtenues par le relâchement du B dans les expériences de lixiviation qui sont de $0,91 \mu\text{m}$ pour la lame 11 et $0,87 \mu\text{m}$ pour la lame 17 (Tableau 14). Nous avons fait le même calcul avec Mo comme traceur de la corrosion et les résultats sont similaires à celles obtenues avec B.

Nom de l'échantillon	Conditions opératoires	Temps (j)	Epaisseur d'hydratation (μm)	NL B ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) (78 jours, 50°C)	Epaisseur Lixiviation (μm)	Rapport ($\text{Epaiss}_{\text{lixiv}}/\text{Epaiss}_{\text{hydr}}$)
Lame 6	T (90 °C)	832	2,12	1,08	0,41	0,2
	RH (95%)					
Lame 7	T (90 °C)	766	1,66	0,74	0,28	0,2
	RH (92%)					
Lame 8	T (125 °C)	766	2,57	2,67	1,02	0,4
	RH (95%)					
Lame 9	T (35 °C)	766	0,31	0,30	0,12	0,4
	RH (95%)					
10 (sans poudre de verre)	D ₂ O (90 °C)	766	2,05	0,95	0,36	0,2
	RH (95%)					
11 (sans poudre de verre)	D ₂ O (125 °C)	593	4,9	2,41	0,91	0,2
	RH (95%)					
Lame 12	T (90 °C)	653	2,42	1,00	0,38	0,2
	RH (98%)					
Lame 13	T (90 °C)	653	2,55	1,41	0,53	0,2
	RH (99,86%)					
Lame 14	T (50 °C)	490	0,41	0,42	0,16	0,4
	RH (92%)					
Lame 15	T (50 °C)	490	0,61	0,47	0,18	0,3
	RH (98%)					
16 (sans poudre de verre)	T (90 °C)	490	1,59	0,91	0,35	0,2
	RH (95%)					
17 (sans poudre de verre)	T (125 °C)	490	3,90	2,29	0,87	0,2
	RH (95%)					

Tableau 14: Récapitulatif des différentes expériences d'hydratation du verre SON68 avec : les épaisseurs d'hydratation mesurées par la méthode FTIR ; $NL B$ ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) obtenues après la remise en solution de lames de verre hydratées pendant 78 jours à 50 °C ; les épaisseurs de lixiviation ($\text{Epaiss}_{\text{lixiv}}$) ; les épaisseurs d'hydratation ($\text{Epaiss}_{\text{hydr}}$) et les rapports ($\text{Epaiss}_{\text{lixiv}}/\text{Epaiss}_{\text{hydr}}$).

III.5.2.3. Effet de la température d'hydratation sur l'altération du verre dans l'eau de CO_x à 50 °C

L'évolution des pertes de masse normalisées des éléments en fonction du temps et de la température pour une lame de verre SON68 hydratée à 95 % d'humidité relative, et puis lixiviée dans l'eau de CO_x pendant 78 jours, est illustrée dans la Figure 77. Comme il a été décrit précédemment, les lames préalablement hydratées à hautes températures relâchent plus d'éléments que celles hydratées à plus basses températures, ce qui est dû à une dissolution de la pellicule d'hydratation plus épaisse à haute température.

Le même effet est observé pour les lames hydratées à 92 et 98 % de HR (annexe 10).

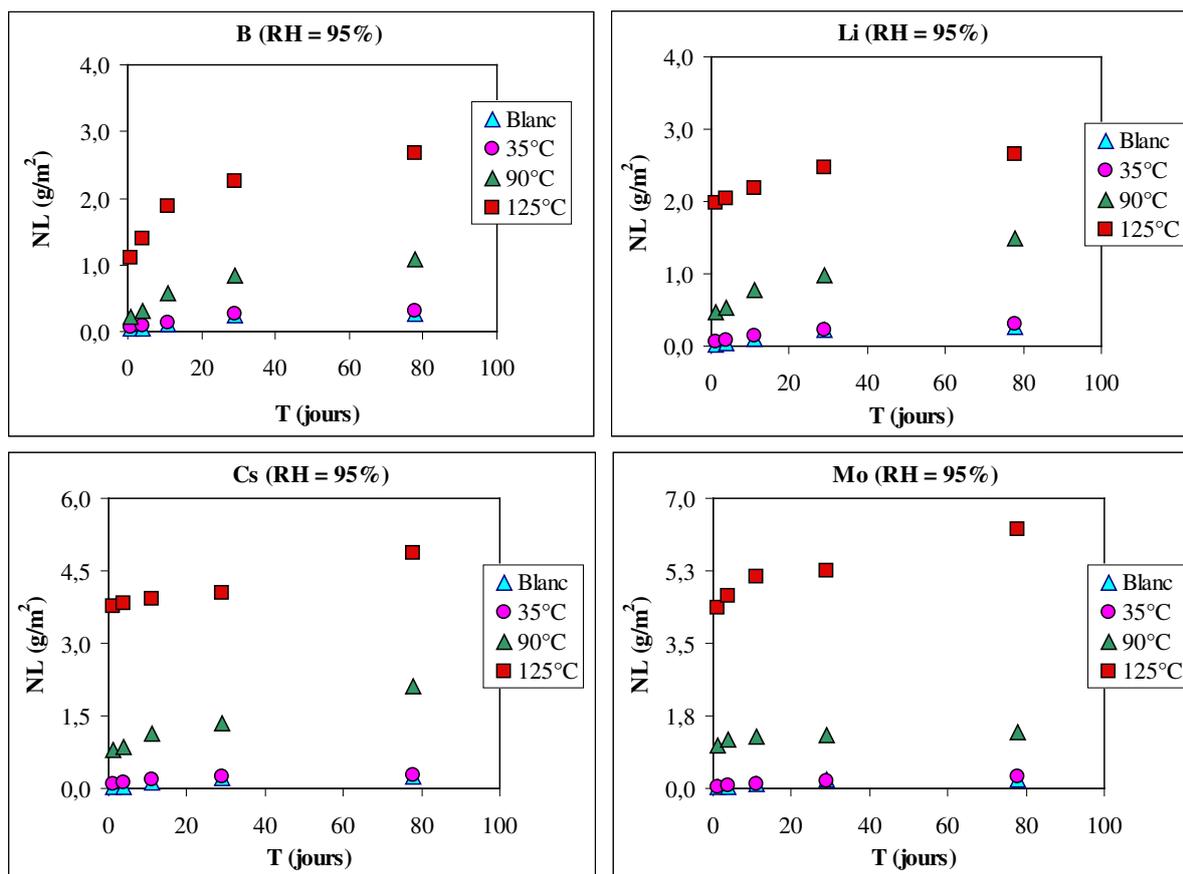


Figure 77: Evolution des pertes de masse normalisées des éléments en fonction du temps et de la température pour une lame de verre SON68 hydratée à 95 % d'humidité relative et puis lixiviée dans l'eau de CO_x pendant 78 jours à 50 °C.

III.5.2.4. Effet de l'humidité relative sur l'altération du verre dans l'eau de CO_x à 50 °C

La Figure 78 illustre l'évolution des pertes de masse normalisées des éléments en fonction du temps et de l'humidité relative pour une lame de verre SON68 hydratée à 90 °C, et puis lixiviée dans l'eau de CO_x pendant 78 jours. Comme dans le cas de la température, les pertes de masse normalisées augmentent avec l'augmentation de l'humidité relative et du temps d'hydratation aussi. On peut voir l'effet du temps d'hydratation dans la Figure 78, où les pertes de masse normalisées augmentent pour une lame hydratée à 95 % RH (lame 6) comparée à une lame hydratée à 98 % RH (lame 12). En effet, avant la mise en solution, la lame 6 a été hydratée pendant 652 jours alors que la lame 12 a été hydratée pendant 482 jours. L'effet de l'humidité relative est aussi observé pour la lame hydratée à 50 °C (voir annexe 11).

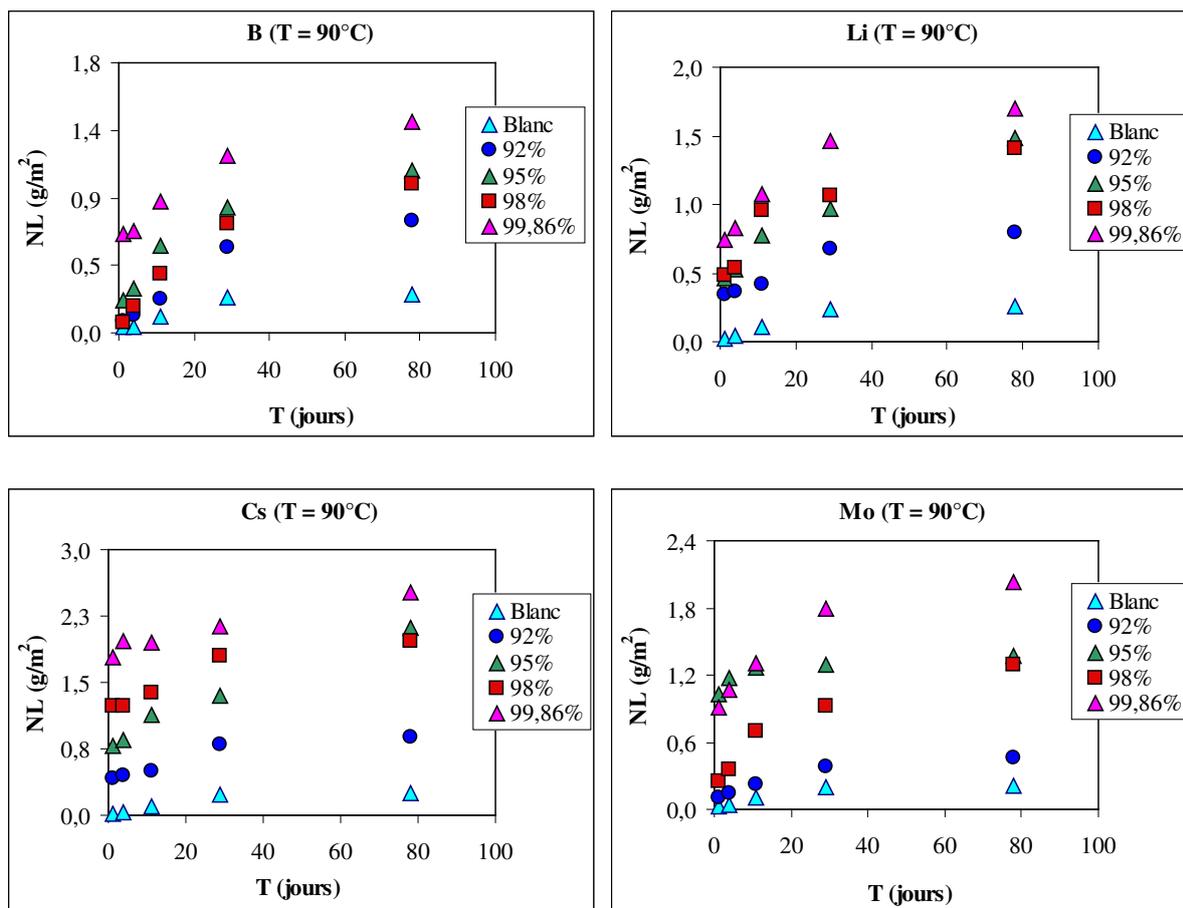


Figure 78: Evolution des pertes de masse normalisées des éléments en fonction du temps et de l'humidité relative pour une lame de verre SON68 hydratée à 90 °C et puis lixiviée dans l'eau de COx pendant 78 jours à 50 °C.

La Figure 79 montre les pertes de masse normalisées du B pour deux lames hydratées sous les mêmes conditions en présence et en absence de deutérium, et puis lixiviées dans l'eau de COx pendant 78 jours à 50 °C. Le relâchement du B en solution est ralenti pendant les premiers jours d'altération pour la lame préalablement hydratée en présence de deutérium, indiquant la différence de nature entre les gels formés dans les deux cas.

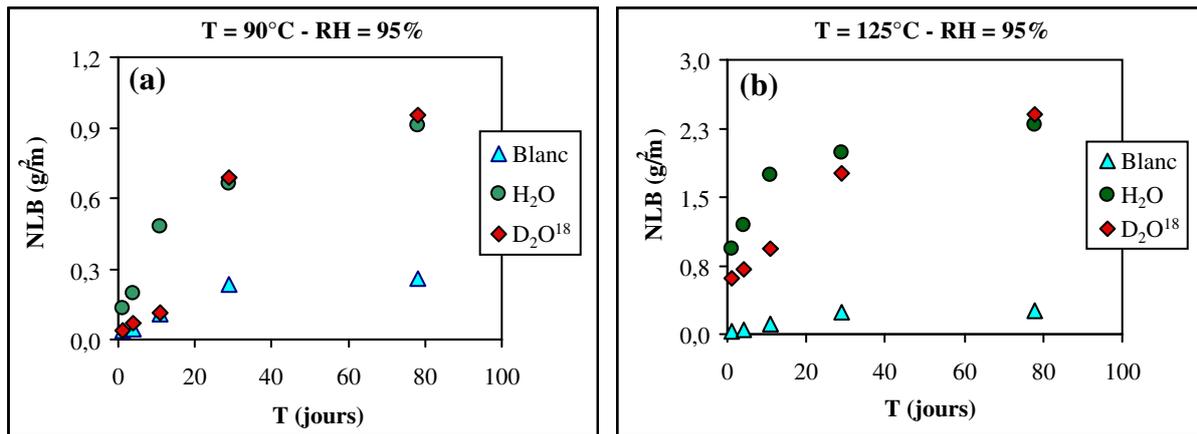


Figure 79: Evolution en fonction du temps des pertes de masse normalisées du bore pour un verre SON68 hydratée à 95 % RH sous 90 °C (a) et 125 °C (b) d'une part en phase vapeur d'eau et d'autre part en présence de D₂O¹⁸ (20 %), et puis lixiviée dans l'eau de CO_x pendant 78 jours à 50 °C.

III.6. Conclusion

Ce chapitre a eu pour objectif de comprendre les mécanismes et les cinétiques d'hydratation du verre SON68 à des températures allant de 35 à 125 °C et des valeurs d'humidité relative entre 92 et 99,9 %. La cinétique d'hydratation du verre a été suivie par la technique FTIR en suivant l'évolution du pic à 3595 cm⁻¹ attribué au mode de vibration de groupements silanols. Les spectres ont montré une augmentation de l'hydratation du verre avec le temps, ils ont ensuite été déconvolués pour distinguer l'eau libre du groupe silanol. Il a été démontré que l'hydratation du verre augmente avec la température, elle suit une loi d'Arrhenius et permet de calculer une énergie d'hydratation de l'ordre de 34,2 kJ.mol⁻¹. Cette valeur est inférieure à celle mesurée dans les expériences de lixiviation (72 ± 2 kJ.mol⁻¹) et permet de suggérer que l'hydratation du verre est compatible avec un processus de diffusion des molécules d'eau. L'hydratation du verre augmente également avec le pourcentage d'humidité relative responsable de l'augmentation du nombre de monocouches d'eau à la surface du verre. Les expériences montrent effectivement que la quantité d'eau retenue à la surface du verre augmente d'une façon linéaire entre 92 et 98 % HR et d'une façon remarquable à partir de 98 % RH. Le colmatage de la porosité du gel au cours du temps pourrait expliquer le ralentissement de la vitesse d'hydratation. Les épaisseurs des couches d'altération ont pu être suivies au cours du temps par la technique FTIR. Elles varient entre 0,3 μm à 35 °C à 5 μm à 125 °C et concordent avec les analyses par MEB et TOF-SIMS. Les analyses par MEB/EDX et spectroscopie Raman ont révélé la présence de calcite à la surface des lames hydratées à 35

et 50 °C. Pour la lame hydratée à 90 °C, la calcite, l'apatite et la powellite ont été identifiées. Ces mêmes phases en plus de la tobermorite ont été observées à 125 °C.

Le traçage isotopique par l'eau deutérée de l'hydratation du verre SON68 a permis de mesurer l'épaisseur de la couche d'altération à l'aide des analyses SIMS. En présence de D_2O^{18} (20 %) le verre s'hydrate à la même vitesse qu'en présence de H_2O . Ce phénomène confirme que l'hydratation du verre est contrôlée par la diffusion de l'eau au sein de sa matrice qui est très peu différente de celle de D_2O^{18} . Contrairement aux expériences de lixiviation du verre en réacteur batch, les phyllosilicates dans les expériences d'hydratation sont caractérisées par un rapport isotopique $^{18}O/^{16}O$ semblable à celui de la solution d'hydratation contenant D_2O^{18} (20 %). Le gel conserve une signature intermédiaire entre la solution d'hydratation et le verre sain. L'incorporation du traceur ^{18}O dans la pellicule d'altération a mis en évidence deux mécanismes responsables de l'altération du verre. La formation des phyllosilicates se produit par un processus de dissolution/précipitation à partir de la sur-saturation de la solution (bulk) tandis que le gel est formé par une succession de réactions d'hydrolyse/condensation très locale et loin de la solution globale (bulk). Les profils TOF-SIMS des éléments montrent que le B, Li et Na sont appauvris dans la totalité de la couche d'altération, ce qui laisse penser à une lixiviation partielle du verre après une condensation de la vapeur d'eau à la surface de plaques de verre. Le Mo se comporte de la même façon dans le gel tandis qu'une partie est retenue dans les phyllosilicates. Le Si, Al, Fe et Ca sont enrichis dans la couche d'altération. Le Zn et Ni présentent un enrichissement dans les phyllosilicates et un appauvrissement dans le gel, un comportement contraire est observé pour le Zr. Le profil d'hydrogène dans les phyllosilicates indique un dessèchement vers l'extérieur de la couche d'altération.

Les lames de verre préalablement hydratées à température et humidité relative élevées s'altèrent plus vite en solution. Cela indique tout simplement que certains éléments mobiles lors de l'hydratation ne sont plus liés au réseau vitreux et sont donc relâchés presque instantanément en solution (présence sous forme de sels ?). En revanche, après ce relâchement rapide les vitesses de relâchement des éléments semblent suivre les mêmes tendances, ce qui laisse supposer que c'est le verre sous-jacent qui contrôle l'altération à long terme.. Il a été aussi démontré que les lames hydratées en présence de D_2O^{18} (20 %) s'altèrent plus lentement après une remise en solution pendant les premiers jours de lixiviation par rapport aux lames hydratées en présence de H_2O sous les mêmes conditions. La différence entre les deux cas devient négligeable à partir de 60 jours d'altération. Ce phénomène est attribué à la différence

entre les réactions de polycondensation de silanes hydrolysés par H_2O et D_2O ¹⁸, qui s'effectuent plus facilement dans le deuxième cas. La morphologie du gel formé en présence de deutérium est donc plus compacte et moins hydratée que celui formé en présence de H_2O pure. Les pertes de masse normalisées de B et Li sont identiques, celles de Cs et Mo sont plus élevées comparées au B et Li et donc ces éléments sont mieux retenus que B et Li. Le Cs et Mo sont rapidement relâchés dans la solution d'altération indiquant une rapide altération des phases contenant ces deux éléments (phyllosilicates, powellite, gel).

Chapitre IV :
L'altération du verre SON68
dope en ^{29}Si en présence des
matériaux en champ proche

Chapitre IV : L'altération du verre SON68 dope en ^{29}Si en présence des matériaux en champ proche

IV.1. Introduction

Dans le concept de stockage des déchets radioactifs développé par l'Andra, le verre serait directement en contact avec l'acier des enveloppes métalliques et leurs produits de corrosion. La roche argileuse qui constitue la dernière barrière de stockage est séparée du verre par le conteneur. En cas de corrosion et rupture du conteneur il ne peut pas être exclu qu'il y a un contact direct entre le verre et l'argilite. Ces matériaux, aussi appelés matériaux en champ proche (MCP), pourraient interagir avec le verre et modifier ainsi la cinétique d'altération à long terme et les mécanismes associés.

En effet, la vitesse de dissolution du verre est directement liée à la chimie de la solution environnante notamment la concentration en silicium, mais aussi aux propriétés du gel formé (Ledieu et al., 2004). La présence des MCP tend à consommer le silicium relâché par le verre soit par sorption ou co-précipitation (Mayant et al., 2008). Par conséquent, le gel perd ces propriétés protectrices et l'altération du verre peut alors se poursuivre à une vitesse d'altération élevée (De Combarieu et al., 2011). Ces derniers constatent la formation de quantités importantes de silicates de fer à l'interface entre le fer et l'argile lors de l'altération du verre SON68 à 90 °C dans un système verre/fer/argile. Ce système a été également étudié à 50 °C par Burger et al. (2013), dont les résultats ont montré une augmentation de l'altération du verre en contact avec le fer et la précipitation de ferrosilicates qui consomment le silicium. La formation de produits de corrosion du fer et la libération de fer dans l'environnement peuvent aussi modifier les propriétés de transport du milieu telles que la perméabilité et la porosité, et avoir une incidence sur la migration des radionucléides.

Ce chapitre a pour objectif d'étudier l'influence des MCP sur les cinétiques d'altération du verre. Pour cela, on a eu recours à des tests de percolation dans des cellules bien adaptées. Des expériences similaires ont été déjà réalisées par Neeway (2011) mais les poudres utilisées se sont complètement dissoutes à cause de leur faible diamètre. Nous proposons donc d'utiliser des poudres avec des diamètres assez larges pour réaliser les expériences sur une longue durée. Trois systèmes ont été étudiés dans le présent travail: altération du verre en présence d'argile à 50 et 90 °C (V-A-50 °C) et (V-A-90 °C) ; altération du verre en présence

du fer et d'argile (V-F-A-90 °C). L'eau de COx en équilibre avec l'argilite a été utilisée comme solution de lixiviation. Le verre SON68 dopé en ^{29}Si a été utilisé pour tracer le Si dans les produits de corrosion et dans l'argilite. Le transport de la silice dans cette dernière est un paramètre important à étudier afin de mieux modéliser la dissolution du verre. Le verre est altéré sous forme de plaques et de poudre pour à la fois disposer d'une quantité suffisante de verre et mesurer les éléments libérés en solution (poudre de verre) et faciliter l'analyse des solides (monolithes de verre).

Dans un premier temps, une étude cinétique de l'altération du verre à court terme sera effectuée. Puis le solide sera analysé par diverses techniques (ICP-MS-HR et ablation laser, MEB/EDX et spectroscopie Raman) afin d'identifier les différentes phases. Enfin, il sera question de modéliser ces données.

IV.2. Méthode expérimentale

Les expériences ont été réalisées dans des cellules de percolation identiques en acier inoxydable. Chaque cellule mesure 21,2 mm de diamètre intérieure et 42 mm de longueur. Deux carottes d'argilite du Callovo-Oxfordien de 21 mm de diamètre ont été placées dans chaque cellule. Les carottes ont été usinées à partir de la carotte du COx initiale prélevée dans le laboratoire souterrain de recherche de Bure (Meuse/Haute-Marne) implanté à 490 m de profondeur. La composition minéralogique de la roche d'accueil est donnée dans Gaucher et al. (2009). Pour étudier le système (V-F-A-90 °C), le verre et le fer ont été pris en sandwich entre les deux carottes (Figure 80). Le système dans la cellule est organisé comme suit:

- Carotte d'argilite.
- 0,5g d'acier P235GH ($32 < \Phi < 125 \mu\text{m}$) dont la composition chimique est donnée dans le tableau 15.
- (2 plaques d'acier + 2 plaques de verre SON68 dopé en ^{29}Si) ($0,7\text{cm} \times 0,7\text{cm} \times 0,9\text{mm}$) polies à $3\mu\text{m}$.
- 1g de poudre de verre ($32 < \Phi < 100 \mu\text{m}$), $S_{\text{BET}} = 0,37 \pm 0,01 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.
- (2 plaques d'acier + 2 plaques de verre SON68 dopé en ^{29}Si) en position croisée par rapport aux précédentes.
- 0,5g d'acier P235GH ($32 < \Phi < 125 \mu\text{m}$).
- Carotte d'argilite.

La même configuration est utilisée pour le système (V-A) à 50 et 90 °C sans ajout de fer. La taille de poudre a été judicieusement choisie afin d'éviter sa dissolution complète, les lames ont été introduites pour faciliter les analyses des phases solides.

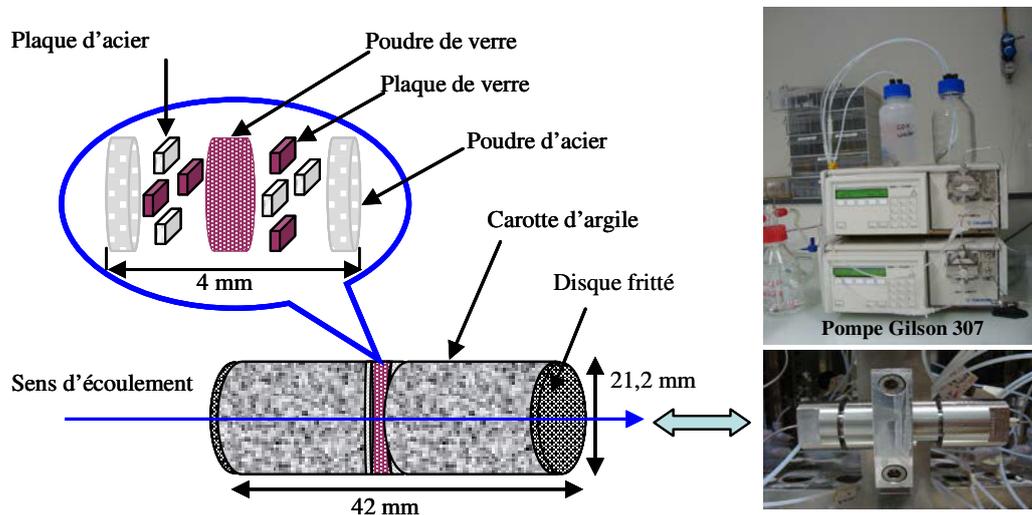


Figure 80: Représentation schématique de l'expérience de percolation pour étudier le système (V-F-A-90 °C). Pour le système (V-A) la même organisation est utilisée sans ajout de fer.

Le principe consiste à faire percoler une solution d'eau de CO_x (Tableau 6) à travers la cellule avec une pression de fonctionnement de 120 bars sous une atmosphère de CO₂ (1 % CO₂:99 % N₂). Une pompe Gilson 307 5SC HPLC a été utilisée pour maintenir une telle pression, induisant un débit d'écoulement entre 0,05 et 0,38 mL/jour ce qui correspond à un rapport Q/S (débit d'écoulement sur surface du verre) entre $1,35 \times 10^{-7}$ et 10^{-6} m.j⁻¹. La cellule a été placée à température ambiante jusqu'à sa saturation des pores d'argile et des espaces vides du réacteur avec l'eau avant d'être placée dans l'étuve à 50 ou 90 °C. Les solutions de sortie ont été récupérées dans des flacons en plastique de 2,5 mL de capacité et dotées d'une fermeture à septum. Le pH est immédiatement mesuré après chaque échantillonnage. Les flacons sont ensuite balayés par un flux d'azote afin d'éviter un changement de pH de solutions, puis fermés et stockés à 4 °C avant analyse afin d'éviter l'échange avec l'atmosphère. Les éléments analysés dans l'eau percolée sont : B, Li, Cs, Mo, Si Mg²⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺ (ICP-MS) ; SO₄²⁻ (Cl) et ²⁹Si/²⁸Si (ICP-MS-HR).

Element	% massique	Element	% massique
C	0,16	Ni	0,08
Mn	0,60-1,20	Mo	0,02
P	0,025	Nb	0,02
S	0,015	V	0,02
Si	0,35	Ti	0,03
Al	0,02	N	0,012
Cu	0,3	Ni+Cr+Cu+Mo	0,7
Cr	0,3		

Tableau 15: Composition en pourcentage massique de l'acier P235GH, envisagé pour la fabrication des surconteneurs.

Les expériences de percolation sont récapitulées dans le tableau 16. Les données de l'expérience à blanc (argile) sont extraites du travail de Neeway (2011). Dans ce dernier, les mêmes paramètres (pression, type d'argile, dimension de cellule) sont utilisés avec une eau synthétique différente (BRGM 25 °C). La composition chimique de cette eau en équilibre avec l'argilite du site est donnée par Gaucher et al. (2007) (Tableau 17). Elle diffère principalement de celle de CEA 90 °C par sa concentration en Si.

Remarque : Une première expérience de percolation (V-A-90 °C) s'est déroulée pendant un an. Elle a donné des résultats aberrants et inexploitable, ce qui a nécessité la mise en place d'une deuxième expérience dont les données sont présentées dans ce travail.

Test	T (°C)	SON68 dopé en ²⁹ Si	Acier P235GH	Temps de saturation à 25°C (jours)	Temps d'altération (jours)	Durée de l'expérience (jours)
V-A	50	1g poudre 4 plaques	–	27	576	603
V-A	90	1g poudre 4 plaques	–	40	526	566
V-F-A	90	1g poudre 4 plaques	0,5 + 0,5 g poudre 4 plaques	62	583	645

Tableau 16: Récapitulatif des expériences de percolation réalisées dans ce travail.

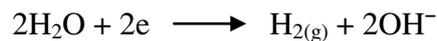
Nature	Concentration (mmol/L)	Nature	Concentration (mmol/L)
Na ⁺	45,6	Si ²⁺	0,2
K ⁺	1,03	Si	0,18
Ca ²⁺	7,36	Cl ⁻	41
Mg ²⁺	6,67	SO ₄ ²⁻	15,6

Tableau 17: Composition de référence à 25 °C des eaux porales du Callovo-Oxfordien. Le pH final est environ 7,11 (Gaucher et al., 2007).

IV.3. Résultats et discussions

IV.3.1. Evolution du pH

Les valeurs de pH des solutions de sortie (mesurés à 25 °C) pour les différentes cellules de percolation sont présentées dans la Figure 81. Pour l'expérience menée à 50 °C, le pH se stabilise vers une valeur proche de 7. Cette faible valeur est due à la faible dissolution du verre à 50 °C par rapport aux expériences menées à 90 °C, le pH reste donc proche de celui imposé par l'argilite (7,2 à 25 °C). A 90 °C, le pH est plus élevé ce qui peut être attribué à une dissolution du verre, plus élevée à 90 °C. On peut aussi constater que dans l'expérience (V-F-A-90 °C), le pH se stabilise autour de 8. Cette valeur est environ 0,5 unités plus élevée que dans l'expérience sans acier (V-A-90 °C). L'augmentation du pH dans le premier cas est due à la production d'hydrogène gazeux et les ions hydroxyde suite à la corrosion du fer. Dans des conditions anoxiques, la corrosion du fer se produit grâce à la réduction de l'eau :



L'équation globale de la corrosion du fer par l'eau peut donc s'écrire comme :



Le maintien du pH élevé jusqu'à 583 jours dans l'expérience (V-F-A-90 °C) montre que le fer n'est pas entièrement oxydé après cette période. Le pH est donc contrôlé par la dissolution du verre et la corrosion du fer mais aussi le pouvoir tampon de l'argilite.

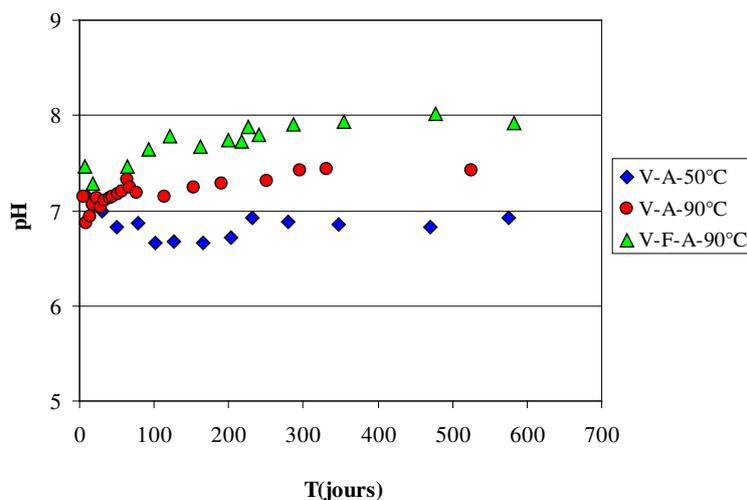


Figure 81: Evolution en fonction du temps de pH des solutions de sortie pour les différentes cellules de percolation (mesures effectuées à 25 °C).

IV.3.2. Evolution des concentrations des ions dans les lixiviats

La Figure 82 (a,b,c,d,e) regroupe respectivement les concentrations des ions alcalins et alcalino-terreux, Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} et K^+ , et les ions sulfates SO_4^{2-} pour les différentes cellules de percolation, les erreurs de mesure sont de l'ordre de 10 % pour tous les éléments. Les résultats numériques sont donnés en annexe 12.

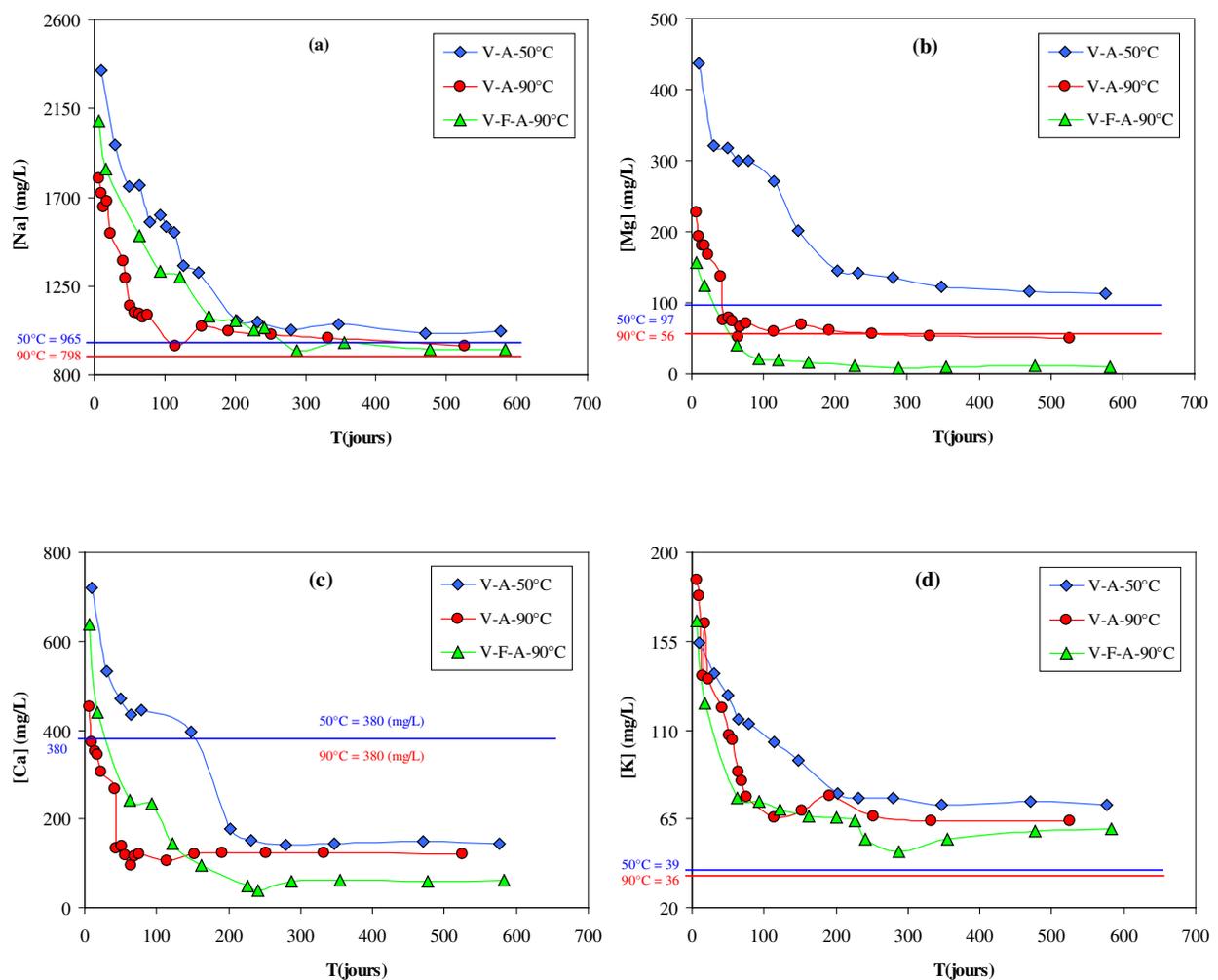
Au début de l'altération, les concentrations des ions dans les solutions de sorties sont très élevées comparées à leurs concentrations initiales dans l'eau de COx, cela est observé pour l'ensemble des expériences. Cette augmentation est due au relâchement des ions présents initialement dans la porosité de l'argile. Les concentrations ont ensuite tendance à se stabiliser à partir de 150 jours.

La concentration de Na se stabilise autour de sa valeur initiale dans l'eau de COx pour toutes les expériences. La même chose est observée pour le Mg dans les expériences (V-A-50 °C) et (V-A-90 °C). Cependant, dans l'expérience (V-F-A-90 °C) la concentration de Mg est de l'ordre de 10 mg/L, soit 5,5 fois inférieure à la concentration initiale dans l'eau de COx à 90 °C (55,9 mg/L). Cela peut être expliqué par la précipitation de cet élément avec le Si sous forme de silicates de magnésium. Cette phase a été déjà observée en réacteur batch, elle se forme à pH 8 pour une température de 90 °C (Debure, 2012; Godon et al., 2013). La sorption de Si sur les produits d'altération est souvent décrite comme responsable de la faible concentration de Si dans le lixiviat. Toutefois, le comportement de Mg permet aussi de suggérer qu'une partie de Si est précipitée sous forme de silicates de magnésium. En plus de cette phase, les analyses par spectroscopie Raman révèlent une possible précipitation de sulfates de magnésium. En revanche, nous n'avons pas identifié la dolomite qui pourrait précipiter une partie du Mg.

La concentration du calcium est inférieure à celle dans l'eau de COx pour les 3 expériences, elle est encore plus faible pour l'expérience (V-F-A-90 °C). La chute de la concentration du calcium pourrait être due à la formation de calcite fréquemment observée dans ce type d'expérience. La faible concentration de calcium en présence du fer peut aussi se traduire par la précipitation de (Fe,Ca) carbonate (Schlegel et al., 2010). Les auteurs étudient la corrosion du fer en présence d'argile à 90 °C. Ils constatent effectivement l'existence de la sidérite calciée (sidérite dopée en calcium, $(\text{Fe,Ca})\text{CO}_3$) pour laquelle un certain nombre d'atomes de Ca (20 % maximum) se substitue aux atomes de Fe. La formation de powellite pourrait

également expliquer la chute des concentrations de Mo qui accompagne la chute de celle du Ca. La figure 82 (d) montre que l'argile continue à relâcher le K, indiquant une dissolution de celle-ci. Les concentrations de cet élément, initialement absent du verre sain, semblent se stabiliser vers une valeur de 65 mg/L. Cette valeur est supérieure à celles dans l'eau de COx (36 et 39 mg/L à 90 et 50 °C, respectivement).

Les concentrations des ions sulfates se stabilisent autour des valeurs égales à celles dans l'eau de COx pour les expériences à 50 et 90 °C sans acier. Pour l'expérience (V-F-A-90 °C), la concentration de SO_4^{2-} est presque deux fois inférieure à celle de l'expérience sans acier à 90 °C. Il est difficile de supposer une réduction massive des sulfates malgré la formation de mackinawite et de pyrite, cependant la précipitation de sulfates de magnésium peut être à l'origine de la baisse de la concentration des ions sulfates.



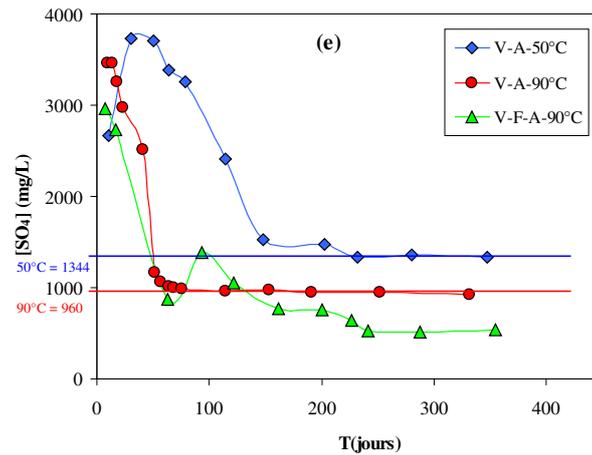


Figure 82: (a,b,c,d,e) : Evolution en fonction du temps des concentrations en (mg/L) de Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺ et SO₄²⁻ dans les lixiviats pour les différentes cellules de percolation. Les lignes horizontales présentent les concentrations de l'élément dans les solutions d'entrée (bleu 50 °C, rouge 90 °C).

IV.3.3. Evolution de la concentration de silicium et du rapport isotopique ²⁹Si/²⁸Si

L'évolution de la concentration de Si dans le lixiviat pour les différentes cellules de percolation est tracée en fonction du temps dans la Figure 83. Les concentrations en Si se stabilisent vers 13-20 mg/L pour les expériences menées à 90 °C et vers 7 mg/L pour l'expérience menée à 50 °C. Ces deux concentrations sont proches des concentrations issues des expériences de dissolution de l'argilite à ces deux températures (Suzuki-Muresan et al., 2011). Il semble donc que l'argilite contrôle les concentrations en Si en solution. On note cependant une baisse de la concentration en silicium en présence d'acier par rapport à l'expérience sans acier à 90 °C. Cet écart entre les concentrations en Si peut être distingué à partir de 100 jours d'altération.

La baisse de la concentration en silicium est due à : (1) la formation de silicates de fer, cette phase a été identifiée par MEB/EDX et spectroscopie Raman aux interfaces verre/fer et fer/argile cotés entrée et sortie de la solution d'altération. Ce résultat est corroboré par les études de Frugier et al. (2009) et De Combarieu et al. (2011) qui révèlent la précipitation de phases silicatées qui tendent à consommer le Si et augmenter la vitesse de dissolution du verre. (2) la sorption de Si sur les produits de corrosion tels que la magnétite et la sidérite (identifiées par MEB/EDX et spectroscopie Raman).

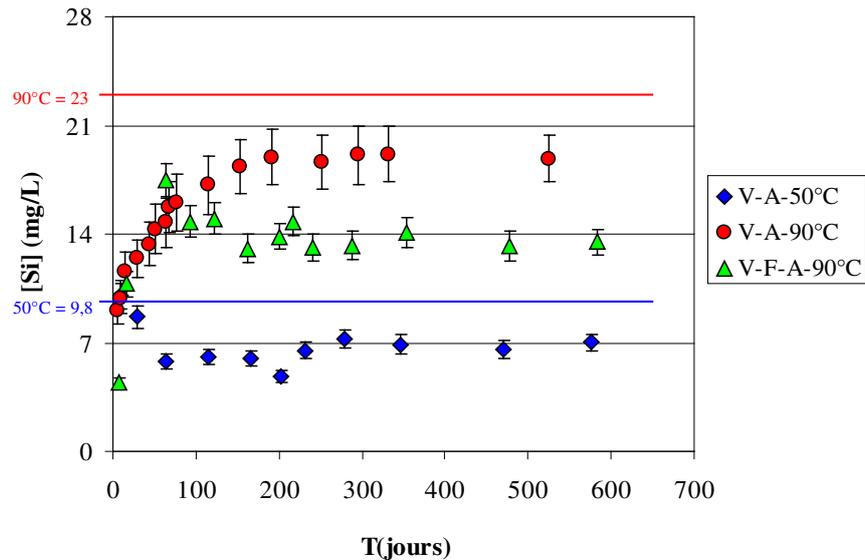


Figure 83: Evolution en fonction du temps de la concentration de silicium dans les solutions de sortie pour les différentes cellules de percolation. Les lignes horizontales présentent les concentrations de silicium dans les solutions d'entrée (bleu 50 °C, rouge 90 °C).

La Figure 84 illustre l'évolution du rapport isotopique $^{29}Si/^{28}Si$ dans les solutions de sortie en fonction du temps pour les différentes cellules de percolation, les erreurs de mesure sont inférieures à 2 %. Pour l'expérience (V-A-50 °C), le rapport $^{29}Si/^{28}Si$ reste constant tout au long de l'expérience au rapport isotopique naturel (0,0508). La même chose est observée pour les deux autres expériences à 90 °C jusqu'à 200 jours. Puis les rapports augmentent rapidement pour se stabiliser vers 0,096 pour l'expérience (V-A-90 °C) et 0,11 pour l'expérience (V-F-A-90 °C).

Le fait que le rapport $^{29}Si/^{28}Si$ ne change pas à 50 °C montre que tout le silicium relâché par le verre est retenu dans l'argile. La diffusion de silicium provenant du verre vers l'exutoire du réacteur prendra alors plus de 600 jours. Le silicium présent en phase aqueuse peut effectivement interagir avec l'argile par différentes manières : adsorption, piégeage interfoliaire (Endo et al., 1981), nucléation/croissance à partir de l'acide orthosilicique (H_4SiO_4) (Curlik et Forgac, 1996), transformation structurale de l'argile initiale (Jullien et al., 1997) et précipitation (Pozo et al., 2007). A noter également que la vitesse d'altération du verre SON68 à 50 °C et la vitesse de diffusion sont plus faibles qu'à 90 °C.

Pour les expériences à 90 °C, le rapport isotopique $^{29}Si/^{28}Si$ en sortie de cellule de percolation a commencé à augmenter après 200 jours d'altération contrairement à l'expérience à 50 °C

dans laquelle ce même rapport reste proche du rapport naturel durant toute la durée de l'expérience. En effet, la migration du Si, gouvernée par la diffusion, l'advection et la rétention est plus rapide à 90 °C qu'à 50 °C. L'augmentation du rapport $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ en présence d'acier pourrait s'expliquer par la réaction du fer, relâché par la corrosion de l'acier, avec l'argilite réduisant ainsi les échanges entre ^{29}Si relâché par le verre et l'argilite.

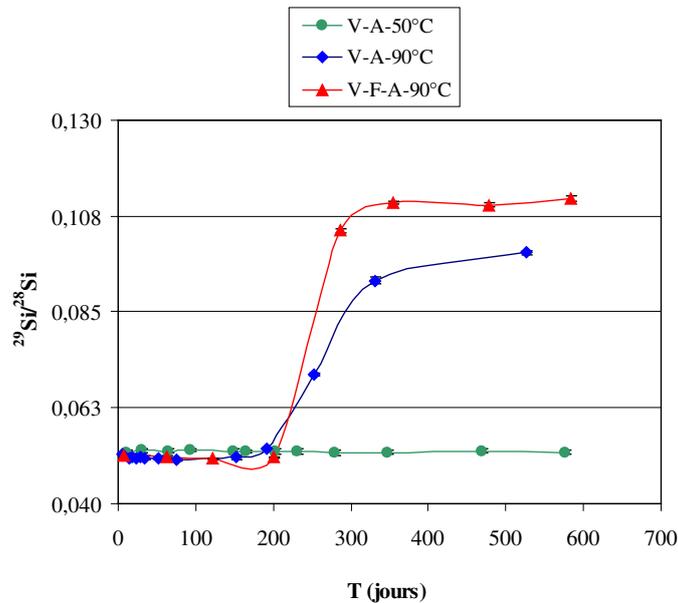


Figure 84: Evolution en fonction du temps du rapport isotopique $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ dans les solutions de sortie pour les différentes cellules de percolation.

IV.3.4. Evolution des concentrations des éléments traceurs de l'altération du verre

La Figure 85 (a-c) présente l'évolution de la concentration des éléments relâchés par le verre en fonction du temps pour les différentes cellules de percolation, les erreurs de mesure sont de l'ordre de 10 %. Les résultats numériques sont disponibles en annexe 13.

Le bore et le Li se comportent de la même façon. Dans les premiers jours d'altération, les concentrations de ces deux éléments augmentent rapidement pour atteindre des valeurs maximales après environ 20, 60 et 90 jours pour les expériences (V-A-90 °C), (V-F-A-90 °C) et (V-A-50 °C) respectivement. Les concentrations commencent ensuite à chuter pour se stabiliser vers 500 jours d'altération. L'allure des courbes de concentration du B et Li est similaire à celle observée dans l'expérience d'altération du verre en réacteur batch et sans argilite. Le Mo se comporte de la même façon pour l'expérience (V-A-50 °C). Il semble avoir le même comportement que le B et le Li pour l'expérience (V-F-A-90 °C) avec des concentrations moins élevées. Ce phénomène pourrait être expliqué par une sorption de Mo

sur les produits de corrosion de l'acier ou par la précipitation de powellite favorisée à pH élevé. Les analyses par MEB/EDX montrent qu'une quantité de Mo est retenue sur la magnétite et la sidérite (paragraphe IV.3.6.1). Le Cs montre une grande rétention sur l'argilite.

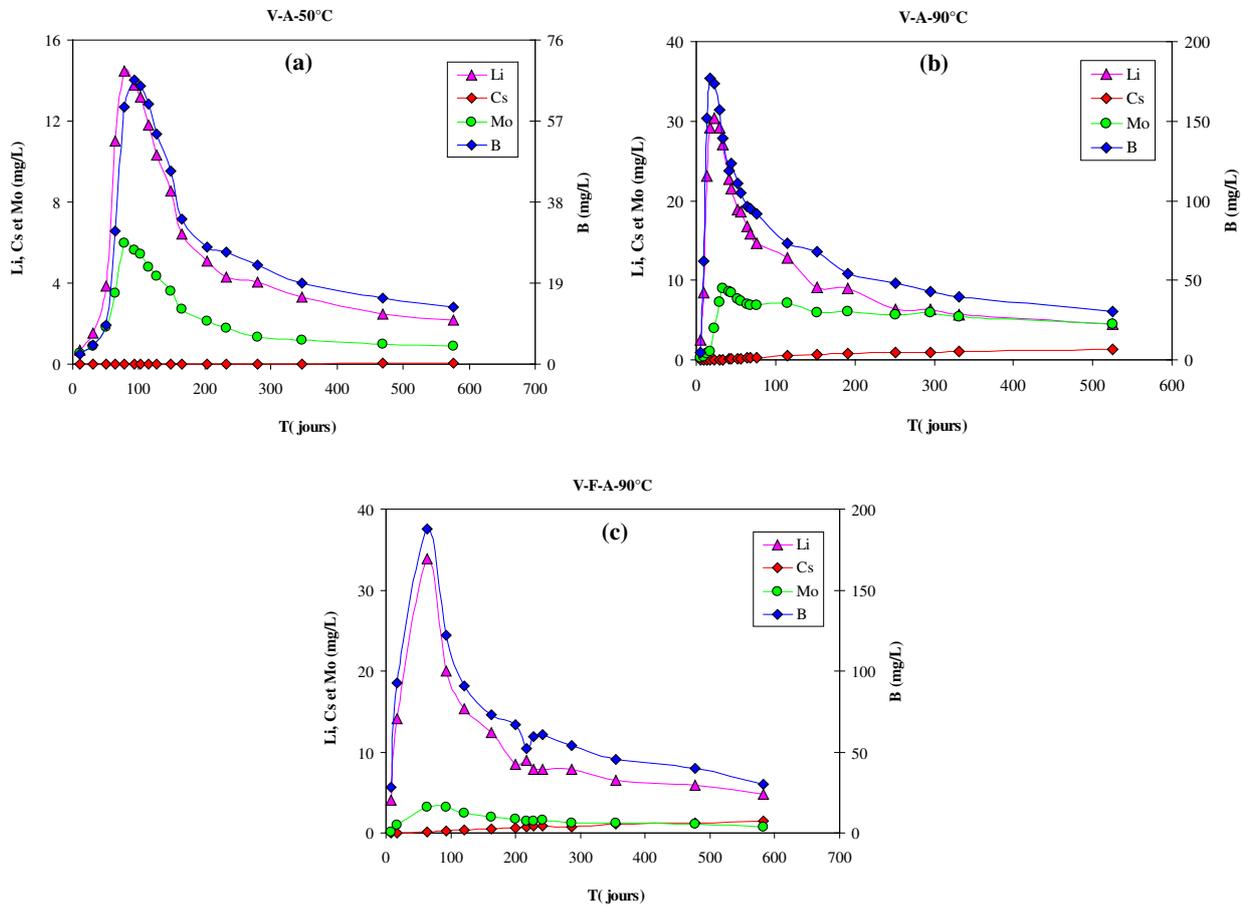


Figure 85: Evolution des concentrations des éléments dans les solutions de sortie en fonction du temps pour les différentes cellules de percolation.

IV.3.5. Evolution des vitesses de dissolution normalisées

Les vitesses de dissolution sont calculées à partir de l'équation 42 décrite dans le chapitre II. Le volume de la solution en contact avec le verre est supposé égale à 2 mL. Ce volume a été déjà choisi par Neeway (2011), il repose sur la porosité de l'argile de COx (17,2 %) (Jougnot et al., 2009), la porosité de la poudre de verre et celle de l'acier. Pour voir l'effet du volume de la solution sur la vitesse de dissolution du verre, la vitesse de relâchement du bore pour l'expérience (V-A-90 °C) a été tracée en fonction du temps en considérant 3 volumes différents (0,5 ; 2 et 4 mL) (Figure 86). Comme cela a été constaté dans le travail de Neeway (2011), la vitesse de dissolution varie légèrement dans les premiers instants d'altération et

d'une façon négligeable à long terme. Il faut noter que l'ensemble des données suggèrent un processus de diffusion contrôlant la dissolution du verre.

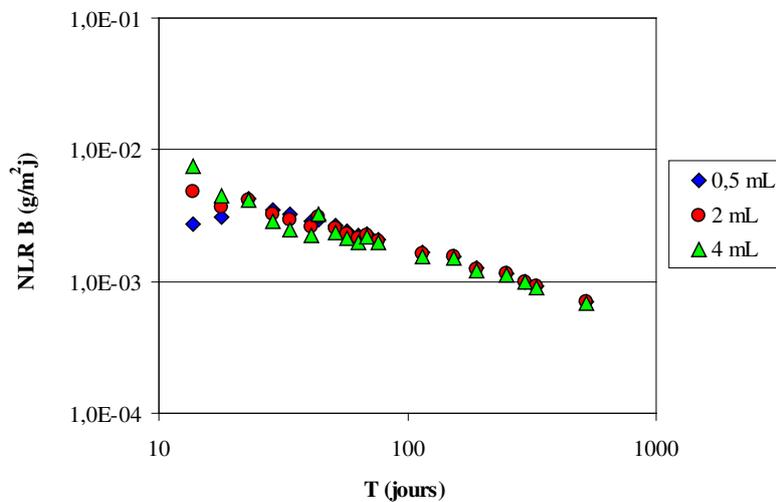


Figure 86: Evolution de la vitesse de relâchement du bore en fonction du temps et du volume de la solution altérante pour l'expérience (V-A-90 °C).

Les vitesses de relâchement des éléments traceurs de l'altération du verre pour les différentes cellules sont représentées dans la figure 87, l'incertitude globale est environ 17 %, les résultats numériques sont disponibles en annexe 13.

Les courbes des pertes de masse normalisées des éléments semblent suivre la même allure. On peut noter que les vitesses de relâchement du B et Li sont similaires dans tous les cas. Après 525 jours d'altération, la vitesse de dissolution du verre en présence de l'argilite à 90 °C est de l'ordre de $6,9 \times 10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ (Figure 87b). Cette valeur est proche de celle obtenue dans la cellule de percolation à 90 °C avec ajout de fer pour la même période (Figure 87c). Cette tendance a été déjà observée par Neeway (2011) qui a obtenu des vitesses de dissolution du verre en cellule de percolation à 90 °C de l'ordre de $9,2 \times 10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ après 380 jours d'altération du verre indépendamment de la taille des grains de verre. Le Mo montre des valeurs de relâchement faibles, ce qui a été déjà souligné dans les expériences réalisées en mode dynamique dans un réacteur batch avec des conditions de saturation en silice et sans argilite. A la différence de l'expérience (V-A-90 °C), la vitesse de relâchement du Mo dans l'expérience (V-F-A-90 °C) est significativement faible comparée à celles du B et Li (environ 1 ordre de grandeur). Cela peut être expliqué par la sorption de cet élément sur les produits de corrosion de l'acier (sidérite et magnétite), ou encore la précipitation de phase riche en Mo (molybdate de calcium ou de baryum) à cause du pH élevé d'environ 0,5 unités dans le

second cas (Figure 81). La vitesse de dissolution du verre à 50 °C est environ un ordre de grandeur inférieure à celle obtenue à 90 °C ($3.5 \times 10^{-5} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ après 576 jours). Les résultats numériques des valeurs de vitesses d'altération NLR ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) mesurées à partir de relâchement des éléments pour les différentes cellules de percolation sont donnés dans le tableau 18.

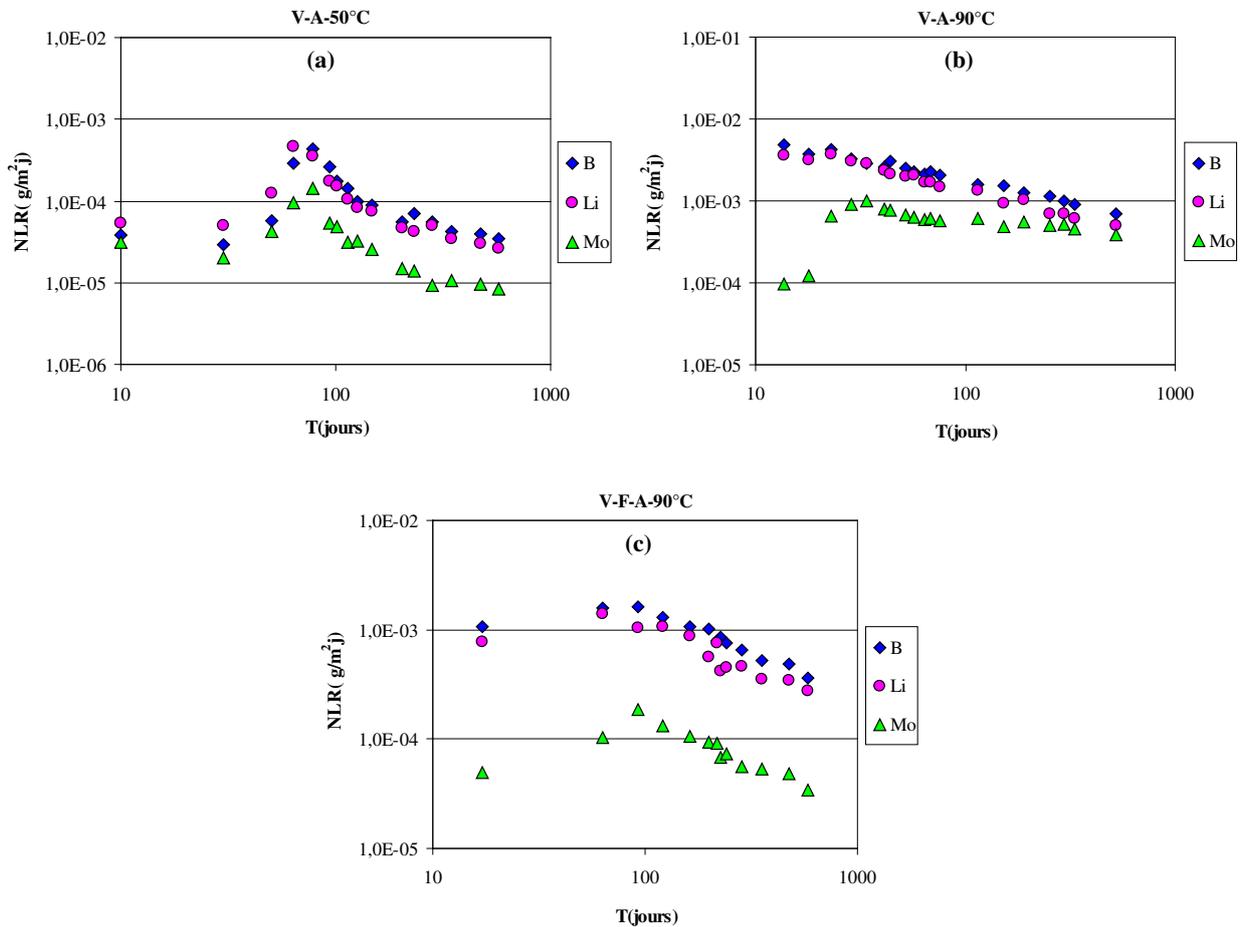


Figure 87: Evolution des vitesses de relâchement du B, Li et Mo par le verre NLR ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) en fonction du temps pour les différentes cellules de percolation.

Elements	NLR ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$)		
	V-A-50°C (576 jours)	V-A-90°C (525 jours)	V-F-A-90°C (583 jours)
B	3,47E-05	6,98E-04	3,60E-04
Li	2,68E-05	5,03E-04	2,76E-04
Cs	7,71E-07	1,30E-04	7,89E-05
Mo	8,46E-06	3,88E-04	3,38E-05

Tableau 18: Les vitesses de relâchement des éléments ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) pour les différentes cellules de percolation.

IV.3.5.1. Effet de la température et de l'acier sur l'altération du verre

La Figure 88 présente l'évolution de la vitesse de relâchement du bore en fonction du temps pour les différentes cellules de percolation. La présence d'acier n'a pas augmenté la dissolution du verre malgré la rétention d'une partie de silicium sur les produits de corrosion. Comme cela a déjà été observé par Neeway (2011), les interactions silicium/acier (ou produits de corrosion) pourraient être limitées à l'espace autour des interfaces fer/argile et ne pas empêcher l'atteinte de concentration en silice proche de la saturation dans la zone en contact avec le verre. Il a été constaté que la vitesse de relâchement des éléments à 50 °C est environ un ordre de grandeur inférieure à celles mesurées à 90 °C. Cette valeur est différente de celle obtenue lors de l'altération du verre en réacteur batch dans des conditions de saturation en silice et sans argilite, où la vitesse à 50 °C est environ 1,5 ordre de grandeur inférieure à celles mesurées à 90 °C. Cette différence est due à une vitesse plus élevée à 50 °C pour l'expérience de percolation par rapport à l'expérience en réacteur batch sans argilite (voir le paragraphe suivant).

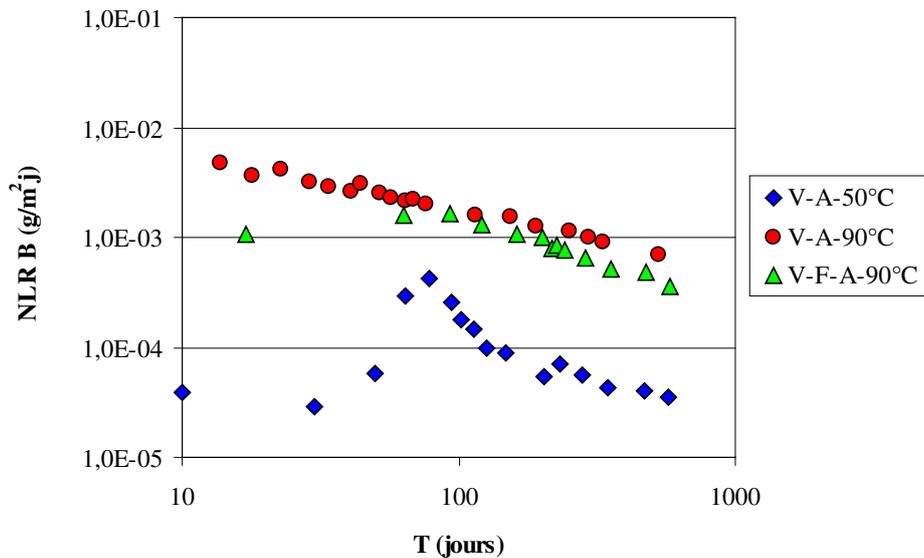


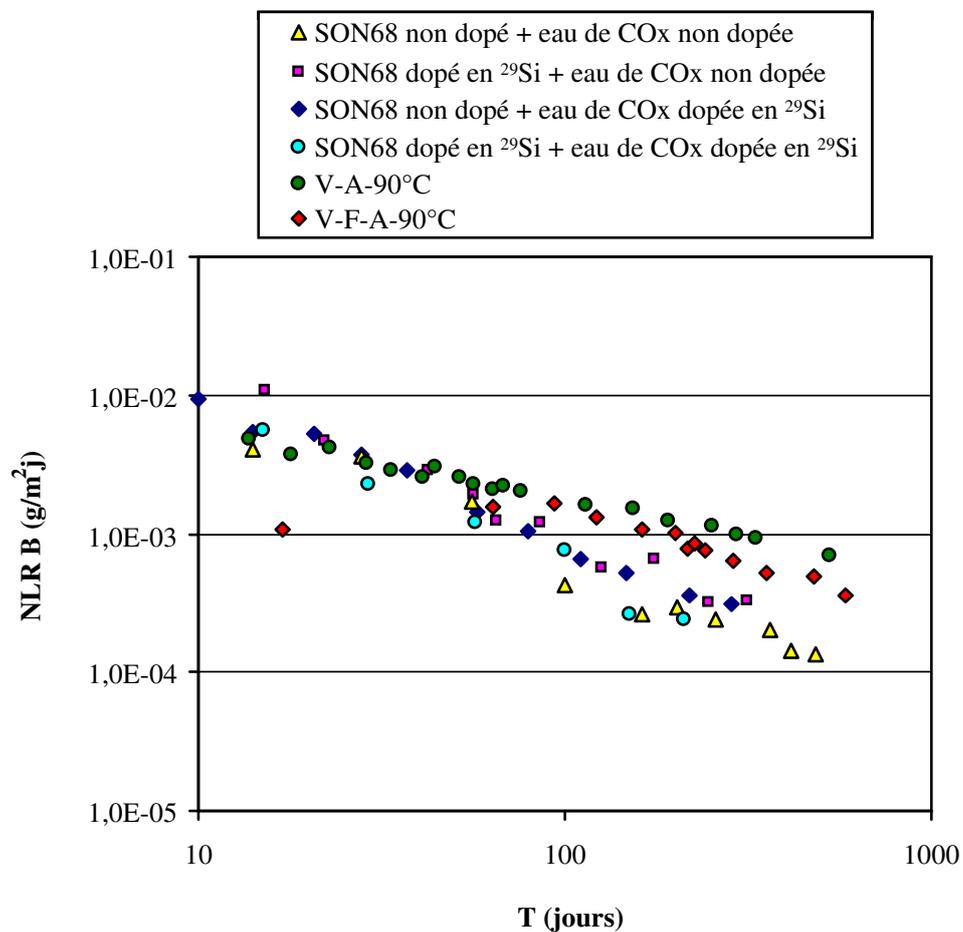
Figure 88 : Vitesses de relâchement du B, NLR ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$) en fonction du temps pour les différentes cellules de percolation.

IV.3.5.2. Comparaison avec les expériences réalisées en réacteur batch

La Figure 89 (a,b) permet de comparer les vitesses de relâchement du bore mesurées dans ces expériences à celles obtenues précédemment en réacteur batch dans des conditions de saturation en silice et en absence d'argile, respectivement à 90 et 50 °C.

Pour les expériences menées à 90 °C, la vitesse de dissolution du verre ne change pas pendant les deux premiers mois d'altération. Cela peut être dû à la dissolution rapide des particules finement broyées du verre. A partir de 60 jours et contrairement à ce qui a été trouvé par Neeway (2011), on commence à distinguer l'écart entre les expériences de lixiviation et celles de percolation. La vitesse de dissolution du verre en réacteur batch est inférieure à celle mesurée dans les cellules de percolation. La présence d'argilite pourrait expliquer cette différence due à une adsorption de Si relâché par le verre sur celle-ci.

Pour les expériences menées à 50 °C, on observe la même chose avec des vitesses qui ne changent pas dans les 50 premiers jours et puis une augmentation significative de vitesse de dissolution pour l'expérience de percolation. Cette augmentation est due à : (1) la concentration de Si qui reste élevée en réacteur batch à 50 °C et qui ne précipite pas beaucoup ($Si_{min} = 35$ mg/L) comparée à celles mesurées 90 °C ($Si_{min} = 30$ mg/L) (Figure 28), et (2) la faible concentration de Si dans l'eau de COx pour l'expérience V-A-50 °C (9,8 mg/L) en comparaison avec l'expérience V-A-90 °C (23.5 mg/L). A la sortie des cellules, la concentration de Si est environ 7 mg/L à 50 °C et entre 13 et 20 mg/L à 90 °C (Figure 83).



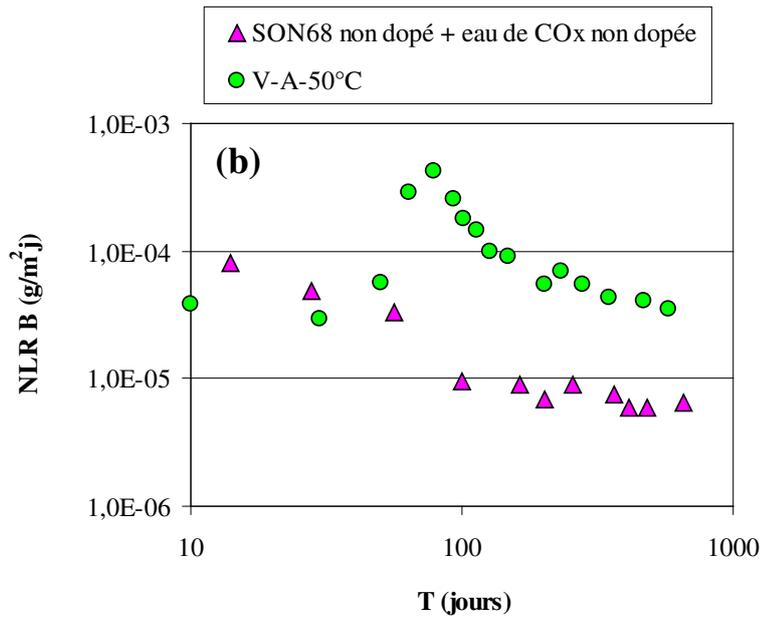


Figure 89 : Vitesses de relâchement du bore ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$) en fonction du temps mesurées dans : (a) les expériences de percolation (V-A-90 °C et V-F-A-90 °C) comparées aux expériences de lixiviation du verre en réacteur batch à 90 °C, (b) mesurée dans l'expérience de percolation (V-A-50 °C) comparée à celle obtenue en réacteur batch à 50 °C.

IV.3.6. Démantèlement de cellules de percolation

A la fin de chaque expérience, les cellules de percolation ont été retirées des étuves, puis laissées refroidir pendant 24 heures à température ambiante tout en maintenant leurs extrémités fermées. Une pastilleuse (Figure 90a) a été utilisée pour extraire les carottes. Un exemple du système (V-F-A-90 °C) est montré dans la Figure 90c.

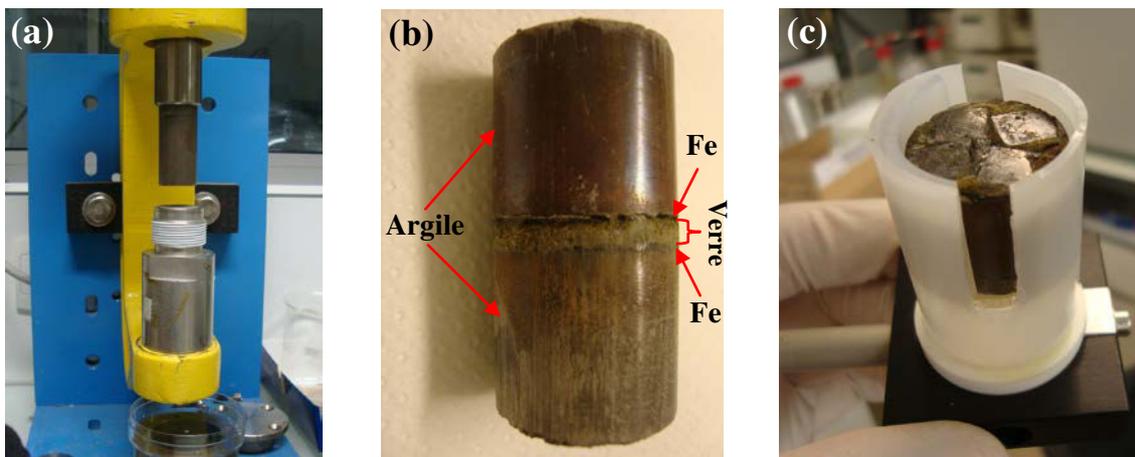


Figure 90: Schéma du protocole de démantèlement de la cellule de percolation (V-F-A-90 °C) après 583 jours d'altération montrant : (a) une pastilleuse, (b) les deux carottes et le centre, et (c) le centre verre/acier.

La poudre d'acier est retrouvée quasiment intacte des deux cotés (entrée + sortie) et celle du verre légèrement cimentée. Des échantillons ont été récupérés et conservés dans des flacons qui ont été purgés avec de l'argon pour limiter au maximum leur oxydation. Ils ont ensuite été analysés par MEB/EDX et spectroscopie Raman. Le reste des échantillons a été stocké en boîte à gants sous une atmosphère inerte.

IV.3.6.1. Analyse de différentes interfaces par MEB/EDX et spectroscopie Raman

Des analyses par MEB/EDX et spectroscopie Raman ont été effectuées aux différentes interfaces pour l'expérience (V-F-A-90 °C) après 583 jours d'altération. Elles montrent l'existence d'un grand nombre de produits de corrosion d'acier et du verre. La corrosion d'acier, soit sous forme de lames ou de poudre, conduit principalement à la formation de la magnétite (Fe_3O_4), de la sidérite (FeCO_3) et de sulfures de fer. La présence d'acier à proximité du verre a un grand impact sur la morphologie et la structure des produits d'altération du verre. La Figure 91 montre une image MEB/EDX obtenue à la surface d'une lame de verre en contact avec l'acier coté entrée de la solution d'altération. Le spectre Raman correspondant permet de distinguer facilement la sidérite. Cette phase a été identifiée aux interfaces verre/fer et fer/argile des deux cotés (entrée + sortie).

Le spectre Raman de la sidérite est caractérisé par une bande intense vers 1091 cm^{-1} attribuée au mode d'élongation symétrique ν_1 de groupes carbonates. Le mode de vibration interne ν_4 - CO_3^{2-} des ions carbonates est situé à 723 cm^{-1} . Les modes de réseau de la sidérite FeCO_3 sont situés à 169 et 294 cm^{-1} (Sharma et al., 2011). Le spectre EDX correspondant montre l'incorporation de calcium dans la sidérite. Cette tendance a été déjà observée par Schlegel et al. (2010) lors de la corrosion du fer en présence d'argile à 90 °C . Des carbonates de fer de type (Ca, Mg) FeCO_3 ont été également identifiés par El Mendili et al. (2014,a) sur la surface de l'acier en contact avec de l'argile à 30 °C sous CO_2 . L'incorporation de calcium dans la sidérite corrobore les analyses en solution, où la concentration du calcium est plus faible pour l'expérience en présence d'acier. Quelques études mettent en évidence la formation d'un autre type de carbonates de fer de formule $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ aussi nommé chukanovite. Ce minéral a pu être observé lors de l'altération du fer en milieu anoxique et pour un pH neutre ou légèrement alcalin (Saheb, 2009 ; El Mendili et al., 2014,b). Malgré des conditions favorables, la chukanovite n'a pas pu être observée dans ce travail. Cela peut s'expliquer par : (1) la grande solubilité de la chukanovite par rapport à la sidérite (Azoulay et al., 2012), ou (2) la forte concentration en carbonate qui favorise la formation de la sidérite plutôt que la

chukanovite (Saheb, 2009). Dans un milieu aqueux riche en CO_3^{2-} , la chukanovite peut effectivement être considérée comme un intermédiaire réactionnel conduisant à la formation de la sidérite selon le mécanisme (Lee et Wilkin, 2010 ; Schlegel et al., 2010) :

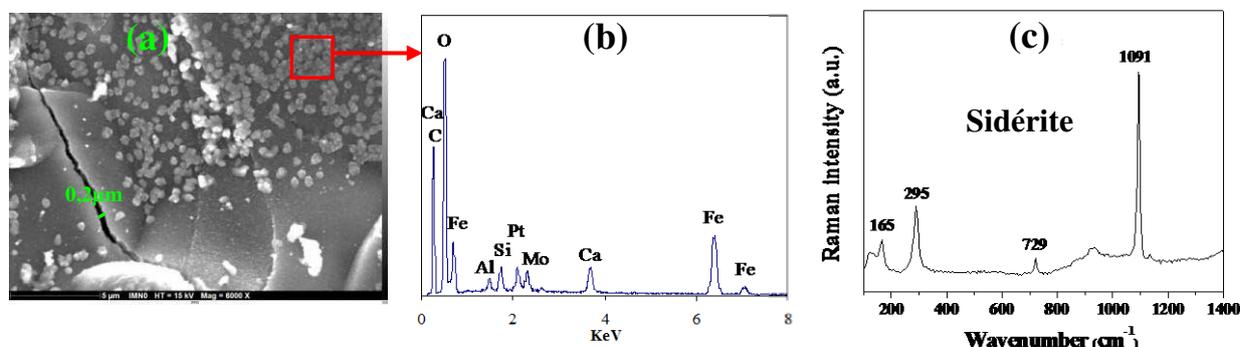
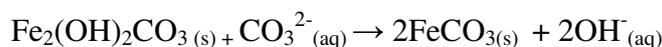


Figure 91: Image MEB de la surface d'une lame de verre en contact avec l'acier coté entrée de la solution d'altération pour l'expérience (V-F-A-90 °C) après 583 jours (a). Le spectre EDX correspondant (b) et le spectre Raman (c) indiquent la précipitation de la sidérite FeCO_3 .

En plus de la sidérite, un autre type de produit de corrosion de l'acier a été identifié aux interfaces verre/fer et fer/argile des deux cotés (entrée + sortie). Il s'agit de la magnétite qui forme une couche à la surface du métal. La magnétite peut aussi former une couche à la surface du verre en contact avec le métal comme le montre la Figure 92, où un grain de verre en contact avec la poudre d'acier coté sortie de la solution se trouve recouvert par une couche de magnétite. Le spectre Raman montre la présence des modes de vibration caractéristiques de la powellite (a) et de la magnétite (b). Le spectre Raman de la magnétite est caractérisé par les modes de vibration A_{1g} à 668 cm^{-1} , E_g à 306 cm^{-1} , et T_{2g} à 193 cm^{-1} . L'absence du mode vers 1375 cm^{-1} , qui correspond au mode magnon présent dans la phase maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, montre bien que les réactions se déroulent dans des conditions anaérobies.

Beaucoup d'expériences menées en laboratoire sur l'altération du fer en présence de l'argile à 90 °C montrent la formation de la magnétite (Martin et al., 2008 ; De Combarieu et al., 2011). El Mendili et al. (2014,a) montrent également la formation de cette phase sur la surface de l'acier en contact avec de l'argile à 30 °C sous CO_2 . La présence de la magnétite peut avoir une incidence sur la cinétique d'altération du verre nucléaire à long terme. En effet, tout comme la sidérite, la magnétite a une capacité de sorber du silicium sur les sites de surface (Philippini et al., 2005, Mayant et al., 2008). Ce phénomène conduit à déstabiliser le gel déjà fragile et retarder la saturation en silicium. Les études menées par Rebiscoul et al. (rapport interne CEA) montrent que la sorption du Si sur la magnétite est partiellement réversible et

que seul un tiers du Si sorbé sur la magnétite a pu être désorbé après une remise de produits d'altération dans l'eau pure. Les auteurs montrent toutefois que les conséquences de la sorption du Si sur l'altération du verre sont limitées, seuls les grains du verre en contact avec la magnétite sont affectés. Ce phénomène ne doit pas augmenter de façon remarquable la dissolution globale du verre. Mayant et al. (2008) montrent une désorption d'environ 50 % en batch et jusqu'à 80 % en réacteur de percolation. La précipitation de la magnétite peut en outre avoir un effet bénéfique sur le comportement du fer. Effectivement, la grande stabilité thermodynamique de la magnétite et son adhésion à la surface du métal forment une couche protectrice sur ce dernier (Dillmann et al., 2004 ; El Mendili et al., 2013b).

La powellite a été fréquemment observée à l'interface verre/fer des deux cotés de la cellule et de façon peu fréquente à l'intérieur de la poudre du verre (loin de l'acier). On peut aussi noter que le Mo est présent en petite quantité dans la sidérite et la magnétite comme le montre les spectres EDX de ces deux phases (Figures 91b et 92b). Cela explique la faible vitesse de relâchement du Mo (environ 1 ordre de grandeur) par rapport au B et Li dans l'expérience (V-F-A-90 °C), ce qui n'est pas le cas pour l'expérience (V-A-90 °C). Ce résultat est corroboré par l'étude de Rebiscoul et al. (rapport interne CEA) qui révèlent que le Mo tout comme le Si, B, Ca et Mg sont retenus dans la magnétite.

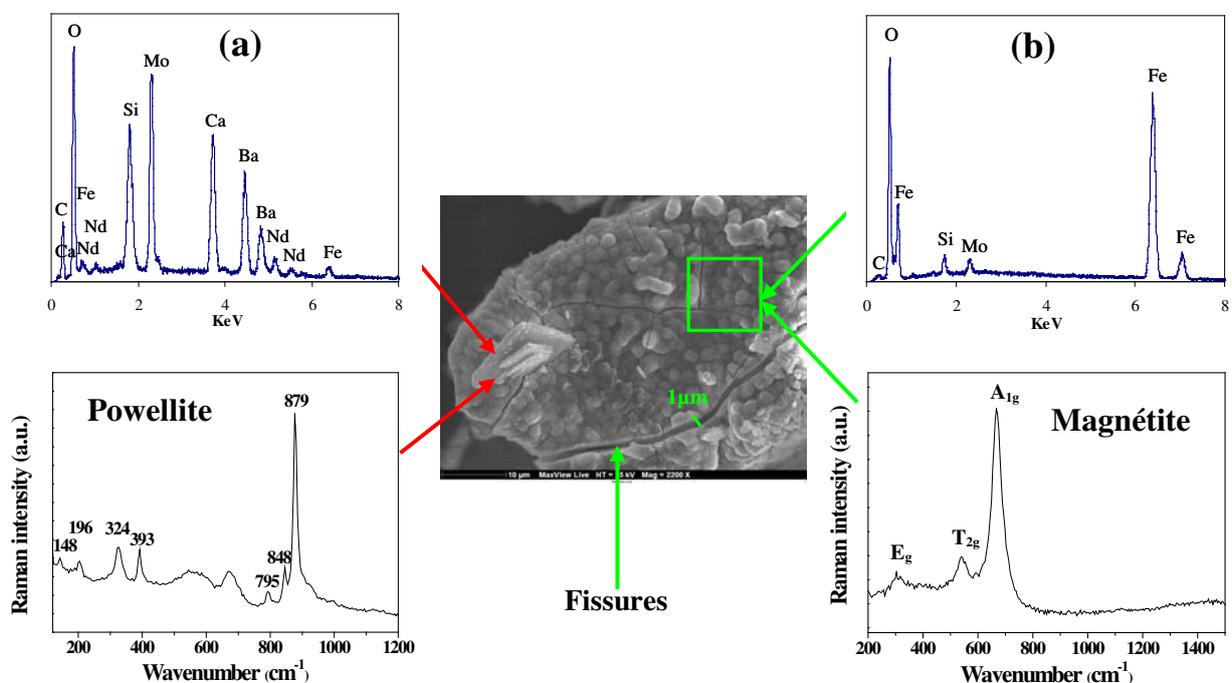


Figure 92: Image MEB/EDX et spectres Raman d'un grain de verre en contact avec la poudre d'acier coté sortie de la solution d'altération pour l'expérience (V-F-A-90 °C) après 583 jours, montrant la précipitation de la powellite (a) et la magnétite (b).

L'altération du verre en présence du fer donne aussi lieu à la formation de phases silicatées. Les observations MEB/EDX et les résultats Raman montrent la précipitation de ferrosilicates à l'interface verre/fer (Figure 93). Cette phase consommatrice du silicium peut augmenter l'affinité de dissolution du verre et contrôler ainsi sa vitesse résiduelle. Elle a été observée lors de l'altération du verre en présence du fer à 90 °C (Frugier et al., 2007 ; De Combarieu et al., 2011), mais aussi à 50 °C (Rebiscoul et al., rapport interne CEA; Burger et al., 2013). La précipitation de ferrosilicates coïncide souvent avec une forte altération du verre fournissant la silice qui pourrait également provenir tout simplement de l'eau du site. Par conséquent, le gel d'altération à proximité de ces phases est toujours plus développé qu'en leur absence. Le spectre EDX correspondant indique, en plus du Fe, O et Si, la présence de Na et Al. La formation des ferrosilicates conduit à une augmentation de la vitesse d'altération du verre (Michelin, 2011).

Une autre phase silicatée a été identifiée à l'interface verre/fer, il s'agit de la silice amorphe. La précipitation de cette dernière a été envisagée par Inagaki et al. (1996) pour expliquer la baisse de la teneur en silicium dans le lixiviat lors de l'altération du verre nucléaire en présence de produits de corrosion du fer. La silice amorphe peut également précipiter à la surface de l'argile soit sous forme de nodules sphériques ou sous forme de revêtements sur la surface de l'argile (Pozo et al., 2007). Ces derniers calculent une masse de 4 mg de silice retenue par un gramme d'argile FoCa7. La baisse de la concentration en silicium pour l'expérience (V-F-A-90 °C) observée dans la Figure 83 peut donc être attribuée à 3 phénomènes majeurs : (1) la formation de silicate de fer ; (2) la sorption de Si sur les produits de corrosion tels que la magnétite et la sidérite ; et (3) la précipitation de la silice pure à l'interface verre/fer.

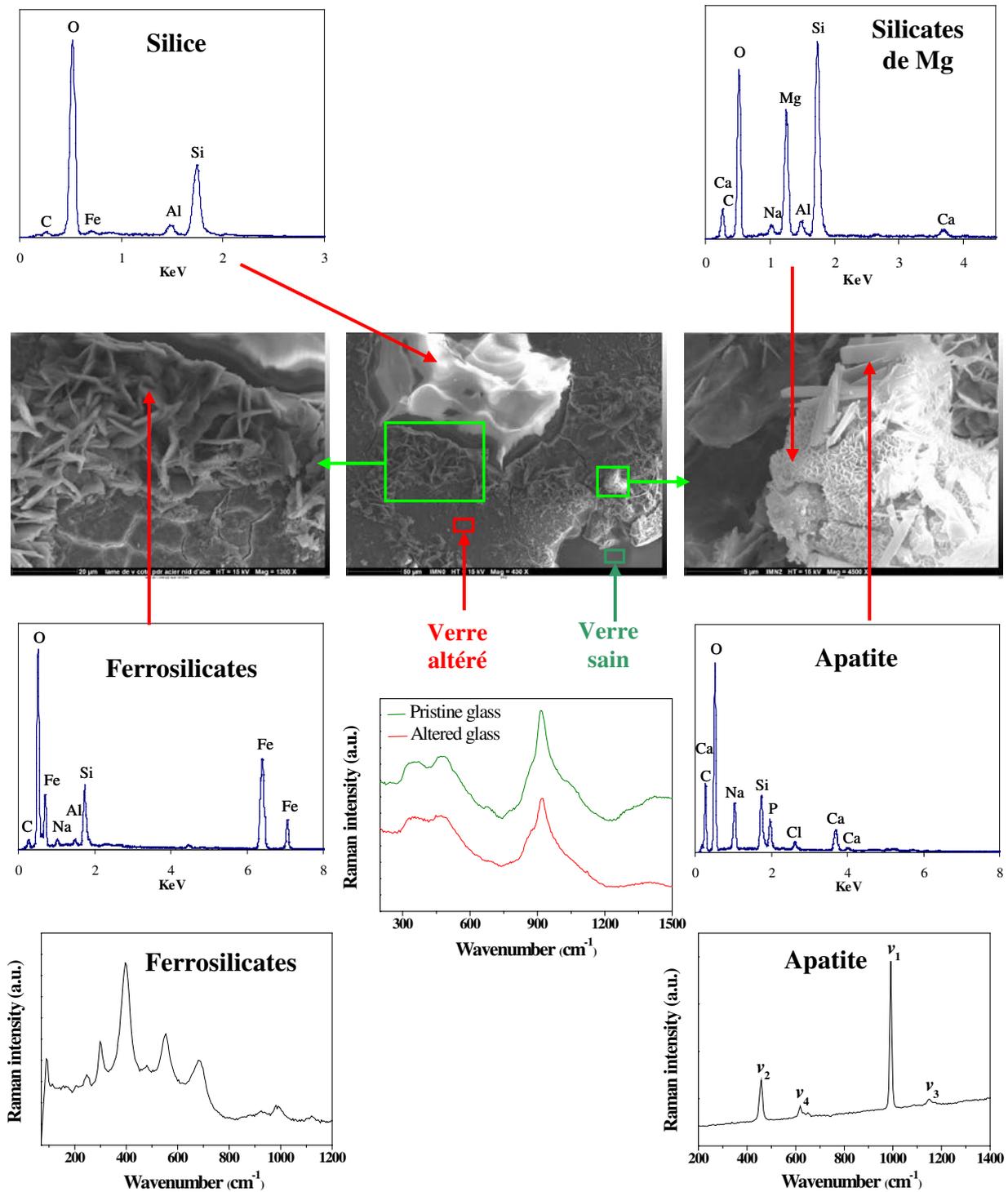


Figure 93: Images MEB/EDX et spectres Raman de la surface d'une lame de verre en contact avec l'acier coté entrée de la solution d'altération pour l'expérience (V-F-A-90 °C) après 583 jours, montrant la précipitation de la silice amorphe, de silicates de Mg, de ferrosilicates et de l'apatite.

En plus de phases silicatées, on observe la présence d'apatite. Cette phase a été fréquemment observée à l'interface verre/fer cotés entrée et sortie de la solution d'altération mais aussi à l'intérieur de la poudre du verre loin de l'acier.

L'augmentation du pH local à l'interface verre/fer favorise la précipitation de silicates de Mg qui se forme à pH 8 et à 90 °C (Debure, 2012). Cela explique la baisse de la concentration de Mg en présence du fer (Figure 82 b). Un exemple d'un grain de verre situé à l'intérieur de la poudre et recouvert d'une couche de silicates de magnésium est présenté dans la Figure 94. Les modes de vibration dans le spectre Raman de l'apatite ont été discutés dans le chapitre II. Le spectre Raman des silicates de magnésium montre la présence des modes à 115, 187 et 458 cm^{-1} attribués aux vibrations Mg-OH (Figure 94,c). Les pics à 436 et 677 cm^{-1} correspondent aux modes de flexion des liaisons Si-O-Si. Les modes observés à 510 et 458 cm^{-1} sont attribués aux vibrations OH (Rosasco et Blaha, 1980).

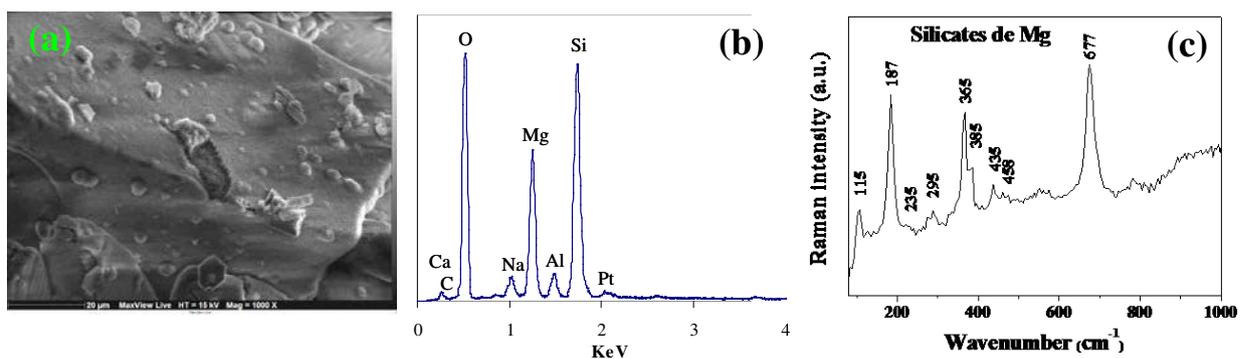


Figure 94: Image MEB de la surface d'un grain situé à l'intérieur de la poudre pour l'expérience (V-F-A-90 °C) après 583 jours (a). Le spectre EDX correspondant (b) et le spectre Raman (c) indiquent la précipitation de silicates de magnésium.

Aux endroits non couverts par des précipités, un gel d'altération peut être observé indiquant un écoulement homogène de la solution altérante à travers la cellule et un contact parfait avec la poudre de verre. En effet, un chemin préférentiel de la solution est susceptible d'être rencontré si les deux carottes ou l'une des deux contient des fissures, comme c'est le cas pour la première expérience (V-A-90 °C).

L'altération du verre SON68 peut être suivie par la spectroscopie Raman, comme le montre la Figure 93. Pour cela, nous avons dans un premiers temps analysé les propriétés structurales du verre SON68 sain.

Les modes de vibration Raman présents dans ce type de verre sont largement étudiés. Un spectre Raman obtenu sur le verre SON68 sain lors de la présente étude est présenté dans la Figure 95. L'affinement de ce spectre a été possible avec 7 gaussiennes dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau 19 :

- La large bande située à 490 cm^{-1} est attribuée aux modes de vibration de torsion et d'élongation des liaisons Si-O-Si (Matson et al., 1983 ; Mc Millan, 1984).
- Le pic centré à 630 cm^{-1} est attribué aux vibrations mettant en jeu des anneaux de type danburite $\text{B}_2\text{O}_7\text{-Si}_2\text{O}_7$ (Ollier, 2002 ; Bunker et al., 1990).
- La large bande comprise entre 850 et 1200 cm^{-1} est associée aux modes d'élongation symétrique de la liaison Si-O des espèces Q_n dans les verres silicatés. Les espèces Q_n sont définies comme des tétraèdres SiO_4 constitués de n oxygènes pontants :
 - Les espèces Q_0 sont centrées à 850 cm^{-1} .
 - Les espèces Q_1 sont centrées à 900 cm^{-1} .
 - Les espèces Q_2 sont situées à $950\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$.
 - Les espèces Q_3 sont situées à $1050\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$.
 - Les espèces Q_4 sont situées à $1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$.
- La large bande centrée vers $1430\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ est assignée aux modes de vibration d'élongation de la liaison B-O⁻ (Li et al., 2001 ; Hrma et al., 2003).

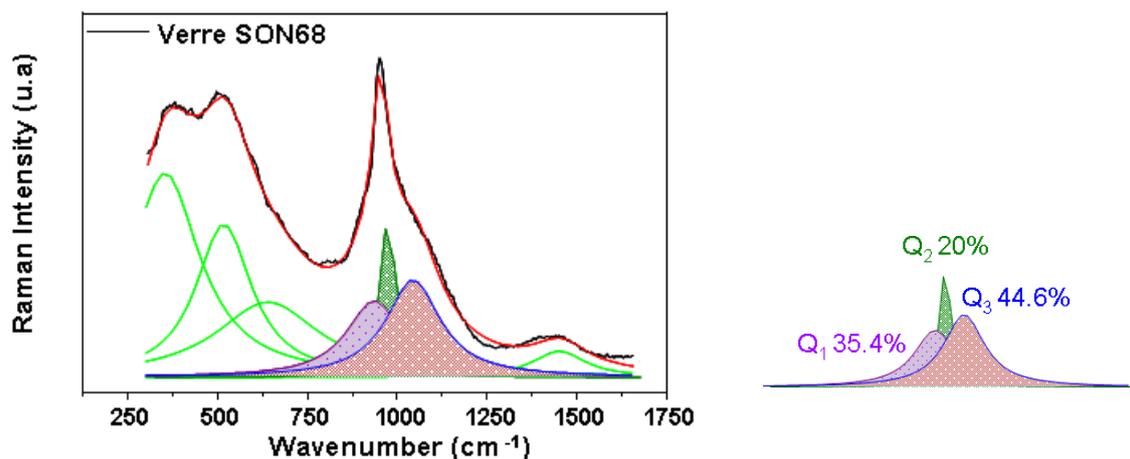


Figure 95: Spectre Raman référence du verre SON68.

Peak	Area	Center	Width	Height
1	1,4698E5	1422,5	179,71	520,66
2	5,5576E5	1016,2	182,99	1933,5
3	2,5647E5	921,20	51,562	3166,6
4	4,4535E5	907,81	186,98	1516,3
5	8,2593E5	630,67	352,84	1490,2
6	9,0008E5	488,67	188,31	3042,9
7	1,5009E6	324,87	235,90	4050,4

Tableau 19: Affinement des modes de vibration Raman du verre SON68.

D'autres contributions viennent modifier l'allure de ces bandes, comme par exemple la bande centrée vers 324 cm^{-1} attribuée aux vibrations CaO-SiO₂ (Mysen et al., 1980).

L'altération du réseau silicaté conduit à une dépolymérisation par rupture des liaisons pontantes Si-O-Si. Les énergies d'activation de la réaction d'hydrolyse calculées par des méthodes *ab-initio* augmentent avec le nombre d'oxygènes non-pontants ($Q^1 > Q^2 > Q^3 > Q^4$). Les énergies d'activation sont 71, 92, 138 et 205 kJ.mol⁻¹ respectivement pour SiQ¹, SiQ², SiQ³ et SiQ⁴ (Pelmenschickov et al., 2000). Le spectre Raman du verre SON68 altéré (Figure 96) montre clairement des changements dans la structure du verre avec le temps par rapport au verre sain. L'analyse Raman du verre altéré indique que l'aire des espèces Q₁ augmente (de 35 % à 55 %) au détriment des espèces Q₂ (baisse de 20 % à 7 %) et Q₃ (baisse de 44 % à 38 %) par rapport au verre sain. Donc, l'altération du verre conduit à la formation d'oxygènes non-pontants et à la dépolymérisation du réseau avec le temps d'altération.

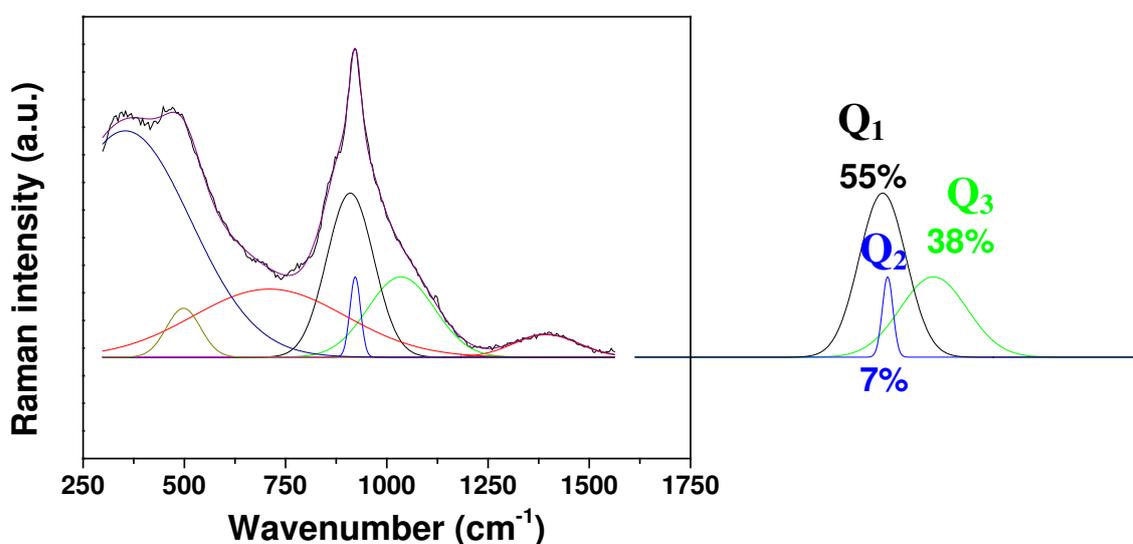


Figure 96: Spectre Raman du gel formé sur le verre avec les proportions des Qn.

La Figure 97 montre une image MEB/EDX d'un grain de verre en contact avec l'acier coté entrée de la solution d'altération. Le spectre Raman obtenu montre bien la présence des principales bandes de vibration Raman: A_g (379 cm^{-1}), E_g (343 cm^{-1}) et $3T_g$ (430 cm^{-1}) caractéristiques de la pyrite FeS_2 . Cette phase a été aussi identifiée à la surface de la poudre d'acier en contact avec l'argilite des deux côtés de la cellule. Son existence est parfois corrélée à une activité microbiologique (Rémazeilles et al., 10 ; El Hajj et al., 2010). Mais, en absence d'activité bactérienne à $90\text{ }^\circ\text{C}$, la pyrite observée dans cette étude pourrait être essentiellement d'origine chimique.

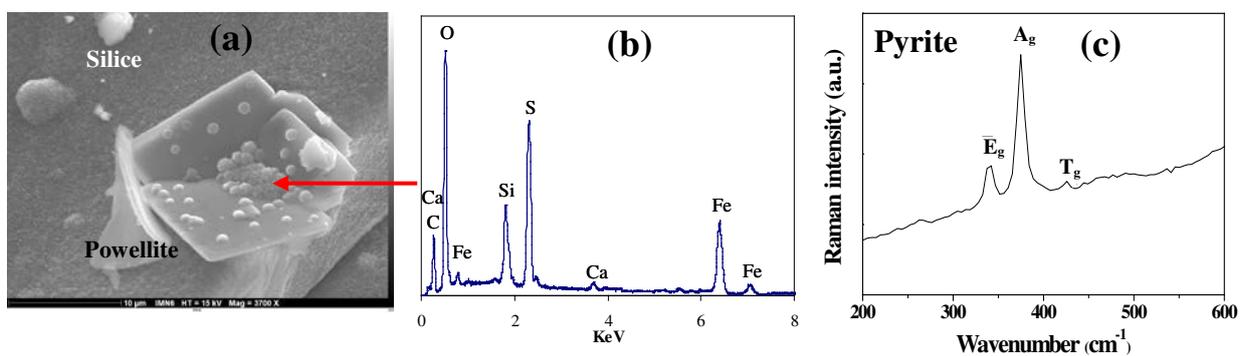
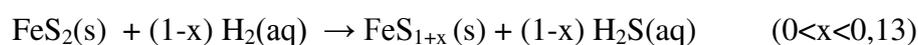
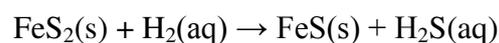


Figure 97: Image MEB de la surface d'un grain de verre en contact avec la poudre d'acier coté entrée de la solution d'altération pour l'expérience (V-F-A- $90\text{ }^\circ\text{C}$) après 583 jours (a). En plus de la silice amorphe et de la powellite, le spectre EDX correspondant (b) et le spectre Raman (c) indiquent la précipitation de la pyrite FeS_2 .

Deux autres catégories de sulfure de fer ont été identifiées par spectroscopie Raman aux interfaces verre/fer et fer/argile. Il s'agit de la pyrrhotite (FeS_{1+x}) et de la troïlite (FeS) (Figure 98a). La présence de sulfures de fer à cette température et en absence d'activité microbienne est probablement due à la réduction de la pyrite présente initialement dans l'argilite. Comme la pyrite est un oxydant potentiel de l'hydrogène en raison du degré d'oxydation (-1) du soufre, qui peut être réduit en S(-2). Thermodynamiquement, la réduction de la pyrite en pyrrhotite ou troïlite avec la formation de H_2S est possible (Lee et Characklis, 1993) :



Lorsque la pyrrhotite est pauvre en soufre ($0 < x < 0,10$), elle présente une structure cristalline hexagonale ; lorsqu'elle est riche en soufre ($0,09 < x < 0,13$), elle présente une phase

monoclinique qui est faiblement magnétique. Dans la littérature, la pyrrhotite existe rarement comme une phase pure, elle se présente généralement comme un mélange de phases hexagonale et monoclinique (Arnold, 1967).

El Mendili et al. (2014, b) et Truche et al. (2010) ont montré que la pyrite a été partiellement réduite par l'hydrogène en monosulfure de fer en conditions alcalines à 90 °C. La réduction de la pyrite conduit à la production de H₂S qui contribue à une augmentation de la dissolution du fer et à la formation de mackinawite.

Le spectre Raman dans la Figure 98a montre la présence de différents modes de vibration (154, 185, 220, 250, 290, 325, 350, 390, 440, 475, 590 et 710 cm⁻¹). Dans ce spectre, on peut déjà attribuer les bandes plus intenses observées à 154, 220 et 475 cm⁻¹ au soufre élémentaire S⁸. Bien que les modes de vibration de toutes les phases mono-sulfures de fer n'aient pas été décrits précédemment dans la littérature, un spectre Raman de la pyrrhotite formée dans des environnements hydrothermaux de haute mer a été proposé par Breir et al. (2009). Leur spectre est similaire au nôtre avec des bandes intenses autour de 220, 325, 390 et 475 cm⁻¹. Même si aucune assignation des bandes Raman n'a été donnée par ces auteurs, leurs résultats ont été confirmés par des analyses chimiques. Avril et al. (2013) ont proposé le spectre Raman de la troïlite trouvée dans une météorite. Leur spectre présente des modes de vibration à 160, 290 et 335 cm⁻¹ avec, parfois, un pic supplémentaire à 240 cm⁻¹. En l'absence de données de référence Raman des différentes structures des sulfures de fer, il est difficile de confirmer exactement la composition de notre précipité.

La spectroscopie Mössbauer a été appliquée par El Mendili et al. (2014, b) sur un échantillon de pyrite réduite à 90 °C et dont le spectre Raman est très similaire au nôtre (Figure 98b). Cette technique a permis de fournir avec précision la composition du produit final issu de la réduction d'une poudre de pyrite. Le spectre Mössbauer montre une structure hyperfine et complexe pour le produit final, et qui résulte de doublets quadripolaires et de sextuplets magnétiques. La composition du produit final a pu être décrite quantitativement à partir de l'aire de la zone d'absorption spectrale relative en % atomique de Fe: les doublets centraux sont attribués à la pyrite restante (2 %) et de l'oxyde Fe³⁺ en grains ultra fins (10 %), le sextuplet magnétique externe est clairement dû à la présence de α-Fe (5 %), tandis que la composante magnétique régnante et complexe peut être attribuée à des espèces de Fe appartenant à une pyrrhotite monoclinique désordonnée (83 %), sans exclure a priori la présence de troïlite (en comparant ces données à celles indiquées par Robert et Eddy (2013)).

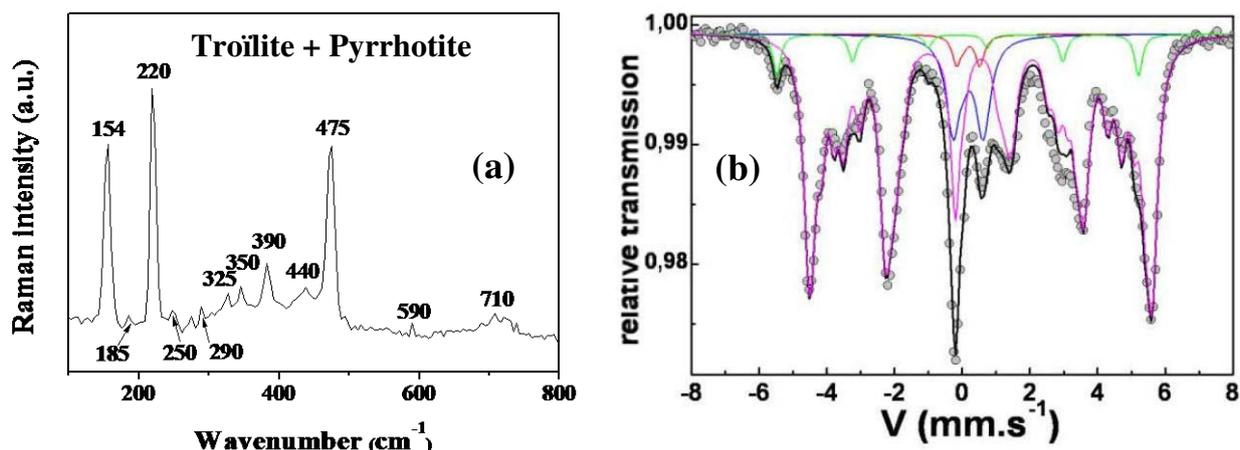


Figure 98: Spectre Raman de (troïlite + pyrrhotite) identifiées à la surface d’une lame de verre en contact avec l’acier côté entrée de la solution d’altération pour l’expérience (V-F-A-90 °C) après 583 jours (a). Spectre Mössbauer obtenu par El Mendili et al. (2014, b) sur un échantillon de pyrite réduite à 90 °C (b).

La réduction de la pyrite conduit également à la formation de mackinawite à la surface de l’acier. Cette phase a été peu fréquemment identifiée par spectroscopie Raman aux interfaces verre/fer et fer/argile (Figure 99a). La mackinawite est un sulfure de fer lacunaire en soufre de formule chimique Fe_{1+x}S ($0,89 < x < 1$), certaines études utilisent la notion FeS_{1-x} . A l’heure actuelle, il n’existe aucune donnée structurale précise sur l’existence de ces lacunes. Les quatre modes de vibration fondamentaux de la mackinawite ont été identifiés et assignés par El Mendili et al. (2014, c) (Figure 99b): 228 cm^{-1} (B_{1g}), 256 cm^{-1} (E_g), 376 cm^{-1} (A_{1g}) et 395 cm^{-1} (E_g).

Bien que la formation de produits de corrosion du fer augmente sa dissolution par la production de H_2S , la couche de produit de corrosion peut en outre se développer en protégeant la surface métallique quand les produits de corrosion formés sont denses et de faible solubilité (David, 1997). Une évaluation théorique des valeurs de la solubilité des différentes phases de sulfure de fer donne des valeurs de pKs de $2,95 \pm 0,1$ pour les sulfures de fer mal cristallisés, $3,6 \pm 0,2$ pour la mackinawite, $5,1 \pm 0,1$ pour la pyrrhotite et de $16,4 \pm 1,2$ pour la pyrite (Davison et al., 1999 ; Benning et al., 2000). Lorsque le sulfure de fer forme un film continu sur la surface métallique, il agit comme une protection. Si le film est discontinu, la corrosion localisée se produit (El Mendili et al., 2014c).

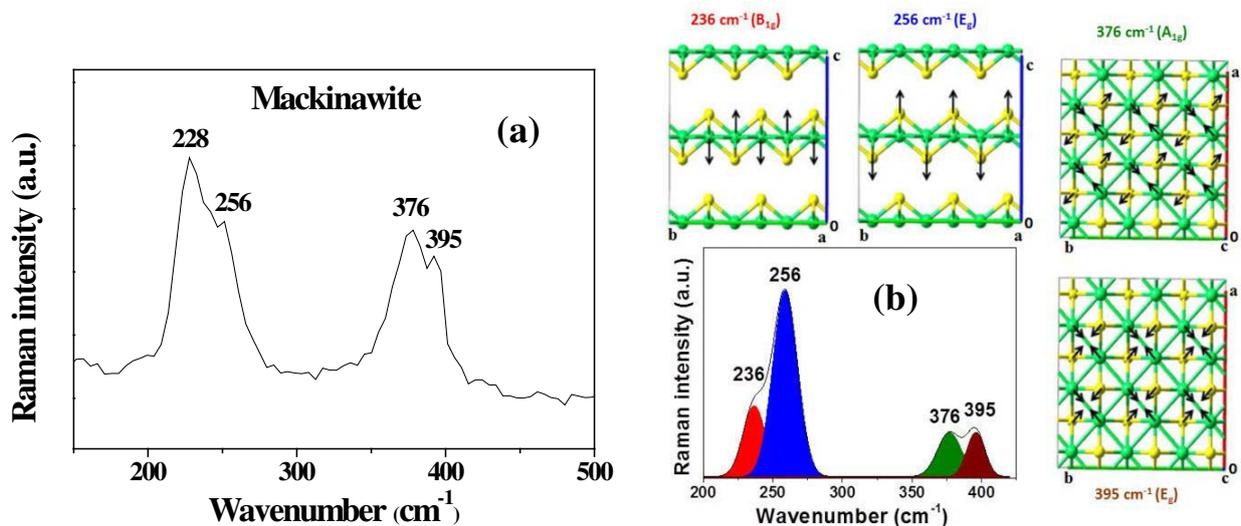


Figure 99: Spectre Raman de la mackinawite identifiée à l'interface verre/fer côté entrée de la solution d'altération pour l'expérience (V-F-A-90 °C) après 583 jours (a). Les modes Raman assignés pour la mackinawite (fer : vert et soufre : jaune) (El Mendili et al. 2014c) (b).

Les spectres Raman obtenus sur des précipités présents aux interfaces verre/fer correspondent à des sulfates de magnésium MgSO_4 (Figure 100a) et de calcium CaSO_4 (Figure 100b).

Le spectre Raman de MgSO_4 montre la présence des modes : ν_1 à 995 cm^{-1} (mode vibration le plus intense et qui correspond au mode d'élongation symétrique du tétraèdre SO_4 , le mode de flexion symétrique ν_2 des tétraèdres SO_4 centré à 460 cm^{-1} , les modes d'élongation antisymétrique ν_3 à 1160 et 1080 cm^{-1} et les modes de pliage antisymétrique ν_4 à 620 cm^{-1} et 650 cm^{-1} (Rull et al., 1994 ; Pye et Rudolphe, 1998). Les caractéristiques du mode ν_1 - SO_4^{2-} le plus intense dans MgSO_4 diffèrent considérablement de celles observées pour le SO_4 non associé. Comme il a été bien établi dans la littérature, le mode présent vers 980 cm^{-1} pour les sulfates SO_4 non associé se déplace vers les hautes fréquences et devient de plus en plus asymétrique lorsque la concentration de Mg augmente (Rudolph et al., 2003). Nous pouvons remarquer aussi la présence du mode ν_1 - MgO_6 à 358 cm^{-1} avec un épaulement à 330 cm^{-1} qui correspond au mode d'élongation symétrique de Mg-OH_2 , ce qui confirme bien la présence du précipité MgSO_4 .

Le spectre Raman de l'anhydrite (CaSO_4) contient plusieurs modes de vibration : le mode ν_1 vers 1013 cm^{-1} , le mode ν_2 (430 cm^{-1} et 490 cm^{-1}), le mode ν_3 (1140 et 1165 cm^{-1}) et le mode ν_4 (610 , 620 et 670 cm^{-1}) (Sarma et al., 1998 ; White, 2009). La présence de ces deux précipités à proximité du fer explique la baisse des concentrations de magnésium, de calcium

et de sulfates pour l'expérience (V-F-A-90 °C) (Figure 82 b,c,e). On note également la précipitation de calcite aux interfaces verre/fer et fer/argile, mais aussi à l'intérieur de la poudre de verre.

Les différentes phases observées aux différents endroits pour l'expérience de percolation (V-F-A-90 °C) après 583 jours d'altération sont classées dans le tableau 20.

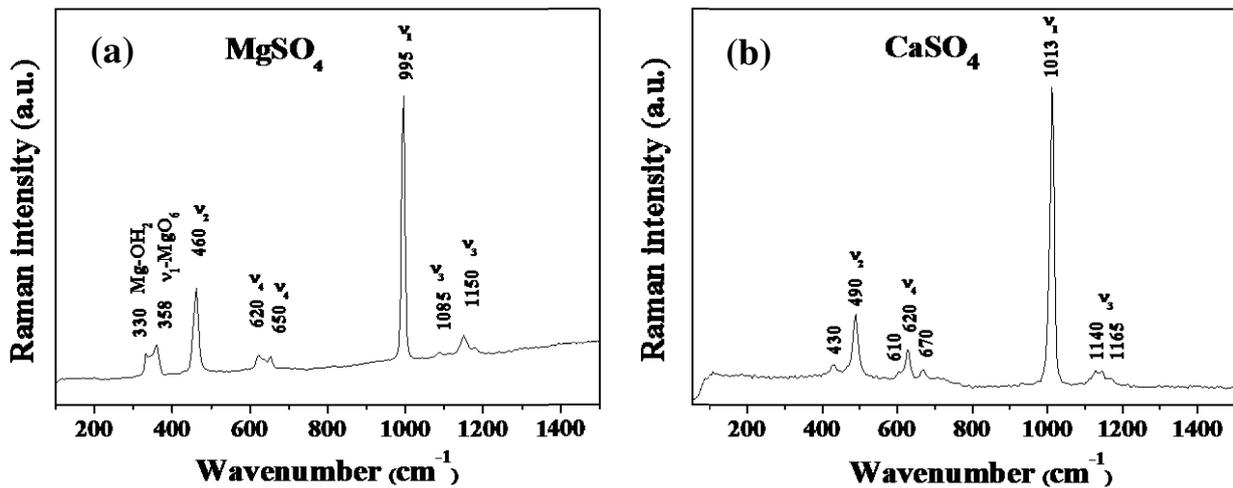


Figure 100: Spectres Raman de MgSO_4 (a) et CaSO_4 (b) identifiées à l'interface verre/fer coté entrée de la solution d'altération pour l'expérience (V-F-A-90 °C) après 583 jours.

Endroit	Phases observées
Interface verre/fer (coté entrée et sortie)	Sidérite, magnétite, silice amorphe, ferrosilicates, verre hydraté, silicates de Mg, powellite, apatite, calcite, pyrite, pyrrhotite, troïlite, mackinawite, MgSO_4 et CaSO_4
Interface fer/argile (coté entrée et sortie)	Sidérite, magnétite, calcite, pyrite, pyrrhotite, troïlite et mackinawite
Intérieur de la poudre de verre	verre hydraté, silicates de Mg, powellite, apatite et calcite

Tableau 20 : Les différentes phases observées aux différents endroits pour l'expérience de percolation (V-F-A-90 °C) après 583 jours d'altération.

IV.4. Modélisation

Les données expérimentales (concentration des éléments, NL et NLR) ont été modélisées avec le code géochimique PHREEQC (version 2.17.5) (Parkhurst et Appelo, 1999) et avec la base de donnée THERMODEM (Blanc et al., 2012). Le code PHREEQC est basé sur le symbolisme chimique (l'échange ionique, la complexation de surface, la cinétique d'altération du verre et l'équilibre avec les phases minérales) et la diffusion de matière en 1D. Dans le cas de la diffusion 1D dans un solide, la seconde loi de Fick s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial q}{\partial t} \quad (51)$$

Avec C la concentration de l'élément dans la solution (mol.L^{-1}), v la vitesse de l'eau interstitielle (m.s^{-1}), x la distance de diffusion (m), D le coefficient hydrodynamique ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) et q la concentration initiale de l'élément dans le verre (mol.L^{-1}). Le coefficient hydrodynamique peut résulter de plusieurs mécanismes : l'advection, la dispersion et la diffusion (D_p). La vitesse de l'eau interstitielle est calculée à partir de la loi de Darcy exprimée par le rapport de vitesse par la porosité de l'argile.

Les conditions limites ont été appliquées aux deux extrémités du système. Une solution d'entrée de composition connue est autorisée à circuler à travers le système à un débit imposé par le pas de temps du programme. Les contributions des disques frittés en acier inoxydable ayant une porosité de 37 % et une longueur de 2 mm ont été prises en compte. La porosité accessible à l'eau de l'argilite du Callovo-Oxfordien est fixée à 17,5 %, et le coefficient de diffusion à 20 °C de $D_p = 2 \times 10^{-10}$ ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) (Descostes et al., 2008). A 90 °C, la diffusion est supposée augmenter d'un facteur de 3 à partir de la diminution de la viscosité de l'eau. Chaque carotte d'argilite de 19 mm de longueur environ est représentée par une série de 14 cellules unidimensionnelles. La concentration en silicium dans l'eau interstitielle de l'argilite est supposée être contrôlée par la silice polymorphe ayant une constante thermodynamique qui a été obtenue à partir des résultats de l'expérience de percolation ne contenant que l'argilite, blanc ($K_{Cox} = 10^{-3,21}$ à 90 °C). La fraction du minérale de l'argilite est associée à des sites d'échange (environ 0,189 eq.g⁻¹), et les constantes d'échange à 90 °C fixées comme suit : pour NaX log(k) = 0,0; pour KX log(k) = 0,46; pour CaX₂ et MgX₂ log(k) = 0,42 ; et pour LiX log(k) = -0,3. La poudre de verre entre les deux carottes, environ 1 à 2,5 mm d'épaisseur, est représentée par deux cellules.

Initialement, la cinétique d'altération du verre a été modélisée selon une loi d'affinité du premier ordre présentée dans l'équation (50) chapitre II. Les paramètres (k_0 , k_T et τ) ont été calibrés grâce aux différents relâchements du bore dans les solutions de sortie pour la cellule (V-F-A-90 °C) et les différentes cellules de percolation réalisées dans le travail de Neeway (2011). Les phases secondaires pouvant précipiter sont en majorité basées sur des observations expérimentales. Une comparaison entre les résultats expérimentaux et de modélisation est illustré dans la Figure 101. Les différents paramètres de modélisation sont présentés dans le tableau 21. Les résultats de modélisation montrent les points suivants :

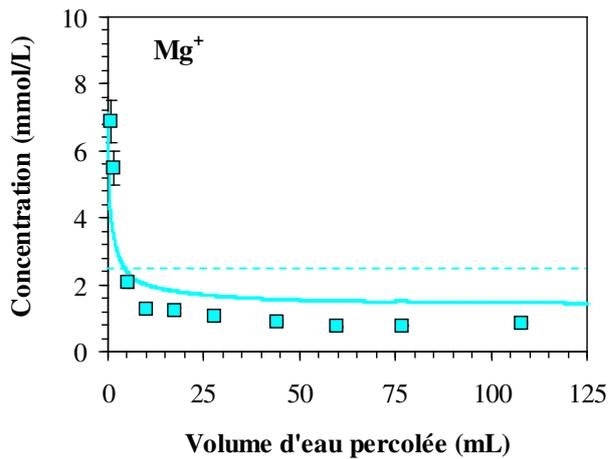
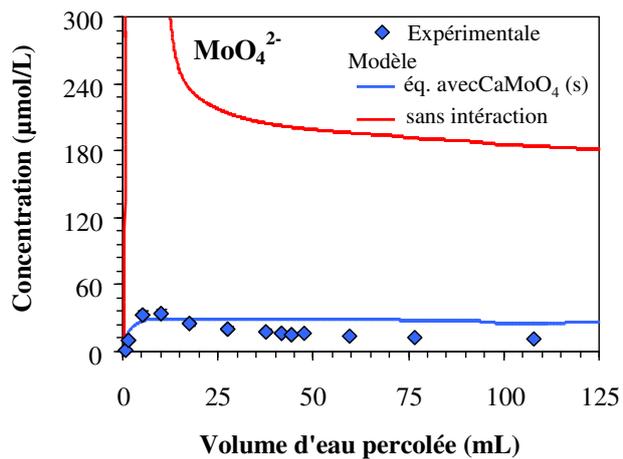
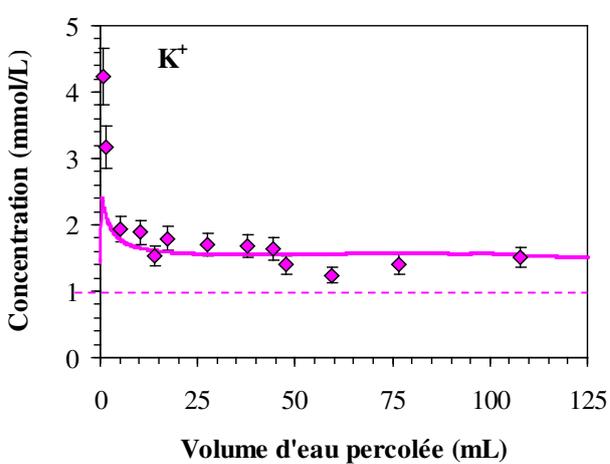
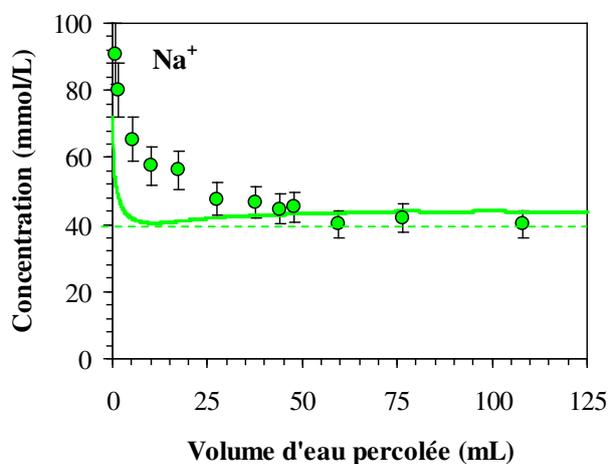
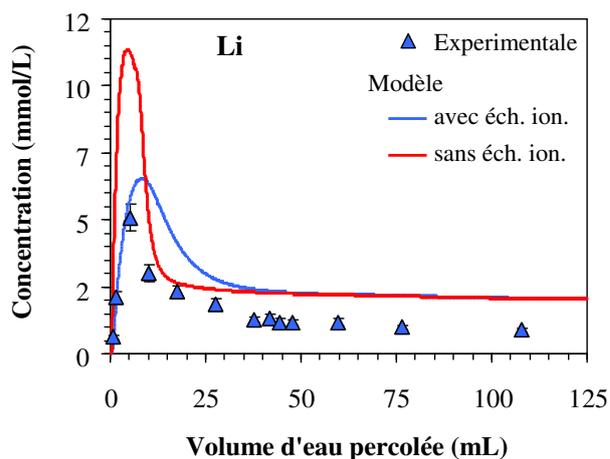
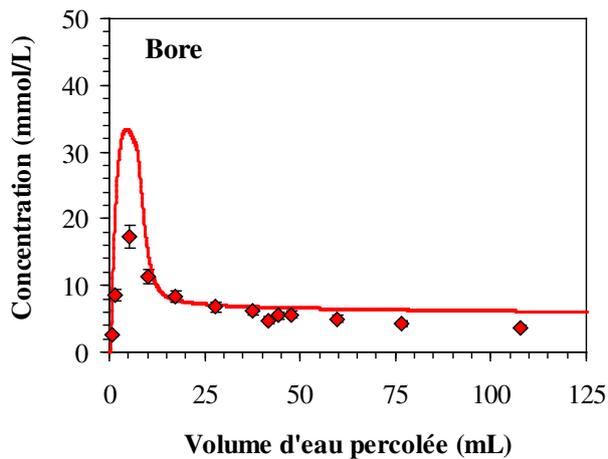
- Les concentrations du B prédites par le modèle reproduisent correctement les données expérimentales. Ce résultat dénote que le B reste bien un bon traceur de la corrosion du verre même en milieu complexe. La rétention du B sur l'argilite reste faible.
- Le lithium relâché par le verre est plus retenu que ne le prédit le modèle. Des interactions avec les phases néoformées (argile magnésienne) et les produits de corrosion de l'acier pourraient expliquer la rétention du Li.
- Les concentrations en K en sortie de cellule supérieures aux concentrations initiales peuvent être expliquées par les réactions d'échange mais aussi par la dissolution partielle de l'illite.
- Les concentrations faibles du Mo sont contrôlées principalement par la précipitation de la powellite, dont la présence a été confirmée par la spectroscopie Raman.
- Les concentrations en Mg sont largement en dessous des concentrations initiales. Le modèle prédit une chute des concentrations plus modérée que les données expérimentales, ce qui est probablement lié au choix de la saponite pour le contrôle du Mg. En effet, il n'a pas été possible d'identifier formellement la nature de l'argile magnésienne formée dans nos expériences.
- Les concentrations en Si en sortie de cellule sont inférieures à celles prédites par le modèle. Cela pourrait être lié aux incertitudes liées au choix des phases secondaires (calcédoine, saponite néoformée sur le verre...).
- Pour le Ca, le modèle prédit des concentrations largement supérieures aux données expérimentales. Le contrôle de la concentration du Ca reste complexe et pourrait s'agir de déséquilibre des assemblages minéralogiques de l'argilite mais aussi à la précipitation de calcite et voire de dolomite qui n'a toutefois pas été identifiée dans nos expériences.

- Ainsi, d'autres mécanismes en plus de la formation de la calcite et l'échange ionique semblent contrôler les concentrations en Ca. En effet, les analyses par spectroscopie Raman ont permis l'identification de sulfates de Ca et de Mg mais la prise en compte de ces phases dans le modèle n'a pas permis d'améliorer les données calculées.
- Les valeurs de pH en sortie de cellules sont plus élevées que celles calculées par le modèle. Une sous-estimation de la vitesse de corrosion de l'acier pourrait expliquer cette différence. En effet, les données de l'expérience sans fer (V-A : Figure 81) montrent des pH plutôt faibles (pH 6,7).
- Les sulfates semblent être contrôlés par la pyrite. Cela indique une réduction des sulfates qui normalement n'est pas très favorable à des températures inférieures à 200 °C (Truche et al., 2010). Cependant, la pyrite a été observée à l'interface verre/fer (Figure 97).

		T(°C)	23
Solution d'entrée	Composition mol.L ⁻¹	Na	$3,98 \times 10^{-2}$
		K	$9,61 \times 10^{-4}$
		Ca	$1,0 \times 10^{-2}$
		Mg	$2,5 \times 10^{-3}$
		SO ₄ ⁻²	$1,0 \times 10^{-2}$
		Cl	$4,11 \times 10^{-2}$
		Sr	$1,7 \times 10^{-4}$
		Si	$8,42 \times 10^{-4}$
Phases	pH (charge balance)	8,74	
		P(CO ₂ (g))	-3,5
Verre	Vitesse 1	K_o (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	$8,3 \times 10^{-7}$
		τ (s)	38×10^5
	Vitesse 2	K_T (mol.m ⁻² .s ⁻¹)	$3,2 \times 10^{-10}$
	S/V (m ² .L ⁻¹)		1580
Acier (Fe)	Vitesse 3	K_o (mol.an ⁻¹)	$3,5 \times 10^{-4}$
	Phases (T)		Calcite Boehmite Calcédoine Saponite_Na _{0,34} CaMoO ₄ (s) Pyrite Magnetite

Argile		T(°C)	23
	Solution	Na	$6,53 \times 10^{-2}$
		K	$1,3 \times 10^{-3}$
		Ca	$8,4 \times 10^{-3}$
		Mg	$5,6 \times 10^{-3}$
		SO ₄ ⁻² (charge bal)	$2,32 \times 10^{-2}$
		Cl	$4,5 \times 10^{-2}$
		Sr	$1,6 \times 10^{-4}$
		Si	$1,2 \times 10^{-4}$
		C(4)	$3,8 \times 10^{-3}$
		pH	7,15
	dehydratation		50%
	Phases	90°C	
			Calcite
			Dolomite
		Celestite	
		SiO ₂ (Log k = -3,16)	
SCM	wa	$4 \times 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$	
	wb	$4 \times 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$	
	s	$2 \times 10^{-6} \text{ mol.g}^{-1}$	
EXCHANGE	Ill_a (Plan)	$0,16 \text{ meq.g}^{-1}$	
	Ill_b (II)	$0,04 \text{ meq.g}^{-1}$	
	Ill_c (FES)	$4,5 \times 10^{-4} \text{ meq.g}^{-1}$	
	Mont_a	$0,9 \text{ meq.g}^{-1}$	
	Porosité		17,2
Transport (90°C)	Débit	mL.j ⁻¹	0,08 (79 jours)
			0,254 (500 jours)
	Coefficient de diffusion	m ² .s ⁻¹	$3,2 \times 10^{-11}$
	Dispersivité	m	$2,0 \times 10^{-3}$
	Boundary conditions		Flux Flux
	direction		Forward

Tableau 21 : Les paramètres utilisés pour la modélisation de l'altération du verre en présence d'acier et d'argile à 90 °C, cellule de percolation (V-F-A-90 °C).



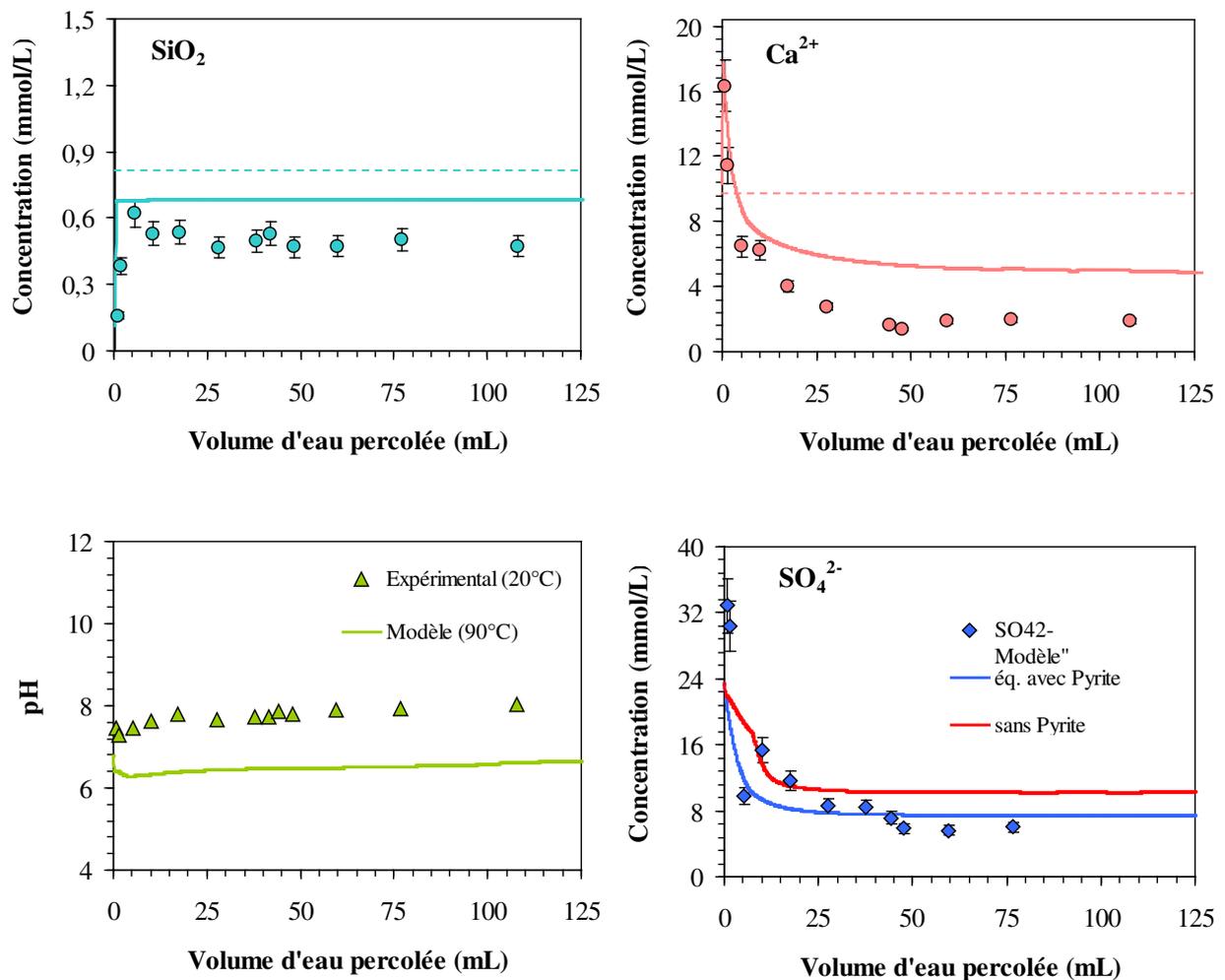


Figure 101: Comparaison entre les données expérimentales de l'altération du verre SON68 dans un système (V-F-A-90 °C) et celles obtenues par modélisation à l'aide des paramètres présentés dans le tableau 21.

IV.5. Conclusion

Ce chapitre a eu pour objectif d'étudier l'influence des matériaux en champ proche sur les cinétiques d'altération du verre. Trois expériences de percolation ont été menées dans des cellules à travers lesquelles l'eau de CO_x a circulé en permanence. Le verre SON68 dopé en ²⁹Si a été altéré en présence de l'argilite à 50 et 90 °C : systèmes (V-A-50 °C) et (V-A-90 °C), mais aussi en présence du fer et de l'argile à 90 °C : système (V-F-A-90 °C).

Le pH de solution de sortie à 50 °C se stabilise vers une valeur proche de celle imposée par l'argilite (pH = 7) indiquant un pouvoir tampon de l'argilite. Le pH est cependant plus élevé à 90 °C et se stabilise vers 7,5 pour l'expérience (V-A-90 °C) et vers 8 pour l'expérience (V-F-

A-90 °C). Cette augmentation est attribuée à une forte dissolution du verre à 90 °C. En présence d'acier, le pH augmente d'environ 0,5 unité par rapport à l'expérience sans acier. La corrosion anoxique du fer qui s'accompagne de la formation d'ions hydroxydes (OH⁻) serait à l'origine de cette augmentation. Le relâchement des ions présents initialement dans la porosité de l'argile a augmenté leurs concentrations dans les lixiviats au début de l'altération. Les concentrations ont ensuite tendance à se stabiliser à partir de 150 jours. La présence d'acier ne semble pas avoir un effet sur le comportement de Na et K. Cependant, les concentrations de Ca, Mg et SO₄ sont plus faibles pour l'expérience en présence d'acier. Ce comportement est attribué à la précipitation de silicates de Mg plus favorable à pH 8 pour une température de 90 °C, mais aussi à une possible formation de sulfates de Mg et de Ca. Ces phases ont pu être identifiées par MEB/EDX et spectroscopie Raman.

La formation de l'argile magnésienne semble contrôler les concentrations en Si qui se stabilisent vers 7, 13 et 20 mg/L pour les expériences (V-A-50 °C), (V-F-A-90 °C) et (V-A-90 °C) respectivement. La baisse de la concentration en silicium en présence d'acier est principalement due à la formation de silicates de fer et la sorption de Si sur les produits de corrosion tels que la magnétite et la sidérite, ce qui a été confirmé expérimentalement (MEB/EDX). Le rapport ²⁹Si/²⁸Si dans les lixiviats à 50 °C avoisine le rapport naturel (0,0508) tout au long de l'expérience, montrant que tout le silicium relâché par le verre à cette température est retenu dans l'argile. Ce phénomène persiste pendant les 200 premiers jours à 90 °C, puis les rapports augmentent rapidement pour se stabiliser vers 0,096 pour l'expérience (V-A-90 °C) et 0,11 pour l'expérience (V-F-A-90 °C). L'augmentation du rapport ²⁹Si/²⁸Si en présence d'acier est attribuée à la réaction du fer, relâché par la corrosion de l'acier, avec l'argilite ce qui réduit les échanges entre ²⁹Si relâché par le verre et l'argilite. A 50 °C, la migration de Si provenant du verre prend plus de temps que le temps expérimental.

Les vitesses de relâchement du B et Li sont similaires dans toutes les expériences. Le Mo montre des valeurs de relâchement faibles comparées à celles du B et Li, cette baisse s'accroît dans l'expérience (V-F-A-90 °C). Ce comportement est attribué à la sorption du Mo sur les produits de corrosion de l'acier et à la précipitation de phase riche en Mo à cause du pH plus élevé. Il a été constaté que la présence d'acier n'a pas augmenté la vitesse globale de corrosion du verre malgré la rétention d'une partie de silicium dans les produits de corrosion. La vitesse de relâchement des éléments en présence d'argilite à 50 °C est environ un ordre de grandeur inférieure à celles mesurées à 90 °C. Les vitesses d'altération du verre

en présence de matériaux de champs proche restent plus élevées que celles des expériences n'utilisant que le verre et l'eau de CO_x.

Les analyses par MEB/EDX et spectroscopie Raman de différentes interfaces pour l'expérience (V-F-A-90 °C) après 583 jours d'altération ont révélé l'existence d'un grand nombre de produits de corrosion d'acier et du verre. Les principales phases identifiées aux interfaces verre/fer et fer/argile sont la magnétite (Fe₃O₄), la sidérite (FeCO₃) et les sulfures de fer. Ces derniers sont présents sous forme de : pyrite FeS₂ dont la formation pourrait être essentiellement d'origine chimique ; de troïlite (FeS), pyrrhotite (FeS_{1+x}) et de mackinawite (Fe_{1+x}S) avec (0,89 < x < 1) qui résultent de la réduction de la pyrite. Des phases silicatées ont également été identifiées aux interfaces verre/fer, il s'agit de la silice pure mais aussi de ferrosilicates dont la formation nécessite une altération conjointe du verre et du fer. La formation de la silice pure montre que le système est sur-saturé vis-à-vis de cette phase, ce qui explique des valeurs de vitesse d'altération du verre proche de la valeur résiduelle (e.g. 3,6×10⁻⁴ g.m⁻².j⁻¹ à 583 jours d'altération). La corrosion du verre a conduit à la formation de calcite, apatite, powellite et silicates de Mg. Ces phases ont été fréquemment observées aux interfaces verre/fer dans les deux côtés et plus ponctuellement à l'intérieur de la poudre du verre (loin de l'acier).

Les résultats de modélisation de l'altération du verre SON68 dans un système (V-F-A-90 °C) aboutissent aux conclusions suivantes :

- Les concentrations en B, Na, K et Mg prédites par le modèle reproduisent correctement les données expérimentales. Les concentrations en K en sortie de cellule sont supérieures aux concentrations initiales, ce qui peut être lié aux réactions d'échange ou à la dissolution partielle de l'illite. Le cas contraire est observé pour le Mg, ce qui peut être dû au choix de la saponite pour le contrôle du Mg.
- Les concentrations en Li, Ca et Si sont inférieures à celles prédites par le modèle, cela pourrait être lié à : la rétention de Li dans les produits de corrosion de l'acier ; la non prise en compte de mécanismes, autres que la formation de la calcite, susceptibles de contrôler la concentration en Ca ; et les incertitudes liées au choix des phases secondaires dans le cas de Si (calcédoine, saponite...).
- Les sulfates semblent être contrôlés par la pyrite.

Conclusions générales

Cette thèse s'inscrit dans le cadre des travaux réalisés par l'Andra pour comprendre le comportement à long terme des déchets radioactifs à vie longue et plus particulièrement les verres nucléaires. L'étude s'est organisée autour de trois axes majeurs. La première partie traitait l'altération du verre SON68 dans un milieu aqueux saturé en silicium. La deuxième partie concernait l'altération du verre SON68 en conditions insaturées à différentes températures et différentes valeurs d'humidité relative, et la dernière partie était consacrée à l'altération du verre SON68 en présence des matériaux en champ proche tels que l'acier non allié, les produits de corrosion formés in situ et l'argilite. Les trois parties sont réparties en trois chapitres précédés d'un premier chapitre qui présente le contexte général de la thèse, à savoir la structure des verres de confinement et les mécanismes de leur altération.

Lors de la lixiviation du verre SON68 en milieu aqueux, il a été constaté que le pH des lixiviats dépend essentiellement de la température. Il se stabilise vers 8 pour les expériences menées à 35 et 50 °C et vers 7,7 à 90 °C. Cette baisse a été attribuée à la forte précipitation de silicates de magnésium qui s'accompagne de la formation d'ions hydronium. Pour l'ensemble des températures le mécanisme de relâchement des éléments n'est pas très clair mais on peut supposer un mélange de processus de diffusion et de réaction de surface. Le Mo est fortement retenu dans la couche d'altération. La vitesse de relâchement du Si relativement faible comparée aux autres éléments tend à confirmer l'incorporation de Si dans la couche d'altération. La vitesse résiduelle de l'altération du verre à 90 °C, mesurée après 653 jours est de l'ordre de $10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$. Cette valeur est environ 2 et 1,5 ordres de grandeur supérieure à celle du verre altéré à 35 et 50 °C respectivement. L'énergie d'activation apparente est de l'ordre de 70 kJ.mol^{-1} . Elle est en bon accord avec les résultats publiés dans la littérature. L'analyse du verre altéré par MEB/EDX et spectroscopie Raman révèle la précipitation de différentes phases dont la nature et l'abondance dépendent de la température. Les silicates de Mg et la calcite ont pu être identifiés sur la surface des grains altérés à différentes températures. D'autres phases ont été uniquement observées à 90 °C. Il s'agit de la powelite et de l'apatite.

Le profil d'altération observé par le MEB et TOF-SIMS pour une lame de verre SON68 dopé en ^{29}Si altérée pendant 485 jours dans l'eau de COx non dopée montre une couche d'altération d'environ 1 μm d'épaisseur dont 0,1 μm sous forme de phyllosilicates. La

cartographie élémentaire montre que ces derniers sont enrichis en Mg, Si, Al, Ca, Mo, Na et Fe, ils sont cependant appauvris en Zr et La. Le gel contient moins de Mg que les phyllosilicates mais est plus riche pour le reste des éléments. Les phyllosilicates et le gel conservent une signature intermédiaire entre le verre sain et la solution d'altération. L'ensemble des résultats d'analyse met en évidence un mécanisme dissolution/précipitation au contact de la solution externe qui serait à l'origine de la formation des phyllosilicates, le gel résulte d'un mécanisme d'hydrolyse/condensation avec un équilibre thermodynamique plus local (eau de pore). Enfin, les résultats prédits par le modèle reproduisent les données expérimentales. Ainsi, les vitesses finales d'altération du verre, calculées par le modèle à partir du relâchement du bore sont environ $3,8 \times 10^{-6}$; $6,61 \times 10^{-6}$ et $1,65 \times 10^{-4}$ ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) pour les expériences à 35, 50 et 90 °C respectivement. Ces valeurs sont très proches des valeurs obtenues expérimentalement (soit : $1,65 \times 10^{-6}$; $6,4 \times 10^{-6}$ et $1,57 \times 10^{-4}$ $\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ respectivement).

Pour les expériences d'hydratation en phase vapeur, la cinétique d'hydratation du verre a été étudiée par la technique FTIR. L'hydratation du verre augmente avec le temps et avec la température, elle suit une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation de l'ordre de 34,2 kJ.mol^{-1} . L'hydratation du verre augmente également avec le pourcentage d'humidité relative mais tend vers un plafonnement qu'on ne peut pas expliquer pour l'instant. Les épaisseurs des couches d'altération mesurées par FTIR varient entre 0,3 μm à 35 °C à 5 μm à 125 °C et concordent avec les analyses par MEB et TOF-SIMS. Les analyses par MEB/EDX et spectroscopie Raman ont révélé la présence de calcite à la surface des lames hydratées à 35 et 50 °C. Pour les lames hydratées à 90 °C, la calcite, l'apatite et la powellite ont été identifiées. On retrouve ces mêmes phases ainsi que la tobermorite à 125 °C.

En présence de D_2O^{18} (20 %) le verre s'hydrate à la même vitesse qu'en présence de H_2O . Les phyllosilicates sont caractérisés par un rapport isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ semblable à celui de la solution d'hydratation. Le gel montre une signature intermédiaire entre la solution d'hydratation et le verre sain, indiquant un phénomène de condensation de la silice.

Lors de la remise en eau de lames de verre préalablement hydratées, on constate des relâchements en solution des différents éléments bien plus importants que lors de l'altération du verre sain. Le gel formé au cours de l'hydratation ne semble pas avoir un pouvoir protecteur, il est relativement fragile et poreux. Les pertes de masse normalisées de B et Li plus faibles que celles de Cs et Mo indiquent que probablement une partie du B et Li a été

lixiviée lors des expériences d'hydratation après condensation de la vapeur d'eau sur les plaques du verre.

L'altération du verre SON68 dopé en ^{29}Si en présence des matériaux en champ proche a permis de constater que le pH de solution de sortie à 50 °C est contrôlé par l'argilite, il se stabilise vers 7. Le pH se stabilise vers 7,5 pour l'expérience (V-A-90 °C) et vers 8 pour l'expérience (V-F-A-90 °C). Cette augmentation est attribuée à une forte dissolution du verre à 90 °C. En présence d'acier, la corrosion anoxique du fer contribue à l'augmentation du pH. La présence d'acier ne semble pas avoir un effet sur le comportement de Na et K. Par contre, les concentrations de Ca, Mg et SO_4 sont plus faibles pour l'expérience en présence d'acier. Ce comportement est attribué à la précipitation de silicates de Mg plus favorable à pH 8, mais aussi les sulfates de Mg et de Ca. La baisse de la concentration en silicium en présence d'acier est due à la formation de silicates de fer, la précipitation de la silice pure et la sorption possible de Si sur les produits de corrosion tels que la magnétite et la sidérite. L'augmentation du rapport $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ en présence d'acier est attribuée à la réaction du fer, relâché par la corrosion de l'acier, avec l'argilite ce qui réduit les échanges entre ^{29}Si relâché par le verre et l'argilite. Le Mo montre des valeurs de relâchement faibles comparées à celles du B et Li, cette baisse s'accroît dans l'expérience (V-F-A-90 °C) à cause de la sorption du Mo sur les produits de corrosion de l'acier. La présence d'acier n'a pas augmenté la vitesse globale de corrosion du verre et la présence de silice amorphe indique une sursaturation vis-à-vis de ce système confiné.

La vitesse de corrosion à 50 °C est environ un ordre de grandeur inférieure à celles mesurées à 90 °C. Les vitesses d'altération du verre en présence de matériaux de champs proche restent plus élevées que celles des expériences n'utilisant que le verre et l'eau de CO_x. Les analyses par MEB/EDX et spectroscopie Raman de différentes interfaces pour l'expérience (V-F-A-90 °C) après 583 jours d'altération ont révélé l'existence aux interfaces verre/fer et fer/argile de la magnétite (Fe_3O_4), la sidérite (FeCO_3) et les sulfures de fer. Ces derniers sont présents sous forme de : pyrite FeS_2 , de troïlite (FeS), pyrrhotite (FeS_{1+x}) et de mackinawite (Fe_{1+x}S). Des ferrosilicates et de la silice pure ont été identifiés aux interfaces verre/fer. La corrosion du verre a conduit à la formation de calcite, apatite, powellite et silicates de Mg. La modélisation de l'altération du verre SON68 dans un système (V-F-A-90 °C) a montré que les concentrations en B, Na, K et Mg prédites par le modèle reproduisent correctement les

données expérimentales tandis que les concentrations en Li, Ca et Si sont inférieures à celles prédites par le modèle.

Les perspectives de la thèse concernent tout particulièrement l'hydratation du verre en phase vapeur. En effet, nous n'avons pas pu mettre en évidence le mécanisme de ralentissement de la vitesse d'hydratation. Une analyse microstructurale fine des pellicules d'hydratation est à mener afin de déterminer les propriétés physiques telles que la porosité du gel dont l'évolution pourrait expliquer le ralentissement observé (colmatage de la porosité). L'aspect modélisation géochimique est également un axe important à développer pour simuler les conditions géochimiques tel que le pH qui joue un rôle majeur dans l'hydratation du verre. Le rôle du pH dans l'hydratation du verre en phase vapeur a par ailleurs été confirmé par une étude réalisée dans le cadre du GL-VFA à SUBATECH (travaux de A. Ait Chaou et al., en préparation).

Pour les expériences intégrales une identification fine et une quantification des phases secondaires le long des cellules de percolation est indispensable à la compréhension de la dynamique géochimique de l'eau souterraine au fur et à mesure qu'elle circule au contact des barrières. Un traçage isotopique du silicium dans l'argilite et dans les produits de corrosion est à faire, un schéma descriptif de l'analyse par ICP-MS-HR-AL du profil de ^{29}Si dans l'argile et dans les produits de corrosion est présenté en annexe 14.

Bibliographies

Aagaard, P., and Helgeson, H.C. (1982). Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions: I. Theoretical Considerations. *American Journal of Science*. **282**, 237-285.

Abdelouas, A., Crovisier, J.L., Caurel, J., and Vernaz, E. (1993). Analyse par microscopie électronique à transmission des produits de l'altération hydrothermale à 250°C du verre nucléaire R7T7. *C. R. Acad. Sci. Paris*. **317**, série II, p 1333-1340.

Abdelouas, A., Crovisier, J.L., Lutze, W., Fritz, B., Mosser, A., and Müller, R. (1994). Formation of hydrotalcite-like compounds during R7T7 nuclear waste glass and basaltic glass alteration. *Clays and Clay Minerals*. **42**, p 526-533.

Abdelouas, A. (1996). Etude de l'altération de verres rhyolitiques au contact de saumures naturelles (Bolivie). Application à l'étude du comportement à long terme du verre nucléaire R7T7. Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg. 192 p.

Abdelouas, A., Crovisier, J.-L., Lutze, W., Grambow, B., Dran, J.-C., and Müller, R. (1997). Surface layers on a borosilicate nuclear waste glass corroded in MgCl₂ solution. *Journal of Nuclear Materials*. **240**, 100-111

Abdelouas, A., EL Mendili, Y., Ait Chaou, A., Karakurt, G., Hartnack, C., Bardeau, J.-F., Saito, T., and Matsuzaki, H. (2013). At preliminary investigation of the ISG glass vapor hydration. *International Journal of Applied Glass Science*. **4**, 307-316.

Abrajano Jr, T.A., Bates, J.K., and Byers, C.D. (1986). Aqueous corrosion of natural and nuclear waste glasses I. Comparative rates of hydration in liquid and vapor environments at elevated temperatures. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **84**, 251-257.

Advocat, T., Crovisier, J.L., Vernaz, E., Ehret, G., and Charpentier, H. (1991). Hydrolysis of R7T7 nuclear waste glass in dilute media: mechanisms and rate as a function of pH. *Materials Research Society Symposia Proceedings* **212**, 57-64.

Aertsens, M., De Cannière, P., and Moors, H. (2003). Modelling of silica diffusion experiments with ³²Si in Boom Clay. *Journal of Contaminant Hydrology*. **61**, 117-129.

Ait Chaou, A., Abdelouas, A., EL Mendili, Y., Bouakkaz, R., and Martin, C. (2014a). The French SON68 glass vapor hydration under different atmospheres. (2014). *To be submitted in Procedia Materials Science*.

Ait Chaou, A., El Mendili, Y., Abdelouas, A., Bouakkaz, R., and J.-F. Bardeau. Alteration of a simulated borosilicate nuclear glass in unsaturated conditions at 50°C and 90°C. (2014). *To be submitted in Journal of non crystalline solids*.

Andra. (2005). Dossier 2005 Argile. Tome Architecture et gestion du stockage géologique. 497 p. <http://www.andra.fr/download/andra-international-en/document/editions/268va.pdf>.

Andra. (2009). Stockage réversible profond Etape 2009 : options de sûreté du stockage en formation géologique profonde <http://www.andra.fr/download/site-principal/document/editions/392.pdf>.

- Angeli, F., Delaye, J.M., Charpentier, T., Petit, J.C., Ghaleb, D., and Faucon, P. (2000). Influence of glass chemical composition on the Na-O bond distance: a ^{23}Na 3Q-MAS NMR and molecular dynamics study. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **276**, 132-144.
- Angeli, F., Charpentier, T., Gin, S., and Petit, J.C. (2001). ^{17}O 3Q-MAS NMR characterization of a sodium aluminoborosilicate glass and its alteration gel. *Chemical Physics Letters*. **341**, 23-28.
- Angeli, F., Gaillard, M., Jollivet, P., and Charpentier, T. (2006). Influence of glass composition and alteration solution on leached silicate glass structure: A solid state NMR investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **70**, 2577-2590.
- Anovitz, L. M., Elam, J. M., Riciputi, L. R. and Cole, D. R. (2004). Isothermal time-series determination of the rate of diffusion of water in Pachuca obsidian. *Archaeometry*. **46**, 301–326.
- Anovitz, L. M., Cole, D. R. and Fayek, M. (2008). Mechanisms of rhyolitic glass hydration below the glass transition. *Am. Mineral*. **93**, 1166–1178.
- Anovitz, L.M., Cole., D.R., and Riciputi, L.R. (2009). Low-temperature isotopic exchange in obsidian: Implications for diffusive mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **73**, 3795-3806.
- Antonakos, A., Liarokapis, E., and Leventouri, T. (2007). Micro-Raman and FTIR studies of synthetic and natural apatites. *Biomaterials*. **28**, 3043-3054.
- Arab M., Cailleteau C., Angeli F., Devreux F., Girard L. and Spalla O. (2008). Aqueous alteration of five-oxide silicate glasses: experimental approach and Monte Carlo modeling. *J. Non-Cryst. Solids*. **354**, 155–161.
- Arnold, R.G. (1967). Range in composition and structure of 82 natural terrestrial pyrrhotites. *Can. Minerals*. **9**, 31-50.
- Avril, C., Malavergne, V., Caracas, R., Zanda, B., Reynard, B., Charon, E., Brunet, F., Borensztajn, S., Pont, S., Tarrida, M., and Guyot, F. (2013). Raman spectroscopic properties and Raman identification of CaS-MgS-MnS-FeS-Cr₂S₃ sulfides. *Meteoritics and Planetary Science*. **48**, 1415-1426.
- Azoulay, I., Remazeilles, C., and Refait, P. (2012). Determination of standard Gibbs free energy of formation of chukanovite and Pourbaix diagrams of iron in carbonated media. *Corrosion Science*. **58**, 229-236.
- Barkatt, A., Saad, E.E., Adiga, R., Sousanpour, W., Barkatt, Al., Abdel-Hadi, M.A., O'Keefe, J.A., and Alteresku, S. (1989). Leaching of natural and nuclear waste glasses in sea water. *Applied Geochemistry*. **4**, 593-603.
- Bates, J.K., Jardine, L.J., and Steindler, M.J. (1982). Hydration aging of nuclear waste glass. *Science*. **218**, 51-54.
- Bates, J.K., Seitz, M.G., and Steindler, M.J. (1984). The relevance of vapor phase hydration aging to nuclear waste isolation. *Nuclear and Chemical Waste Management*. **5**, 63-73.
- Ben Lagha, S., Crusset, D., Mabile, I., Tran, M., Bernard, M.C., and Sutter, E. (2007). Corrosion of iron: A study for radioactive waste canisters. *Journal of Nuclear Materials*. **362**, 485-492.
- Benning, L., Wilkin, R.T and Barnes, H.L. (2000). Reaction pathways in the Fe–S system below 100°C. *Chemical Geology*. **167**, 25-51.
- Bensted, J. (1979). The hydraulicity of β -Dicalcium Silicate. *Chem and Concr. Res*. **9**, 97.

Berger, G., Schott, J., and Guy, C. (1988). Behavior of Li, Rb and Cs during basalt glass and olivine dissolution and chlorite, smectite and zeolite precipitation from seawater: Experimental investigations and modelization between 50° and 300°C. *Chemical Geology*. **71**, 1235-1252.

Biagioni, C., Bonaccorsi, E., Merlino, S., and Bersani, d. (2013). New data on the thermal behavior of 14 Å tobermorite. *Cement and Concrete Research*. **49**, 48–54.

Blanc, P., Lassin, A., Piantone, P., Azaroual, M., Jacquemet, N., Fabbri, A., and Gaucher, E.C. (2012). Thermoddem: A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials. *Applied Geochemistry*. **27**, 2107-2116.

Bogomolova, L.D., Ivanov, I.A., Stefanovskii, S.V., Teplyakov, Yu.G., and Trul', O.A. (1993). The structure of aluminoborosilicate, borosilicophosphate and aluminoborosiliphosphate vitreous materials simulating vitrified radioactive wastes. *Glass Physics and Chemistry*. **19**, 413-420.

Boksay, Z., Bouquet, G., and Dobos, S. (1968). The kinetics of the formation of leached layers on glass surfaces. *Physics and Chemistry of Glasses*. **9**, 69-71.

Bosbach, D., Rabung, T., Brandt, F., and Fanghänel, T. (2004). Trivalent actinide coprecipitation with powellite (CaMoO₄): Secondary solid solution formation during HLW borosilicate-glass dissolution, *Radiochim. Acta*. **92**, 639-643.

Bourcier, W.L., Peiffer, D.W., Knauss, K.G., McKeegan, K.D. and Smith, D.K. (1990). A kinetic model for borosilicate glass dissolution based on the dissolution affinity of a surface alteration layer. *Materials Research Society Symposia Proceedings*. **176**, 209-216.

Breier, J.A., German, C.R., and White, S.N. (2009). Mineral phase analysis of deep-sea hydrothermal particulates by a Raman spectroscopy expert algorithm: Toward autonomous in situ experimentation and exploration. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. **10**, 1-5.

Brinkman, K., Fox, K., Marra, J., ppert, J., Cum, J and., Tang, M. (2013). Single phase melt processed powellite (Ba,Ca)MoO₄ for the immobilization of Mo-rich nuclear waste. *Journal of Alloys and Compounds*. **551**, 136-142.

Bunker B.C., Tallant D.R., Headley T.J., Turner G.L. and Kirpatrick R.J. (1988). The structure of leached sodium borosilicate glass. *Physics and Chemistry of Glasses*. **29**, 106-121.

Bunker, B.C. (1994). Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **179**, 300-308.

Burns, P.C., Olson, R.A., Finch, R.J., Hanchar, J.M., and Thibault, Y. (2000). KNa₃(UO₂)₂(Si₄O₁₀)₂(H₂O)₄, a new compound formed during vapor hydration of an actinide-bearing borosilicate waste glass. *Journal of Nuclear Materials*. **278**, 290-300.

Burger, E., Rebiscoul, D., Bruguier, F., Jublot, M., Lartigue, J.-E., and Gin, S. Impact of iron on nuclear glass alteration in geological repository conditions: a multiscale approach. *Applied Geochemistry*. **31**, 159-170.

Byers, C.D., Jercinovic, M.J., Ewing, R.C., and Keil, K. (1985). Basalt glass: an analogue for the evaluation of the long-term stability of nuclear waste from borosilicate glasses. *In: Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII. Eds. C.M. Jantzen, J.A. Stone, R.C. Ewings. Materials research Soc., Pittsburg, Pennsylvania*. 583-590.

Cailleteau C. (2008). Influence de la morphologie du gel sur la cinétique d'altération des verres borosilicatés : rôle du calcium et du zirconium. Thèse de l'École Polytechnique, 220 p.

- Calas, G., Cormier, L., Galois, L., and Jollivet, P. (2002). Structure property relationships in multicomponent oxide glasses. *Comptes Rendus de Chimie*. **5**, 831-843.
- Casey, W. H., and Bunker, B. (1990). Leaching of mineral and glass surfaces during dissolution. In: HOCHHELIA, M. F. & WHITE, A. F. (eds) *Mineral-water interface geochemistry*. Mineralogical Society of America, Washington. **23**, 397-426.
- Caurel, J. (1990). Altération hydrothermale du verre R7T7. Cinétique de dissolution du verre à 150 et 250°C, rôle des phases néoformées. Thèse de l'Université de Poitiers. 71 p.
- Chave, T., Frugier, P., Ayral, A., and Gin, S. (2007). Solid state diffusion during nuclear glass residual alteration in solution. *Journal of Nuclear Materials*. **362**, 466-473.
- Criscenti, J.L., Kubicki, J.D., and Brantley S.L. (2006). Silicate glass and mineral dissolution: Calculated reaction paths and activation energies for hydrolysis of a Q³-Si by H₃O⁺ using ab initio methods, *Journal of Physical Chemistry A*. **110**, 198-206.
- Crovisier, J.L., Honnorez, J., and Eberhart, J.P. (1987). Dissolution of basaltic glass in seawater: Mechanisms and rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **51**, 2977-2990.
- Crovisier, J. L., Advocat, T., and Dussossoy, J. L. (2003). Nature and role of natural alteration gels formed on the surface of ancient volcanic glasses (Natural analogs of waste containment glasses). *Journal of Nuclear Materials*. **321**, 91-109.
- Curlik, J. and Forgac, J., (1996). Mineral forms and silica diagenesis in weathering silcretes of volcanic rocks in slovakia. *Geological Carpathica*. **47**, 107-118.
- Curti, E., Crovisier, J.L., Morvan, G., and Karpoff, A.M. (2006). Long-term corrosion of two nuclear waste reference glasses (MW and SON68): A kinetic and mineral alteration study. *Applied Geochemistry*. **21**, 1152-1168.
- Daux, V., Guy, C., Advocat, T., Crovisier, J.L., and Stille, P. (1997). Kinetic aspects of basaltic glass dissolution at 90°C: role of aqueous silicon and aluminium. *Chemical Geology*. **142**, 109-126.
- David, R.B (1997). Sodium Sulphides. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.
- Davis, K.M., and Tomozawa, M. (1996). An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **201**, 177-198.
- Davison, W., Philips, N., and Tabner, B.J. (1999). Soluble iron sulfide species in natural waters: Reappraisal of their stoichiometry and stability constants. *Aquatic Sciences*. **61**, 23-43.
- De Combarieu, G. (2007). Altération du verre de confinement de déchets type R7T7 en condition de stockage géologique. Thèse de l'Université Paris XI. 241 p.
- De Combarieu, G., Schlegel, M.L., Neff, D., Foy, E., Vantelon, D., Barboux, P., and Gin, S. (2011). Glass-iron-clay interactions in a radioactive waste geological disposal: An integrated laboratory scale experiment. *Applied Geochemistry*. **26**, 65-79.
- Debure, M., Frugier, P., De Windt, L., and Gin, S. (2012). Borosilicate glass alteration driven by magnesium carbonates. *Journal of Nuclear Materials*. **420**, 347-361.
- Decarreau, A. (1985). Partitioning of divalent transition elements between octahedral sheets of trioctahedral smectites and water. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **49**, 1537-1544.

- Delage, F., Ghaleb, D., Dussossoy, J.L., Chevallier, O., and Vernaz, E. (1992). A mechanistic model for understanding nuclear waste glass dissolution. *Journal of Nuclear Materials*. **190**, 191-197.
- Delage, J.M., and Ghaleb, D. (2000). Dynamic processes during displacement cascades in oxide glasses: A molecular-dynamics study. *Physical Review (Condensed Matter and Materials Physics)*. **61**, 14481-14494.
- Dell, W.J., Bray, P.J., and Xiao, S.Z. (1983). ^{11}B NMR studies and structural modeling of Na_2O --- B_2O_3 --- SiO_2 glasses of high soda content. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **58**, 1-16.
- Deruelle, O. (1997). Etude in-situ de la couche d'altération de verres. Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris. 186 p.
- Deruelle, O., Spalla, O., Barboux, P., and Lambard, J. (2000). Growth and ripening of porous layers in water altered glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **261**, 237-251.
- Descostes, M., Blin, V., Bazer-Bachi, F., Meier, P., Grenut, B., JRadwan, J., Schlegel, M.L., Buschaert, S., Coelho, D., and Tevissen, E. (2008). Diffusion of anionic species in Callovo-Oxfordian argillites and Oxfordian limestones (Meuse/Haute-Marne, France). *Applied Geochemistry*. **23**, 655-677.
- Dillmann, P.H., Mazaudier, F., and Hoerle, S. (2004). Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. I. Rust characterisation of ancient ferrous artefacts exposed to indoor atmospheric corrosion. *Corrosion Science*. **46**, 1401-1429.
- Doremus, R. H. (1998). Diffusion of water and oxygen in quartz: reaction-diffusion model. *Earth and Planetary Science Letters*. **163**, 43-51.
- Doremus, R.H. (2004). Transport of oxygen in silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **349**, 242-247.
- Ebert, W.L., Bates, J.K., and Bourcier, W.L. (1991). The hydration of borosilicate waste glass in liquid water and steam at 200°C. *Waste Management*. **11**, 205-221.
- Edwards, H.G.M., Jorge Villar, S.E., Jehlicka, J., and Munshi, T. (2005). FT-Raman spectroscopic study of calcium-rich and magnesium-rich carbonate minerals. *Spectrochimica Acta Part A*. **61**, 2273-2280.
- Efimov Andrei, M., Pogareva Vera, G., and Shashkin Alexander, V. (2003). Water-related bands in the IR absorption spectra of silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **332**, 93-114.
- El Damrawi, G., Müller-Warmuth, W., Doweidar, H., and Gohar, I.A. (1993). B-11, Si-29, Al-27 nuclear magnetic resonance studies of Na_2O --- Al_2O_3 --- B_2O_3 --- SiO_2 glasses. *Physical Chemistry of Glasses*. **34**, 52-57.
- El Hajj, H. (2010). Influence des microorganismes sur la corrosion d'un acier non allié dans le contexte du stockage géologique profond des déchets radioactifs. Thèse de l'université de Nantes, 171 p.
- El Hajj, H., Abdelouas, A., Grambow, B., Martin, C., and Dion, M. (2010). Microbial corrosion of P235GH steel under geological conditions. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*. **35**, 248-253.

- El Mendili, Y., Abdelouas, A., and Bardeau, J.F. (2013, a). Insight into the mechanism of carbon steel corrosion under aerobic and anaerobic conditions. *Physical Chemistry and Chemical Physics*. **15**, 9197-9204.
- El Mendili, A. Abdelouas and J.-F. Bardeau. (2013, b). Corrosion of P235GH carbon steel in simulated Bure soil solution. *Journal of Materials and Environmental Science*. **4**, 786-791.
- El Mendili, Y., Abdelouas, A., Aït Chaou, A., and Bardeau, J.F. (2014, a). Carbon steel corrosion in carbon dioxide clayey-rich environment, submitted to corrosion science 2014 (a), under review.
- El Mendili, Y., Abdelouas, A., Karakurt, G., Aït Chaou, A., Bardeau, J-F., and Grenèche, J.M. (2014, b). The effect of temperature and microbial activity on carbon steel corrosion under simulated geological conditions, submitted to chemical geology 2014 (b), under review.
- El Mendili, Y., Minisini, B., Abdelouas, A., and Bardeau, J.F. (2014c). Assignment of Raman-active vibrational modes of tetragonal mackinawite: Raman investigations and Ab-Initio Calculations, RSC Advances, under review.
- Elliott, J.C. (1994). Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates. *In: Studies in Inorganic Chemistry 18*. Elsevier, p. 389.
- Endo, T., Mortland, M.M., and Pinnavaia, T.J., (1981). Properties of silica intercalated in smectites. *Clays and Clay Minerals*. **29**, 153-156.
- Ewing, R. C. (1979). Natural glasses: analogues for radioactive waste forms. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*. **1**, 57-68.
- Eyring L. (1935). The activated complex in chemical reactions. *Journal of Chemical Physics*. **3**, 107-115.
- Ferrand, K., Abdelouas, A., and Grambow, B. (2006). Water diffusion in the simulated French nuclear waste glass SON 68 contacting silica rich solutions: Experimental and modelling. *Journal of Nuclear Materials*. **355**, 54-67.
- Fillet, S. (1987). Mécanismes de corrosion et comportement des actinides dans le verre nucléaire R7T7. Thèse de l'Université de Montpellier.
- Fournier, M., Frugier, P., and Gin, S. (2013). Effect of zeolite formation on borosilicate glass dissolution kinetics. *Procedia Earth and Planetary Science*. **7**, 264 – 267.
- Fournier, M., Gin, S., and Frugier, P. (2014). Resumption of nuclear glass alteration: State of the art. *Journal of Nuclear Materials*. **448**, 348 – 363.
- Frech, R., Wang, E.C., and Bates, J.B. (1980). The IR en Raman spectra of CaCO₃ (aragonite). *Spectrochim Acta Part-A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **36**, 915-919.
- Friedman, I., and Long, W. (1984). Volcanic glasses, their origins and alteration processes. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **67**, 127-133.
- Frugier, P., Martin, C., Ribet, I., Advocat, T., and Gin, S. (2005). The effect of composition on the leaching of three nuclear waste glasses: R7T7, AVM and VRZ. *Journal of Nuclear Materials*, **346**, 194-207.

- Frugier, P., Gin, S., Lartigue, J.E., Deloule E. (2006). SON 68 glass dissolution kinetics at high reaction progress: mechanisms accounting for the residual alteration rate. *Materials Research Society Symposia Proceedings*. **932**, 305-312.
- Frugier, P., Gin, S., Minet, Y., Chave, T., Bonin, B., Godon, N., Lartigue, J.E., Jollivet, P., Ayrat, A., De Windt, L., and Santarini, G. (2008). SON68 Nuclear glass dissolution kinetics: Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model. *Journal of Nuclear Materials*, **380**, 8-21.
- Frugier, P., Chave, T., Gin, S., and Lartigue, J.E. (2009). Application of the GRAAL model to leaching experiments with SON68 nuclear glass in initially pure water. *Journal of Nuclear Materials*. **392**, 552-567.
- Galoisy, L., Pélegrin, E., Arrio, M.-A., Ildefonse, P., Calas, G., Ghaleb, D., Fillet, C., and Pacaud, F. (1999). Evidence for 6-Coordinated Zirconium in Inactive Nuclear Waste Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*. **82**, 2219-2224.
- García-Veigas, J., and Helvac, C. (2013). Mineralogy and sedimentology of the Miocene Göcenoluk borate deposit, Kirka district, western Anatolia, Turkey. *Sedimentary Geology*. **290**, 85-96.
- Garlick, G.D., and Dymond, J.R. (1970). Oxygen Isotope Exchange between Volcanic Materials and Ocean Water. *Geological Society of America Bulletin*. **81**, 2137-2142.
- Gaucher E.C., Tournassat C., Pearson F.J., Blanc P., Crouzet C., Lerouge C., and Altmann S., A robust model for pore-water chemistry of clayrock, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 6470-6487
- Geneste, G., Bouyer, F., and Gin, S. (2006). Hydrogen-sodium interdiffusion in borosilicate glasses investigated from first principles. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **352**, 3147-3152.
- Gin, S. (1994). Etude expérimentale de l'influence d'espèces aqueuses sur la cinétique de dissolution du verre nucléaire R7T7. Thèse de l'Université de Poitiers. 215 p.
- Gin, S. (2000). Protective Effect of the Alteration Gel: A key Mechanism in the Long Term Behavior of Nuclear Waste Glass, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **663**, 207-215.
- Gin, S. (2001). Protective Effect of the Alteration Gel: A Key Mechanism in the Long-Term Behavior of Nuclear Waste Glass. *Materials Research Society Symposia Proceedings*. **663**, 207-215.
- Gin, S., and Mestre, J. P. (2001). SON 68 nuclear glass alteration kinetics between pH 7 and pH 11.5. *Journal of Nuclear Materials*. **295**, 83-96.
- Gin S., Guittonneau C., Godon N., Neff D., Rebiscoul D., Cabié M., Mostefaoui S. (2011). Nuclear glass durability: New insight into alteration layer properties. *Journal of Physical Chemistry*. **115**, 18696-18706.
- Gin, S., Ryan, J.V., Schreiber, D.K., Neeway, J., and Cabié, M. (2013). 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**, 99-109.
- Godon, N., and Vernaz, E. (1990). R7T7 nuclear waste glass behavior in moist clay: role of the clay mass/glass surface area ratio. In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIII* (ed. V. M. Oversby and P. W. Brown). *Materials Research Society Symposia Proceedings*. **176**, 319-326.

Godon, N. (1997). Simulations expérimentales des interactions verres/matériaux d'environnement des essais en laboratoire aux tests in-situ. CEA/VALRHO. 503-513. Méjannes-Le-Clap-FRANCE, CEA/UNIVERSITE MONTPELLIER II Sciences et Techniques.

Godon, N., Gin, S., Rebiscoul, D., and Frugier, P. (2013). SON68 glass alteration enhanced by magnetite. *Procedia Earth and Planetary Science*. **7**, 300-303.

Goldschmidt, G.N. (1926). Skrifter Norske Videnskaps Akad. (Oslo), *I. Math. Naturwiss. Kl. Nr.*, 8, 7, 156 p.

Gong, W.L., Ewing, R.C., and Wang, L.M. (1995). Secondary phase formation and the microstructural evolution of surface layers during vapour phase alteration of the French SON 68 nuclear waste glass at 200°C. *Materials Research Society Meeting Boston, MA*.

Gong, W.L., Wang, L.M., Ewing, R.C., Vernaz, E., Bates, J.K., and Ebert, W.L. (1998). Analytical electron microscopy study of surface layers formed on the French SON68 nuclear waste glass during vapor hydration at 200°C. *Journal of Nuclear Materials*. **254**, 249-265.

Grambow, B. (1985). A general rate equation for nuclear waste glass corrosion. In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management* (ed. C.M. Jantzen, J.A. Stone, and R.C. Ewing) Mat. Res. Soc. **44**, 15-27.

Grambow B. (1987a). Nuclear Waste Glass Dissolution: Mechanism, Model, and Application. *Report to JSS Project Phase IV*. Hahn-Meitner-Institut, Berlin, Germany.

Grambow, B., Zwicky, H.U., Bart, G., Björner, I.K. and Werme, L.O. (1987b). Modeling the Effect of Iron Corrosion Products on Nuclear Glass Performance. *Materials Research Society Symposium Proceedings*. **84**, 471-81.

Grambow, B. and Muller, R., 1990. Chemistry of glass corrosion in high saline brines. In: V.M.Oversby and P.W.Brown (Editors), *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIII Symposium*. Mater. Res. Soc, Pittsburgh, PA, USA, pp. 229-240.

Grambow, B. (1993). Remaining uncertainties in predicting long-term performance of nuclear waste glass from experiments. in *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVII*, edited by Aaron Barkatt, Richard Van Konynenburg. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **333**, Pittsburgh, PA 1994.

Grambow, B., and Müller, R. (2001). First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment. *Journal of Nuclear Materials*. **298**, 112-124.

Grambow, B. (2006). Nuclear waste glass - How durable? *Elements*. **2**, 357-364.

Grauer, R. (1984). Behältermaterialien für die Endlagerung hochradioaktiver Abfälle: Korrosionschemische Aspekte. *EIR-Bericht Nr.523*, Würenlingen, Switzerland.

Greaves, G.N. (1985). EXAFS and the structure of glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*. **71**, 203-217.

Guittonneau, C., Gin, S., Godon, N., Mestre, J.P., Dugne, O., and Allegri, P. (2011). A 25-year laboratory experiment on French SON68 nuclear glass leached in a granitic environment - First investigations. *Journal of Nuclear Materials*. **408**, 73-89.

Gupta, P., Dillon, A. C., Bracker, A. S., and George, S.M. (1991). FTIR studies of H₂O and D₂O decomposition on porous silicon surfaces. *Surface Sciences*. **245**, 360-372.

- Hellmann, R., Penisson, J.M., Hervig, R.L., Thomassin, J.H., and Abrioux, M.F. (2003). An EFTEM/HRTEM high-resolution study of the near surface of labradorite feldspar altered at acid pH: evidence for interfacial dissolution-precipitation. *Physics and Chemistry of Minerals*. **30**, 192-197.
- Hench, L.L., and Clark, D.E. (1978). Physical chemistry of glass surfaces. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **28**, 83-105.
- Henry, N., Deniard, P., Jobic, S., Brec, R., Fillet, C., Bart, F., Grandjean, A., and Pinet, O. (2004). *Journal of Non-Crystalline Solids*. **333**, 199-205.
- Icenhower, J.P., Pierce, E.M., and McGrail, B.P. (2009). The Impact of Na—H⁺ Exchange on Long-Term Borosilicate Glass Corrosion: Experiments and Field Observations. In Waste Management 2009: Waste Management for the Nuclear Renaissance, March 1-5, 2009 (WM2009), Phoenix, Arizona, p. Paper No. 9404. WM Symposia, Phoenix, AZ.
- Icenhower, J.P., and Steefel, C.I. (2013). Experimentally determined dissolution kinetics of SON68 glass at 90°C over a silica saturation interval: Evidence against a linear rate law. *Journal of Nuclear Materials*. **439**, 137-147.
- Inagaki, Y., Ogata, A., Furuya, H., Idemitsu, K., Banba, T., and Maeda, T. (1996). Effects of Redox Condition on Waste Glass Corrosion in the Presence of Magnetite. *Materials Research Society Symposium Proceeding*. **412**, 257-264.
- Inagaki, Y., Furuya, H., Idemitsu, K., and Arima, T. (1998). Review of waste glass corrosion and associated radionuclide release as a part of safety assesment of entire disposal system. *Progress in Nuclear Energy*. **32**, 501-508.
- Jakli, G. (2007). The H₂O–D₂O solvent isotope effects on the molar volumes of alkali-chloride solutions at T = (288.15, 298.15, and 308.15) K. *J. Chem. Thermodynamics*. **39**, 1589-1600.
- Jégou, C. (1998). Mise en évidence expérimentale des mécanismes limitant l'altération du verre R7T7 en milieux aqueux. Critique et proposition d'évolution du formalisme cinétique, Thèse de l'Université Montpellier 2. 352 p.
- Jiricka, A., Vienna, J.D., Hrma, P., and Strachan, D.M. (2001). The effect of experimental conditions and evaluation techniques on the alteration of low activity glasses by vapor hydration. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **292**, 25-43.
- Jollivet, P., Nicolas, M., and Vernaz, E. (1998). Estimating the alteration kinetics of the french vitrified highlevel waste package in a geologic repository. *Nuclear Technology*. **123**, 67-81.
- Jollivet, P., Minet, Y., Nicolas, M., and Vernaz, E. (2000). Simulated alteration tests on non-radioactive SON68 nuclear glass in the presence of corrosion products and environmental materials. *Journal of Nuclear Materials*. **281**, 231-243.
- Jollivet, P., Gin, S., and Schumacher, S. (2012,a). Forward dissolution rate of silicate glasses of nuclear interest in clay-equilibrated groundwater. *Chemical Geology*. **330**, 207- 217.
- Jollivet, P., Frugier, P., Parisot, G., Mestre, J.-P., Brackx, E., Gin, S., and Schumacher, S. (2012,b). Effect of clayey groundwater on the dissolution rate of the simulated nuclear waste glass SON68. *Journal of Nuclear Materials*. **420**, 508-518.
- Jougnot, D., Revil, A., and Leroy, P. (2009). Diffusion of ionic tracers in the Callovo-Oxfordian clay-rock using the Donnan equilibrium model and the formation factor. *Geochemica et Cosmochimica Acta*. **73**, 2712-2726.

- Jullien, R., Hasmy, A., and Anglaret, E. (1997). Effect of cluster deformations in the DLCA modeling of the sol gel process. *Journal of Sol Gel Science and Technology*. **8**, 819-824.
- Kakiuchi, M. (2000). Distribution of isotopic water molecules, H₂O, HDO and D₂O, in vapour and liquid phases in pure water and aqueous solutions systems. *Geochimica and Cosmochimica Acta*. **64**, 1485-1492.
- Kamei, G., Yusa, Y., and Arai, T. (2000). A natural analogue of nuclear waste glass in compacted Bentonite. *Applied Geochemistry*. **15**, 141-155.
- Kirkpatrick, R.J., Yarger, J.L., McMillan, P.F., Yu, P., and Cong, X. (1997). Raman spectroscopy of C-S-H tobermorite and jennite. *Adv. Cem. Bas. Mat.* **5**, 93-99.
- Kocer, C., and Collins, R.E. (2001). Measurement of Very Slow Crack Growth in Glass. *Journal of the American Ceramic Society*. **84**, 2585-2593.
- Landford, W.A., Davis, K., Lamarche, P., Laursen, T., and Groleau, R. (1979). Hydration of soda-lime glass. *Journal of Non-Crystalline of Solids*. **33**, 249-266.
- Lanza, F., Ronsecco, C. (1982). Influence of a backfilling material on borosilicate glass leaching. In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management V* (ed. W. Lutze). 125-133. North-Holland.
- Lasaga, A.C., Soler, J.M., Ganor, J., Burch, T.E., and Nagy, K.L. (1994). Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **58**, 2361-2386.
- Lasaga, A.C. (1995). Fundamental approaches in describing mineral dissolution and precipitation rates. In: A.F. White, S.L. Brantley, (eds), *Chemical Weathering Rates of Silica Minerals. Rev. Mineral.* **31**, 23-86.
- Lebedev, A.A. (1940). Structures des verres d'après les données de l'analyse aux rayons X et l'examen des propriétés optiques. *Izvesk. Akad. Nauk SSSR Ser. Fiz.* **4**, 548-587.
- Ledieu, A., Devreux, F., Barboux, P., Sicard, L., and Spalla, O. (2004). Leaching of borosilicate glasses. I. Experiments. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **343**, 3-12.
- Lee, T.R., and Wilkin, R.T (2010). Iron hydroxy carbonate formation in zerovalent iron permeable reactive barriers: characterization and evaluation of phase stability, *Journal of Contaminant Hydrology*. **116**, 47-57.
- Lee, W., and Characklis, W.G. (1993). Corrosion of Mild Steel Under Anaerobic Biofilm. *Corrosion*. **49**, 186-199.
- Lemmens, K. (2001). The effect of clay on the dissolution of nuclear waste glass. *Journal of Nuclear Materials*. **298**, 11-18.
- Li, H., Su, Y., Li, L., and Strachan, D.M. (2001). Raman spectroscopic study of gadolinium(III) in sodium-aluminoborosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **292**, 167-176.
- Li, H., Hrma, P., Vienna, J.D., Qian, M., Su, Y., and Smith, D.E. (2003). Effects of Al₂O₃, B₂O₃, Na₂O, and SiO₂ on nepheline formation in borosilicate glasses: chemical and physical correlations. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **331**, 202-216.
- Lopez, C. (2002). Solubilité des actinides et de leurs simulants dans les verres nucléaires. Thèse de l'Université d'Orsay (Paris XI)

Luo, J.S., and Ebert, W.L. (1998). Examination of subaerially altered basaltic glass with TEM and EELS. *American Ceramic Society Proceedings*, 8 p.

Lutze, W., Malow, G., Ewing, C.R., Jercinovic, M.J. and Keil K. (1985). Alteration of basalt glasses : implications for modelling the long term stability of nuclear waste glasses. *Nature*. **314** (n°6008), 252-255.

Lutze, W., Müller, R., and Montserrat, W. (1989). Chemical corrosion of COGEMA glass R7T7 in high brine solution. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **127**, 81-88.

Mahé-Le Carlier, C. (1997). Caractérisation pétrographique et chimique d'analogues de déchets vitrifiés actuels : les scories de la métallurgie ancienne. Etude de l'altération naturelle et expérimentale. Thèse de l'Université de Lille, 337 p.

Mahé-Le Carlier, C., Le Carlier de Veslud, C., Ploquin, A., and Royer, J.-J. (2000). Natural weathering of archaeo-metallurgical slags: an analog for present day vitrified wastes. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Series IIA Earth and Planetary Science*. **330**, 179-184.

Mandaliev, P., Stumpf, T., Tits, J., Dähn, R., Walther, C., and Wieland, E. (2011). Uptake of Eu(III) by 11 Å tobermorite and xonotlite: a TRIFS and EXAFS study, *Geochim. Cosmochim. Acta*. **75**, 2017–2029.

Martin, F.A., Bataillon, C., and Schlegel, M.L. (2008). Corrosion of iron and low alloyed steel within a water saturated brick of clay under anaerobic deep geological disposal conditions: An integrated experiment. *Journal of Nuclear Materials*. **379**, 80-90.

Matson, D.W., Sharma, S.K., and Philpotts, J.A. (1983). The structure of high-silica alkali-silicate glasses. A Raman spectroscopic investigation. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **58**, 323-352.

Matzke, H., and Vernaz, E. (1993). Thermal and physicochemical properties important for the long term behavior of nuclear waste glasses. *Journal of Nuclear Materials*. **201**, 295-309.

Mayant, C., Grambow, B., Abdelouas, A., Ribet, S., and Leclercq, S. (2008). Surface site density, silicic acid retention and transport properties of compacted magnetite powder. *Physics and Chemistry of the Earth*. **33**, 991–999.

Mayant, C. (2009). Étude des propriétés de rétention et de transport de la magnétite dans un état compacté. Thèse de l'université de Nantes, 221 p.

Mazer, J.J., Stevenson, C.M., Ebert, W.L., and Bates, J.K. (1991). The experimental hydration of Obsidian as a function of relative humidity and temperature. *American Antiquity*. **56**, 504-513.

McGrail, B.P., Ebert, W.L., Bakel, A.J., and Peeler, D.K. (1997). Measurement of kinetic rate law parameters on a Na---Ca---Al borosilicate glass for low-activity waste. *Journal of Nuclear Materials*. **249**, 175-189.

McGrail, B. P., Icenhower, J. P., Shuh, D. K., Liu, P., Darab, J. G., Baer, D. R., Thevuthasen, S., Shutthanandan, V., Engelhard, M. H., Booth, C. H. and Nachimuthu, P. (2001). The structure of Na₂O–Al₂O₃–SiO₂ glass: impact on sodium ion exchange in H₂O and D₂O. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **296**, 10–26.

McKinley, I.G. (1985). The Geochemistry of the Near Field." *Technical Report 84-48*, NAGRA, Baden, Switzerland.

- McMillan, P. (1984). Structural studies of silicate glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy. *American Mineralogist*. **69**, 622-644.
- McVay, G.L., and Buckwalter, C.Q. (1983). Effect of Iron on Waste-Glass Leaching. *Journal of the American Ceramic Society*. **66**, 170-177.
- Michelin, A. (2011). Altération pluriséculaire des systèmes verre/fer en milieu anoxique : apport des analogues archéologiques à la compréhension des mécanismes. Thèse CEA, 318 p.
- Michelin, A., Burger, E., Leroy, E., Foy, E., Neff, D., Benzerara, K., Dillmann, P., and Gin, S. (2013). Effect of iron metal and siderite on the durability of simulated archeological glassy material. *Corrosion Science*. **76**, 403-414.
- Minet, Y., Bonin, B., Gin, S., and Frugier, P. (2010). Analytic implementation of the GRAAL model: Application to a R7T7-type glass package in a geological disposal environment. *Journal of Nuclear Materials*. **404**, 178-202.
- Montavon, G., Alhajji, E., and Grambow, B. (2006). Study of the interaction of Ni²⁺ and Cs⁺ on MX-80 bentonite; effect of compaction using the “capillary method”. *Environ Sci Technol*. 40(15):4672-9.
- Murphy, W.M., Oelkers, E.H., and Lichtner, P.C. (1989). Surface reaction versus diffusion control of mineral dissolution and growth rates in geochemical processes. *Chemical Geology*. **78**, 357-380.
- Mysen, B.O., Virgo, D., and Scarfe, C.M. (1980). Relations between the anionic structure and viscosity of silicate melts- A Raman spectroscopic approach. *American Mineralogist*. **65**, 690-710.
- Navarra, G., Iliopoulos, I., Militello, V., Rotolo, S.G., and Leone, M. (2005). OH-related infrared absorption bands in oxide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **351**, 1796-1800.
- Neeway, J. (2011). L'altération du verre SON68 en solutions aqueuses riches en silicium et en phase vapeur. Thèse de l'université de Nantes. 294 p.
- Neeway, J., Abdelouas, A., Grambow, B., and Schumacher, S. (2011). Dissolution mechanism of the SON68 reference nuclear waste glass: New data in dynamic system in silica saturation conditions. *Journal of nuclear materials*. **415**, 31-37.
- Neeway, J., Abdelouas, A., Grambow, B., Schumacher, S., Martin, C., Kogawa, M., Utsunomiya, S., Gin, S., and Frugier, F. (2012). Vapor hydration of SON68 glass from 90 °C to 200 °C: A kinetic study and corrosion products investigation. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **358**, 2894-2905.
- Nogami, M. (1985). Glass precipitation of the ZrO₂-SiO₂ by the sol-gel process from metal alkoxides. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **69**, 415-423.
- Noguès, J.L. (1984). Les mécanismes de corrosion des verres de confinement des produits de fission. Thèse de l'Université de Montpellier II. 322 p.
- Ojovan, M.I., Pankov, A., and Lee, W.E. (2006). The ion exchange phase in corrosion of nuclear waste glasses. *Journal of Nuclear Materials*. **358**, 57-68.
- Ollier, N. (2002). Verres de confinement de déchets nucléaires de type SON68 et leurs produits d'altération : spectroscopie optique des terres rares et de l'uranium. Thèse de l'Université Lyon 1, 200 p.
- Orlhac, X. (1999). Etude de la stabilité thermique du verre nucléaire. Modélisation de son évolution à long terme. Thèse de l'Université de Montpellier II.

- Pan, Y.-M., Jain, V., and Pensado, O. (2003). Degradation of high-level waste glass under simulated repository conditions. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **319**, 74-88.
- Parkhurst, D.L., and Appelo, C.A.J. (1999). User's guide to PHREEQC (version 2): A computer program for speciation, batch reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *Water-resources investigations Report, Denver, CO, USA*.
- Pederson, L.R., Clark, D.E., Hodges, F.N., McVay, G.L., and Rai, D. (1984). The expected environment for waste packages in a salt repository. In: G.L.McVay (Editor), *Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII*. North-Holland, New York, NY, USA, pp. 417-426
- Pederson, L.R., Baer, D.R., McVAY, G.L., and Engelhard, M.H. (1986). Reaction of soda lime silicate glass in isotopically labelled water. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **86**, 369-380.
- Pederson, L.R., McGrail, B.P., McVay, G.L., Petersen-Villalobos, D.A., and Settles, N.S. (1993). Kinetics of alkali silicate and aluminosilicate glass reactions in alkali chloride solutions: influence of surface charge. *Physics and Chemistry of Glasses*. **34**, 140-148.
- Pelegrin, E. (2000). Etude comparée de la structure locale des produits d'altération du verre SON68 et des gels naturels. Thèse de l'Université de Paris 7.
- Pelmenschikov A., Strandh H., Pettersson L.G.M., and Leszczynski J. (2000). Lattice resistance to hydrolysis of Si-O-Si bonds of silicate minerals: Ab initio calculations of a single water attack onto the (001) and (111) β -cristobalite surfaces. *Journal of Physical Chemistry B*. **104**, 5779-5783.
- Pelmenschikov, A., Leszczynski, J., and Pettersson, L.G.M. (2001). Mechanism of dissolution of neutral silica surfaces: Including effect of self-healing. *Journal of Physical Chemistry A*. **105**, 9528-9532.
- Penel, G., Leroy, G., Rey, C., and Bres, E. (1998). MicroRaman spectral study of the PO₄ and CO₃ vibrational modes in synthetic and biological apatites. *Calcif Tissue Int*. **63**, 475-81.
- Philippini, V., Naveau, A., Catalette, H., and Leclercq, S. (2005). Sorption of silicon on magnetite and other corrosion products of iron. *Journal of Nuclear Materials*. **348**, 60-69.
- Pierce, E.M., Rodriguez, E.A., Calligan, L.J., Shaw, W.J., and Pete McGrail, B. (2008). An experimental study of the dissolution rates of simulated aluminoborosilicate waste glasses as a function of pH and temperature under dilute conditions. *Applied Geochemistry*. **23**, 2559-2573.
- Pitzer, K.S., and Bradley, D.J. (1979). *Thermodynamics of High Temperature Brines*. Lawrence Berkeley Lab., Univ. California, Berkeley, CA, USA.
- Poilblanc, R., and Crasnier, F. (2006). Spectroscopies infrarouge et Raman. *EDP Sciences*.
- Pozo, C., Bildstein, O., Raynal, J., Jullien, M., and Valcke, E. (2007). Behaviour of silicon released during alteration of nuclear waste glass in compacted clay. *Applied Clay Sciences*. **35**, 258-267.
- Pye, C.C., and Rudolph, W.W. (1998). An ab initio and Raman investigation of magnesium(II) hydration. *Journal of Physical Chemistry A*. **102**, 9933-9943.
- Rebiscoul, D. (2004). Etude de la pérennité des gels d'altération de verres nucléaires. Thèse de l'Université de Montpellier 2, 288 p.

- Rebiscoul, D., Van der Lee, A., Rieutord, F., Né, F., Spalla, O., El-Mansouri, A., Frugier, P., Ayral, A., and Gin, S. (2004). Morphological evolution of alteration layers formed during nuclear glass alteration: new evidence of a gel as a diffusive barrier. *Journal of Nuclear Materials*. **326**, 9-18.
- Rémazeilles, C., Saheb, M., Neff, D., Guilminot, E., Tran, K., Bourdoiseau, J.-A., Sabot, R., Jeannin, M., Matthiesen, H., Dillmann, P. and Refait, P. (2010). Microbiologically influenced corrosion of archaeological artefacts: characterisation of iron(II) sulfides by Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*. **41**, 1425-1433.
- Renaudin, G., Russias, J., Leroux, F., Cau-dit-Coumes, C., and Frizon, F. (2009). Structural characterization of C-S-H and C-A-S-H samples—Part II: Local environment investigated by spectroscopic analyses. *Journal of Solid State Chemistry*. **182**, 3320-3329.
- Ribet, I., Gin, S., Minet, Y., Vernaz, E., Chaix, P., and Quang, D. (2001). Long-term behavior of nuclear waste glass : the r(t) operational model. *GLOBAL international conference on "Back end of the fuel cycle : From research to solutions"*, Paris, 1-9.
- Ribet, S., and Gin, S. (2004). Role of neoformed phases on the mechanisms controlling the resumption of SON68 glass alteration in alkaline media. *Journal of Nuclear Materials*. **324**, 152-164.
- Ribet, S., and Grambow, B. (2008). Modelling R7T7 glass behavior and corrosion product properties. *SUBATECH UMR 6457 Scientific Report*, 2006-2008.
- Riciputi, L. R., Elam, J. M., Anovitz, L. M. and Cole, D. R. (2002). Obsidian diffusion dating by secondary ion mass spectrometry: a test using results from Mound-65, Chalco, Mexico. *Journal of Archaeological Science*. **29**, 1055–1075.
- Ricol, S. (1995). Etude du gel d'altération des verres nucléaires et synthèse de gels modèles. Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI).
- Robert, E. Vandenberghe and Eddy De Grave: (2013). Application of Mössbauer Spectroscopy in Earth Sciences. in *Mössbauer Spectroscopy p91-186* Editors Yutaka Yoshida and Guido Langouche, Springer Berlin Heidelberg..
- Rosasco, G.J., and Blaha, J.J. (1980). Raman microprobe spectra and vibrational mode assignments of talc. *Applied Spectroscopy*. **34**, 140-144.
- Rose, P.B., Woodward, D.I., Ojovan, M.I., Hyatt, N.C., and Lee, W.E. (2011). Crystallisation of a simulated borosilicate high - level waste glass produced on a full -scale vitrification line. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **357**, 2989-3001.
- Rudolph, W.W., Irmer, G. and Hefter, G. (2003). Raman spectroscopic investigation of speciation in MgSO₄(aq). *Physical Chemistry Chemical Physics*. **5**, 5253-5261.
- Rull, F., Balarew, Ch., Alvarez, J. L., Sobron, F., and Rodriguez, A. (1994). Raman spectroscopic study of ion association in aqueous magnesium sulphate solutions. *Journal of Raman Spectroscopy*. **25**, 933-941.
- Saheb M. (2009). Les analogues archéologiques ferreux pour la compréhension des mécanismes de corrosion multiséculaire en milieu anoxique. Thèse de l'Université Paris-Est. 282 p.
- Sarma, L.P., Prasad., P.S.R., and Ravikumar, N. (1998). Raman spectroscopic study of phase transitions in natural gypsum. *Journal of Raman Spectroscopy*. **29**, 851-856.

Schlegel, M.L., Bataillon, C., Blanc, C., Prêt, D., and Foy, E. (2010). Anodic activation of iron corrosion in clay media under water-saturated conditions at 90°C: characterization of the corrosion interface. *Environmental Science and Technology*. **44**, 1503-1508.

Sharma, S.K., Misra, A.K., Clegg, S.M., Barefield, J.E., Wiens, R.C., Acosta, T.E., and Bates, D.E. (2011). Remote-Raman spectroscopic study of minerals under supercritical CO₂ relevant to Venus exploration, *Spectrochim. Acta. Part. A*. **80**, 75-81.

Smets, B.M.J., and Lommen, T.P.A. (1981a). The incorporation of aluminium and boron oxide in sodium silicate glasses, studied by X-ray photoelectron spectroscopy. *Physics and Chemistry of Glasses*. **22**, 158-162.

Smets, B.M.J., and Lommen, T.P.A. (1981b). The leaching of sodium aluminosilicate glasses, studied by secondary ion mass spectrometry. *Physics and Chemistry of Glasses*. **23**, 83-87.

Smets, R.M.J., and Lommen, T.P.A. (1983). The role of molecular water in the leaching of glass. *Physics and Chemistry of Glasses*. **24**, 35-36.

Stroncik, N.A., and Schmincke, H.-U. (2001). Evolution of palagonite: Crystallization, chemical changes, and element budget. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. **2**, 1017.

Stroncik, N.A., and Schmincke, H.-U. (2002). Palagonite - a review. *The International Journal of earth Sciences (Geologische Rundschau)*. **91**, 680-697.

Sun, K.H. (1947). Fundamental condition of glass formation. *Journal of the American Ceramic Society*. **30**, 277-281.

Suzuki-Muresan, T., Vandenborre, J., Abdelouas, A., and Grambow, B. (2011). Solution controls for dissolved silica at 25, 50 and 90 °C for quartz, Callovo-Oxfordian claystone, illite and MX80 bentonite. *Physics and Chemistry of the earth*. **36**, 1648-1660.

Techer, I. (1999). Apports des analogues naturels vitreux à la validation des codes de prédiction du comportement à long terme des verres nucléaires. Thèse de l'Université Montpellier II. 206 p.

Techer I. et al. (2001). Dissolution kinetics of basaltic glasses: control by solution chemistry and protective effect of the alteration film. *Chemical Geology*. **176**, 235-263.

Truche, L., Berger, G., Destrigneville, C., Guillaume, D., and Giffaut, E. (2010). Kinetics of pyrite to pyrrhotite reduction by hydrogen in calcite buffered solutions between 90 and 180°C: implication for the nuclear waste disposal. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **74**, 2894-2914.

Tsong, I.S.T., Housser, C.A., and White, W.B. (1981). Evidence for interdiffusion of hydronium and alkali ions in leached glasses. *Applied Physics Letters*. **39**, 669-670.

Utton, C. A., Hand, R.J., Bingham, P.A., Hyatt, N.C., Swanton, S.W., and Williams, S.J. (2013). Dissolution of vitrified wastes in a high-pH calcium-rich solution. *Journal of Nuclear Materials*. **435**, 112-122.

Valle, N., Verney-Carron, A., Sterpenich, J., Libourel, G., Deloule, E., and Jollivet, P. (2010). Elemental and isotopic (²⁹Si and ¹⁸O) tracing of glass alteration mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **74**, 3412-3431.

Van Iseghem, P., Aertsens, M., Gin, S., Deneele, D., Grambow, B., McGrail, P., Strachan, D., and Wicks, G. (2006). A Critical Evaluation of the Dissolution Mechanisms of High-level Waste Glasses

in Conditions of Relevance for Geological Disposal (GLAMOR). Contract FIKW-CT-2001-20140, European Commission.

Vernaz, E., Advocat, T., and Dussosoy, J.L. (1990). Effects of the Sa/V ratio on the long-term corrosion kinetics of R7T7 glass. *Nuclear Waste Management III, Ceram. Trans.* **9**, 175-185.

Vernaz, E., and Dussosoy J.L. (1991). Basic mechanisms of aqueous corrosion of nuclear waste glasses. *Commission of European communities final report*, 104 p.

Vernaz, E., Gin,S., Jégou,C., and Ribet, I. (2001). Present understanding of R7T7 glass alteration Kinetics and their impact on long-term behavior modeling. *Journal of Nuclear Materials*, **298**, 27- 36.

White, A.F., and Claassen, H.C. (1980). Kinetic model for the short-term dissolution of a rhyolitic glass. *Chemical Geology.* **28**, 91-109.

White, S.N. (2009). Laser Raman spectroscopy as a technique for identification of seafloor hydrothermal and cold seep minerals. *Chemical Geology.* **259**, 210–252

Wong, J., and Angell, C.A. (1976). Glass structure by spectroscopy. Marcel Dekker, Inc. New York, Basel 1976.

Wyss, H. R., and Falk, M. (1970). Infrared spectrum of HDO in water and in NaCl solution. *Canadian Journal of Chemistry.* **48**, 607.

Xiao, Y., and Lasaga, X. (1996). Ab initio quantum mechanical studies of the kinetics and mechanisms of quartz dissolution: OH catalysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* **60**, 2283-2295.

Zachariasen, W.H. (1932). The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society.* **54**, 3841-3851.

Zarzycki, J. (1982). Les verres et l'état vitreux. Édition. Masson, Paris. 391 p.

Zhiyi,Z., Gaozhi, X., Guang, P., Pinqing, Z., and Ming, Z. (2001). Application of deuterium oxide in producing silicon containing and metal containing materials. in (patent application). Pub. N 0.2 US 2001/0047665 A1. Dec. 6, 2001.

Zhou, W., Peacor, D.R., Alt, J.C., Van der Voo, R., and Kao, Li-S. (2001). TEM study of the alteration of interstitial glass in MORB by inorganic processes. *Chemical Geology.* **174**, 365-376.

Annexes

Annexe 1 : Evolution des concentrations des éléments du verre en fonction du temps ainsi que les valeurs de NL (g/m^2) et NLR ($\text{g/m}^2.\text{j}$) pour l'ensemble des expériences de lixiviation du verre SON68 en mode dynamique.

Annexe 2 : Profils TOF-SIMS des éléments pour une lame de verre SON68 non dopé altérée après 456 jours dans l'eau de CO_x dopée en ^{29}Si .

Annexe 3 : Spectres FTIR pour toutes les lames de verre hydratées.

Annexe 4 : Evolution en fonction du temps des épaisseurs de couches d'altération (en μm) pour l'ensemble de lames de verre hydratées.

Annexe 5 : Evolution en fonction du temps des vitesses d'hydratation VH (en $\text{g/m}^2.\text{j}$) pour l'ensemble de lames de verre hydratées.

Annexe 6 : Profils d'altération observés par le MEB pour l'ensemble de lames de verre hydratées.

Annexe 7 : Profils TOF-SIMS des éléments pour une lame de verre SON68 hydraté à $125\text{ }^\circ\text{C}$ pour RH 95 % après 322 jours en présence de vapeur d'eau (lame 17).

Annexe 8 : Evolution en fonction du temps de pH de solutions contenant les lames de verre hydratées sous diverses conditions, et puis lixiviées dans l'eau de CO_x pendant 78 jours à $50\text{ }^\circ\text{C}$.

Annexe 9 : Evolution des concentrations des éléments du verre en fonction du temps ainsi que les valeurs de NL (g/m^2) et NLR ($\text{g/m}^2.\text{j}$) pour l'ensemble des lames de verre SON68 hydratées sous diverses conditions et puis lixiviées dans l'eau de CO_x pendant 78 jours à $50\text{ }^\circ\text{C}$.

Annexe 10 : Effet de la température d'hydratation sur l'altération du verre dans l'eau de CO_x à $50\text{ }^\circ\text{C}$.

Annexe 11 : Effet de l'humidité relative sur l'altération du verre dans l'eau de CO_x à $50\text{ }^\circ\text{C}$.

Annexe 12 : Evolution (en mg/L) des concentrations des ions en fonction du temps dans les lixiviats pour les différentes cellules de percolation.

Annexe 13 : Evolution des concentrations des éléments en fonction du temps ainsi que les valeurs de NL (g/m^2) et NLR ($\text{g/m}^2.\text{j}$) pour les différentes cellules de percolation.

Annexe 14 : Analyse par ICP-MS-HR-AL du profil de ^{29}Si dans l'argile et dans les produits de corrosion.

Annexe 1 : Evolution des concentrations des éléments du verre en fonction du temps ainsi que les valeurs de NL (g/m^2) et NLR ($g/m^2.j$) pour l'ensemble des expériences de lixiviation du verre SON68 en mode dynamique.

					B			Li		
		Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m^2)	NLR ($g/m^2.j$)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m^2)	NLR ($g/m^2.j$)	
Non de l'expérience	035 (A)	1,00	4,22	492,34	9,14E-04	9,14E-04	492,34	1,81E-03	1,81E-03	
Température	35°C	3,00	3,84	551,98	1,24E-03	1,64E-04	551,98	2,55E-03	3,72E-04	
Eau de CO _x non dopée, pH	8	7,00	4,64	591,37	1,90E-03	1,65E-04	591,37	3,52E-03	2,43E-04	
Masse de verre (g)	0,57730	14,00	4,18	523,03	2,62E-03	1,03E-04	523,03	4,17E-03	9,29E-05	
SON68 non dopé, S_{BET} (m^2/g)	0,7275	28,00	3,22	330,06	3,12E-03	3,53E-05	330,06	4,44E-03	1,94E-05	
Surface (m^2)	0,42	56,00	4,43	188,50	4,16E-03	3,72E-05	188,50	6,82E-03	8,51E-05	
volume réacteur (mL)	30	100,00	3,72	87,00	4,77E-03	1,39E-05	87,00	7,36E-03	1,22E-05	
[Si] initiale (mg/L)	42	163,0	5,26	24,84	5,11E-03	5,51E-06	24,84	7,80E-03	6,97E-06	
S/V (m^{-1})	13999,53	202,0	5,26	20,05	5,33E-03	5,55E-06	20,05	8,11E-03	8,01E-06	
[Si] initiale mesuré (mg/L)	T (jopurs)	257,00	4,57	21,62	5,63E-03	5,43E-06	21,62	8,60E-03	8,86E-06	
	40,12	1 \pm 28	362,0	4,61	10,16	5,88E-03	2,38E-06	10,16	9,08E-03	4,58E-06
	38,88	56 \pm 100	415,00	4,53	11,97	6,04E-03	3,01E-06	11,97	9,26E-03	3,37E-06
	38,12	163	482,00	4,41	14,01	6,27E-03	3,42E-06	14,01	9,47E-03	3,10E-06
	40,23	202	653,00	4,40	7,08	6,55E-03	1,63E-06	7,08	9,71E-03	1,45E-06

		Cs			Mo			Si		
Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m^2)	NLR ($g/m^2.j$)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m^2)	NLR ($g/m^2.j$)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m^2)	NLR ($g/m^2.j$)
1,00	4,22	187,87	1,44E-03	1,44E-03	155,72	1,07E-03	1,07E-03	40608,94	1,87E-04	1,87E-04
3,00	3,84	211,54	1,97E-03	2,62E-04	176,94	1,47E-03	2,00E-04	40587,98	2,20E-04	1,66E-05
7,00	4,64	189,61	2,61E-03	1,61E-04	158,05	1,94E-03	1,19E-04	40981,01	5,29E-04	7,73E-05
14,00	4,18	139,84	3,20E-03	8,36E-05	99,00	2,17E-03	3,23E-05	41219,05	9,66E-04	6,25E-05
28,00	3,22	78,97	3,59E-03	2,80E-05	70,23	2,63E-03	3,30E-05	40657,47	1,05E-03	5,94E-06
56,00	4,43	55,38	4,98E-03	4,96E-05	45,05	3,60E-03	3,46E-05	39020,82	1,11E-03	2,18E-06
100,00	3,72	12,06	5,13E-03	3,48E-06	18,98	4,06E-03	1,06E-05	39026,26	1,38E-03	6,09E-06
163,0	5,26	8,02	5,71E-03	9,09E-06	5,61	4,36E-03	4,65E-06	38149,52	1,44E-03	1,02E-06
202,0	5,26	7,14	6,03E-03	8,33E-06	2,58	4,45E-03	2,26E-06	38799,52	-2,30E-03	-9,60E-05
257,00	4,57	6,16	6,37E-03	6,24E-06	2,85	4,59E-03	2,65E-06	37470,63	-1,83E-03	
362,0	4,61	5,86	7,01E-03	6,09E-06	2,30	4,81E-03	2,10E-06	37764,78	-1,83E-03	
415,00	4,53	3,95	7,21E-03	3,80E-06	1,82	4,90E-03	1,60E-06	37285,11	-1,83E-03	
482,00	4,41	3,52	7,45E-03	3,46E-06	1,00	4,95E-03	8,14E-07			
653,00	4,40	1,28	7,65E-03	1,18E-06	0,65	5,05E-03	5,64E-07	37647,99		

					B			Li		
		Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m^2)	NLR ($g/m^2.j$)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m^2)	NLR ($g/m^2.j$)	
Non de l'expérience	035 (B)	1,00	3,21	524,40	9,45E-04	9,45E-04	524,40	1,47E-03	1,47E-03	
Température	35°C	3,00	3,53	522,70	1,14E-03	9,87E-05	522,70	1,84E-03	1,82E-04	
Eau de CO _x non dopée, pH	8	7,00	3,70	505,51	1,52E-03	9,45E-05	505,51	2,43E-03	1,48E-04	
Masse de verre (g)	0,57732	14,00	3,60	472,20	2,11E-03	8,46E-05	472,20	3,36E-03	1,33E-04	
SON68 non dopé, S_{BET} (m^2/g)	0,7275	28,00	3,70	353,29	2,91E-03	5,72E-05	353,29	4,54E-03	8,37E-05	
Surface (m^2)	0,42	56,00	4,31	178,81	3,80E-03	3,18E-05	178,81	4,86E-03	1,17E-05	
volume réacteur (mL)	30	100,00	3,67	45,45	3,99E-03	4,14E-06	45,45	5,32E-03	1,04E-05	
[Si] initiale (mg/L)	42	163,0	3,62	26,69	4,29E-03	4,78E-06	26,69	5,77E-03	7,13E-06	
S/V (m^{-1})	14000,01	202,0	4,99	10,43	4,37E-03	2,15E-06	10,43	5,89E-03	3,15E-06	
[Si] initiale mesuré (mg/L)	T (jopurs)	257,00	5,01	15,59	4,61E-03	4,41E-06	15,59	5,90E-03	2,12E-07	
	40,12	1 \pm 28	362,0	4,97	15,20	5,04E-03	4,11E-06	15,20	6,06E-03	1,52E-06
	38,88	56 \pm 100	415,00	4,95	16,08	5,28E-03	4,37E-06	16,08	6,13E-03	1,22E-06
	38,12	163	482,00	4,92	10,88	5,46E-03	2,79E-06	10,88	6,26E-03	2,05E-06
	40,23	202	653,00	4,53	7,17	5,76E-03	1,74E-06	7,17	6,70E-03	2,53E-06

		Cs			Mo			Si		
Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m^2)	NLR ($g/m^2.j$)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m^2)	NLR ($g/m^2.j$)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m^2)	NLR ($g/m^2.j$)
1,00	3,21	141,22	1,05E-03	1,05E-03	102,36	6,80E-04	6,80E-04	40802,91	2,53E-04	2,53E-04
3,00	3,53	152,72	1,37E-03	1,60E-04	120,40	9,59E-04	1,39E-04	42456,57	9,87E-04	3,67E-04
7,00	3,70	144,74	1,80E-03	1,07E-04	99,32	1,13E-03	4,19E-05	41802,52	1,05E-03	1,48E-05
14,00	3,60	133,75	2,49E-03	9,77E-05	76,97	1,38E-03	3,63E-05	41526,41	1,35E-03	4,32E-05
28,00	3,70	94,91	3,33E-03	6,04E-05	54,31	1,81E-03	3,05E-05	40769,77	1,47E-03	8,80E-06
56,00	4,31	16,85	3,26E-03	-2,46E-06	17,81	2,02E-03	7,55E-06	39171,47	1,74E-03	9,68E-06
100,00	3,67	9,75	3,57E-03	6,98E-06	8,66	2,25E-03	5,12E-06	39003,38	1,91E-03	3,76E-06
163,0	3,62	4,02	3,74E-03	2,66E-06	5,86	2,50E-03	3,98E-06	38221,48	2,15E-03	3,91E-06
202,0	4,99	1,59	3,79E-03	1,37E-06	2,35	2,57E-03	1,81E-06	38701,48	-1,69E-03	-9,87E-05
257,00	5,01	0,19	3,79E-03	3,68E-08	0,40	2,58E-03	1,85E-07	37822,51		
362,0	4,97	0,92	3,91E-03	1,08E-06	0,64	2,65E-03	6,57E-07	37172,18		
415,00	4,95	0,65	3,94E-03	6,92E-07	0,55	2,67E-03	5,37E-07	37087,72		
482,00	4,92	1,38	4,05E-03	1,60E-06	0,72	2,72E-03	7,28E-07			
653,00	4,53	1,66	4,34E-03	1,71E-06	0,51	2,80E-03	4,55E-07	37810,67		

				B			Li				
		Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)		
Non de l'expérience	035 (C)	1,00	3,70	376,27	6,88E-04	6,88E-04	376,27	1,02E-03	1,02E-03		
Température	35°C	3,00	3,63	538,44	1,16E-03	2,38E-04	538,44	1,13E-03	5,48E-05		
Eau de COx non dopée, pH	8	7,00	3,78	361,77	1,17E-03	2,35E-06	361,77	1,36E-03	5,93E-05		
Masse de verre (g)	0,57731	14,00	3,70	299,17	1,49E-03	4,55E-05	299,17	2,15E-03	1,12E-04		
SON68 non dopé, S _{BET} (m ² /g)	0,7275	28,00	2,89	264,45	2,02E-03	3,75E-05	264,45	2,59E-03	3,17E-05		
Surface (m ²)	0,42	56,00	4,21	196,09	3,16E-03	4,09E-05	196,09	3,49E-03	3,22E-05		
volume réacteur (mL)	30	100,00	3,67	58,77	3,45E-03	6,65E-06	58,77	3,85E-03	8,21E-06		
[Si] initiale (mg/L)	42	163,0	5,12	27,77	3,89E-03	6,94E-06	27,77	4,32E-03	7,34E-06		
S/V (m ⁻¹)	13999,77	202,0	5,30	11,10	3,99E-03	2,51E-06	11,10	4,46E-03	3,76E-06		
[Si] initiale mesuré (mg/L)	T (jopurs)	257,00	4,89	22,92	4,34E-03	6,45E-06	22,92	4,77E-03	5,56E-06		
		40,12	1 [±] 28	362,0	4,90	18,93	4,87E-03	4,99E-06	18,93	5,12E-03	3,31E-06
		38,88	56 [±] 100	415,00	4,72	15,10	5,07E-03	3,77E-06	15,10	5,25E-03	2,56E-06
		38,12	163	482,00	4,75	11,30	5,26E-03	2,83E-06	11,30	5,42E-03	2,53E-06
		40,23	202	653,00	4,27	6,99	5,53E-03	1,59E-06	6,99	5,51E-03	5,00E-07

		Cs			Mo			Si		
Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)
1,00	3,70	113,53	8,59E-04	8,59E-04	120,15	8,10E-04	8,10E-04	40947,20	3,10E-04	3,10E-04
3,00	3,63	122,43	1,12E-03	1,30E-04	152,58	1,23E-03	2,08E-04	41439,75	5,81E-04	1,35E-04
7,00	3,78	111,67	1,43E-03	7,68E-05	124,47	1,43E-03	5,20E-05	41715,00	9,41E-04	9,00E-05
14,00	3,70	99,23	1,92E-03	7,06E-05	105,54	1,87E-03	6,20E-05	41107,53	1,02E-03	1,18E-05
28,00	2,89	92,54	2,72E-03	5,70E-05	62,97	2,12E-03	1,82E-05	40780,21	1,21E-03	1,35E-05
56,00	4,21	34,06	3,23E-03	1,82E-05	28,44	2,59E-03	1,66E-05	39131,38	1,40E-03	6,87E-06
100,00	3,67	14,46	3,62E-03	8,95E-06	10,10	2,81E-03	4,93E-06	38933,26	1,43E-03	6,65E-07
163,0	5,12	7,00	4,08E-03	7,28E-06	5,02	3,10E-03	4,67E-06	38146,88	1,52E-03	1,30E-06
202,0	5,30	5,02	4,30E-03	5,66E-06	2,21	3,17E-03	1,92E-06	38486,88	-3,07E-03	-1,18E-04
257,00	4,89	3,27	4,49E-03	3,40E-06	1,79	3,27E-03	1,71E-06	37227,15	-2,49E-03	
362,0	4,90	2,14	4,73E-03	2,29E-06	1,10	3,38E-03	1,04E-06	36986,58	-2,49E-03	
415,00	4,72	1,66	4,82E-03	1,71E-06	0,90	3,42E-03	8,32E-07	37327,84	-2,49E-03	
482,00	4,75	1,26	4,91E-03	1,31E-06	1,01	3,49E-03	9,73E-07			
653,00	4,27	0,89	5,05E-03	8,41E-07	0,79	3,60E-03	6,72E-07	37485,32		

				B			Li				
		Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)		
Non de l'expérience	050 (A)	1,00	3,90	624,99	1,15E-03	1,15E-03	260,60	2,29E-03	2,29E-03		
Température	50°C	3,00	4,10	1029,69	2,27E-03	5,58E-04	230,77	2,55E-03	1,29E-04		
Eau de COx non dopée, pH	8	7,00	3,65	831,74	2,60E-03	8,44E-05	191,70	2,97E-03	1,06E-04		
Masse de verre (g)	0,57732	14,00	3,71	649,04	3,22E-03	8,84E-05	130,41	3,37E-03	5,75E-05		
SON68 non dopé, S _{BET} (m ² /g)	0,7275	28,00	3,27	433,54	3,95E-03	5,20E-05	67,94	3,69E-03	2,30E-05		
Surface (m ²)	0,42	56,00	4,40	206,32	4,96E-03	3,62E-05	28,56	4,30E-03	2,17E-05		
volume réacteur (mL)	30	100,00	3,72	76,19	5,43E-03	1,06E-05	15,16	4,84E-03	1,23E-05		
[Si] initiale (ppm)	42	163,0	5,32	32,75	5,96E-03	8,38E-06	11,35	5,80E-03	1,52E-05		
S/V (m ⁻¹)	14000,01	202,0	5,50	23,49	6,22E-03	6,66E-06	9,26	6,30E-03	1,28E-05		
[Si] initiale mesuré (mg/L)	T (jopurs)	257,00	5,02	22,21	6,55E-03	6,05E-06	3,26	6,49E-03	3,41E-06		
		40,12	1 [±] 28	362,0	5,22	20,70	7,17E-03	5,88E-06	2,73	6,87E-03	3,68E-06
		38,88	56 [±] 100	415,00	5,17	16,24	7,41E-03	4,45E-06	2,14	7,02E-03	2,80E-06
		38,12	163	482,00	3,18	36,38	7,86E-03	6,81E-06	5,25	7,34E-03	4,71E-06
		40,23	202	653,00	3,11	37,49	8,95E-03	6,39E-06	5,32	8,08E-03	4,31E-06

		Cs			Mo			Si		
Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)
1,00	3,90	240,38	1,83E-03	1,83E-03	116,31	7,89E-04	7,89E-04	41242,75	4,24E-04	4,24E-04
3,00	4,10	331,27	3,05E-03	6,12E-04	182,62	1,49E-03	3,49E-04	42147,95	9,10E-04	2,43E-04
7,00	3,65	262,35	3,45E-03	9,94E-05	150,94	1,74E-03	6,28E-05	42527,26	1,43E-03	1,29E-04
14,00	3,71	169,34	3,82E-03	5,19E-05	106,02	2,02E-03	4,03E-05	41478,47	1,47E-03	6,18E-06
28,00	3,27	87,43	4,16E-03	2,50E-05	92,77	2,79E-03	5,51E-05	41134,57	1,87E-03	2,88E-05
56,00	4,40	26,78	4,50E-03	1,19E-05	30,23	3,16E-03	1,33E-05	39159,81	2,01E-03	4,92E-06
100,00	3,72	27,77	5,53E-03	2,35E-05	15,58	3,59E-03	9,63E-06	39028,08	2,24E-03	5,13E-06
163,0	5,32	11,64	6,30E-03	1,23E-05	5,62	3,90E-03	5,05E-06	38594,12	2,35E-03	1,72E-06
202,0	5,50	8,82	6,71E-03	1,05E-05	3,87	4,06E-03	4,01E-06	36711,07	1,01E-03	-3,41E-05
257,00	5,02	1,06	6,73E-03	2,46E-07	1,66	4,14E-03	1,43E-06	36305,32		
362,0	5,22	0,84	6,83E-03	9,78E-07	1,39	4,29E-03	1,44E-06	36005,73		
415,00	5,17	1,62	6,93E-03	2,00E-06	1,18	4,36E-03	1,20E-06	35213,76		
482,00	3,18	3,12	7,10E-03	2,40E-06	2,30	4,46E-03	1,57E-06			
653,00	3,11	4,24	7,61E-03	3,03E-06	1,95	4,67E-03	1,21E-06			

				B			Li				
		Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)		
Non de l'expérience	050 (B)	1,00	4,43	617,26	1,15E-03	1,15E-03	160,62	1,43E-03	1,43E-03		
Température	35°C	3,00	3,50	1021,09	2,20E-03	5,23E-04	240,75	2,49E-03	5,29E-04		
Eau de COx non dopée, pH	8	7,00	3,55	838,08	2,55E-03	8,71E-05	200,21	2,91E-03	1,06E-04		
Masse de verre (g)	0,57732	14,00	3,75	647,37	3,16E-03	8,76E-05	135,50	3,33E-03	6,00E-05		
SON68 non dopé, S _{BET} (m ² /g)	0,7275	28,00	3,18	432,38	3,86E-03	4,98E-05	90,58	4,03E-03	4,98E-05		
Surface (m2)	0,42	56,00	4,48	199,20	4,84E-03	3,50E-05	33,55	4,68E-03	2,32E-05		
volume réacteur (mL)	30	100,00	4,08	66,56	5,27E-03	9,88E-06	14,88	5,23E-03	1,25E-05		
[Si] initiale (mg/L)	42	163,0	4,58	37,90	5,82E-03	8,72E-06	9,74	5,92E-03	1,10E-05		
S/V (m-1)	13999,77	202,0	4,92	27,04	6,09E-03	6,80E-06	8,26	6,32E-03	1,03E-05		
[Si] initiale mesuré (mg/L)	T (jopurs)	257,00	4,97	23,21	6,43E-03	6,18E-06	4,89	6,64E-03	5,86E-06		
		40,12	1 [±] 28	362,0	5,03	20,76	7,02E-03	5,66E-06	3,50	7,11E-03	4,48E-06
		38,88	56 [±] 100	415,00	4,95	17,99	7,27E-03	4,78E-06	2,91	7,31E-03	3,67E-06
		38,12	163	482,00	2,87	33,92	7,66E-03	5,71E-06	4,60	7,55E-03	3,64E-06
		40,23	202	653,00	3,05	41,44	8,85E-03	6,98E-06	6,60	8,47E-03	5,34E-06

		Cs			Mo			Si		
Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)
1,00	4,43	145,34	1,12E-03	1,12E-03	179,48	1,24E-03	1,24E-03	41418,67	4,98E-04	4,98E-04
3,00	3,50	224,68	2,01E-03	4,44E-04	233,60	1,89E-03	3,26E-04	42284,57	9,55E-04	2,29E-04
7,00	3,55	186,37	2,35E-03	8,43E-05	200,47	2,26E-03	9,29E-05	41987,11	1,15E-03	4,90E-05
14,00	3,75	143,36	2,91E-03	7,96E-05	143,58	2,67E-03	5,91E-05	41131,58	1,16E-03	1,51E-06
28,00	3,18	90,84	3,46E-03	3,98E-05	59,32	2,70E-03	1,66E-06	40626,73	1,24E-03	5,96E-06
56,00	4,48	42,08	4,32E-03	3,07E-05	30,18	3,28E-03	2,09E-05	39154,13	1,55E-03	1,09E-05
100,00	4,08	16,90	4,84E-03	1,17E-05	19,53	3,92E-03	1,45E-05	39012,92	1,77E-03	4,96E-06
163,0	4,58	11,27	5,53E-03	1,10E-05	5,50	4,16E-03	3,72E-06	39372,50	2,14E-03	5,92E-06
202,0	4,92	7,51	5,83E-03	7,69E-06	2,10	4,22E-03	1,55E-06	37028,88	6,55E-04	-3,81E-05
257,00	4,97	3,98	6,06E-03	4,04E-06	1,01	4,27E-03	8,88E-07	36925,13		
362,0	5,03	2,55	6,35E-03	2,81E-06	0,84	4,35E-03	8,41E-07	35528,13		
415,00	4,95	2,18	6,48E-03	2,39E-06	0,63	4,39E-03	6,04E-07	35293,36		
482,00	2,87	4,36	6,68E-03	3,05E-06	1,21	4,44E-03	7,49E-07			
653,00	3,05	5,33	7,32E-03	3,72E-06	1,54	4,60E-03	9,58E-07			

				B			Li				
		Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)		
Non de l'expérience	050 (C)	1,00	3,53	442,50	8,05E-04	8,05E-04	164,50	1,43E-03	1,43E-03		
Température	35°C	3,00	3,58	861,89	1,82E-03	5,09E-04	243,77	2,50E-03	5,34E-04		
Eau de COx non dopée, pH	8	7,00	3,77	842,66	2,48E-03	1,65E-04	227,72	3,26E-03	1,91E-04		
Masse de verre (g)	0,57731	14,00	3,01	662,76	2,95E-03	6,66E-05	182,30	3,90E-03	9,20E-05		
SON68 non dopé, S _{BET} (m ² /g)	0,7275	28,00	2,73	451,77	3,54E-03	4,24E-05	128,35	4,76E-03	6,09E-05		
Surface (m2)	0,42	56,00	4,53	177,31	4,32E-03	2,77E-05	26,69	4,85E-03	3,19E-06		
volume réacteur (mL)	30	100,00	3,35	66,03	4,67E-03	7,92E-06	21,62	5,64E-03	1,79E-05		
[Si] initiale (mg/L)	42	163,0	4,73	39,32	5,26E-03	9,44E-06	10,09	6,33E-03	1,10E-05		
S/V (m-1)	14000,98	202,0	5,12	28,26	5,55E-03	7,43E-06	8,10	6,73E-03	1,04E-05		
[Si] initiale mesuré (mg/L)	T (jopurs)	257,00	5,11	50,34	6,36E-03	1,47E-05	7,47	7,28E-03	9,86E-06		
		40,12	1 [±] 28	362,0	5,08	40,29	7,52E-03	1,10E-05	7,04	8,25E-03	9,30E-06
		38,88	56 [±] 100	415,00	5,11	31,81	7,97E-03	8,62E-06	5,68	8,64E-03	7,37E-06
		38,12	163	482,00	3,13	31,47	8,33E-03	5,38E-06	7,05	9,04E-03	5,91E-06
		40,23	202	653,00	3,17	33,53	9,33E-03	5,83E-06	4,04	9,59E-03	3,20E-06

		Cs			Mo			Si		
Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)
1,00	3,53	133,85	1,01E-03	1,01E-03	117,54	7,89E-04	7,89E-04	40780,18	2,47E-04	2,47E-04
3,00	3,58	211,38	1,87E-03	4,31E-04	186,78	1,47E-03	3,42E-04	41349,53	5,34E-04	1,44E-04
7,00	3,77	211,93	2,59E-03	1,81E-04	154,99	1,75E-03	6,93E-05	41492,52	8,12E-04	6,95E-05
14,00	3,01	176,87	3,20E-03	8,61E-05	136,64	2,22E-03	6,67E-05	41660,64	1,23E-03	5,96E-05
28,00	2,73	114,27	3,76E-03	4,00E-05	83,19	2,53E-03	2,25E-05	41052,75	1,42E-03	1,38E-05
56,00	4,53	47,12	4,65E-03	3,19E-05	32,98	3,07E-03	1,92E-05	39152,12	1,59E-03	5,81E-06
100,00	3,35	17,55	5,03E-03	8,73E-06	19,57	3,57E-03	1,13E-05	39077,58	1,89E-03	6,79E-06
163,0	4,73	9,54	5,62E-03	9,33E-06	5,68	3,82E-03	4,07E-06	38399,47	1,91E-03	4,27E-07
202,0	5,12	7,12	5,93E-03	7,82E-06	3,56	3,95E-03	3,33E-06	37839,03	1,02E-03	-2,28E-05
257,00	5,11	6,91	6,36E-03	7,95E-06	1,96	4,05E-03	1,84E-06	36804,95		
362,0	5,08	6,72	7,17E-03	7,70E-06	1,02	4,16E-03	9,85E-07	36253,33		
415,00	5,11	3,78	7,38E-03	3,99E-06	1,80	4,26E-03	1,94E-06	36284,11		
482,00	3,13	6,27	7,70E-03	4,69E-06	1,35	4,31E-03	8,10E-07			
653,00	3,17	3,14	8,06E-03	2,13E-06	2,36	4,58E-03	1,54E-06			

					B			Li		
		Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)		Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)
Non de l'expérience	090 (A)	1,00	3,11		10649,82	1,91E-02	1,91E-02	2036,93	1,75E-02	1,75E-02
Température	90°C	3,00	3,17		27740,06	5,68E-02	1,88E-02	5128,19	5,01E-02	1,63E-02
Eau de COx non dopée, pH	8	7,00	3,27		42414,13	1,13E-01	1,40E-02	9003,14	1,13E-01	1,56E-02
Masse de verre (g)	0,57732	14,00	3,40		30866,68	1,37E-01	3,46E-03	7513,14	1,52E-01	5,56E-03
SON68 non dopé, S _{BET} (m ² /g)	0,7275	28,00	3,84		22863,12	2,00E-01	4,48E-03	4841,36	2,08E-01	4,00E-03
Surface (m ²)	0,42	56,00	4,48		8009,32	2,40E-01	1,42E-03	1529,96	2,40E-01	1,16E-03
volume réacteur (mL)	30	100,00	4,41		2500,00	2,63E-01	5,28E-04	580,78	2,69E-01	6,53E-04
[Si] initiale (mg/L)	42	163,0	4,76		960,52	2,80E-01	2,76E-04	214,95	2,87E-01	2,93E-04
S/V (m ⁻¹)	14000,01	202,0	4,98		702,65	2,89E-01	2,36E-04	154,15	2,97E-01	2,48E-04
[Si] initiale mesuré (mg/L)	T (jopurs)	257,00	4,13		822,66	3,03E-01	2,48E-04	185,65	3,12E-01	2,70E-04
	1 [±] 28	362,0	3,17		746,88	3,21E-01	1,71E-04	151,23	3,29E-01	1,65E-04
	56 [±] 100	415,00	3,11		671,53	3,29E-01	1,51E-04	132,51	3,37E-01	1,43E-04
	163	482,00	3,57		747,81	3,43E-01	2,01E-04	114,18	3,46E-01	1,43E-04
	202	653,00	3,22		683,61	3,71E-01	1,67E-04	96,63	3,65E-01	1,12E-04

		Cs			Mo			Si		
Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)
1,00	3,11	2263,91	1,69E-02	1,69E-02	2308,42	1,53E-02	1,53E-02	43875,00	1,38E-03	1,38E-03
3,00	3,17	5833,92	4,94E-02	1,63E-02	5910,00	4,46E-02	1,46E-02	47407,34	3,07E-03	8,46E-04
7,00	3,27	8287,70	9,16E-02	1,05E-02	9406,52	9,15E-02	1,17E-02	49255,70	5,02E-03	4,87E-04
14,00	3,40	7500,18	1,30E-01	5,43E-03	7672,68	1,20E-01	4,11E-03	46704,67	5,92E-03	1,28E-04
28,00	3,84	4517,16	1,70E-01	2,90E-03	4272,68	1,50E-01	2,14E-03	44367,31	7,69E-03	1,27E-04
56,00	4,48	1947,29	2,17E-01	1,66E-03	1415,65	1,73E-01	8,13E-04	40998,91	9,95E-03	8,09E-05
100,00	4,41	559,22	2,36E-01	4,49E-04	207,66	1,75E-01	3,74E-05	40022,72	1,21E-02	4,91E-05
163,0	4,76	165,99	2,48E-01	1,76E-04	135,11	1,84E-01	1,45E-04	38487,98	1,31E-02	1,55E-05
202,0	4,98	120,00	2,54E-01	1,61E-04	86,58	1,88E-01	9,49E-05	33551,24	-3,75E-03	-4,32E-04
257,00	4,13	139,19	2,63E-01	1,68E-04	82,23	1,92E-01	8,10E-05	37430,32		
362,0	3,17	112,64	2,74E-01	1,02E-04	89,99	1,99E-01	6,93E-05	29636,48		
415,00	3,11	97,66	2,78E-01	8,65E-05	78,78	2,02E-01	5,80E-05	29180,87		
482,00	3,57	93,16	2,85E-01	9,71E-05	56,08	2,05E-01	4,64E-05			
653,00	3,22	96,72	3,01E-01	9,25E-05	38,93	2,11E-01	2,99E-05	30117,27		

					B			Li		
		Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)		Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)
Non de l'expérience	090 (B)	1,00	3,74		4361,30	7,98E-03	7,98E-03	1144,09	1,00E-02	1,00E-02
Température	90°C	3,00	3,06		4974,06	1,06E-02	1,33E-03	1334,57	1,36E-02	1,80E-03
Eau de COx non dopée, pH	8	7,00	4,46		13863,12	3,88E-02	7,04E-03	3791,53	5,07E-02	9,27E-03
Masse de verre (g)	0,57729	14,00	4,15		30175,00	1,16E-01	1,11E-02	9599,71	1,75E-01	1,78E-02
SON68 non dopé, S _{BET} (m ² /g)	0,7275	28,00	4,02		29414,13	2,18E-01	7,25E-03	7717,16	2,95E-01	8,57E-03
Surface (m ²)	0,42	56,00	3,93		9345,43	2,50E-01	1,17E-03	1742,31	3,08E-01	4,42E-04
volume réacteur (mL)	30	100,00	3,42		4504,49	2,89E-01	8,72E-04	531,09	3,25E-01	3,85E-04
[Si] initiale (mg/L)	42	163,0	4,70		2955,00	3,50E-01	9,70E-04	216,96	3,45E-01	3,17E-04
S/V (m ⁻¹)	13999,28	202,0	4,90		699,20	3,56E-01	1,48E-04	153,32	3,55E-01	2,56E-04
[Si] initiale mesuré (mg/L)	T (jopurs)	257,00	1,02		4675,44	3,83E-01	5,05E-04	213,23	3,60E-01	8,88E-05
	1 [±] 28	362,0	3,15		1116,42	4,05E-01	2,10E-04	213,60	3,86E-01	2,47E-04
	56 [±] 100	415,00	3,12		1504,15	4,26E-01	3,91E-04	157,31	3,95E-01	1,74E-04
	163	482,00	2,53		917,30	4,38E-01	1,71E-04	147,85	4,04E-01	1,40E-04
	202	653,00	3,83		295,71	4,52E-01	8,61E-05	70,39	4,21E-01	9,86E-05

		Cs			Mo			Si		
Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)
1,00	3,74	1069,64	8,11E-03	8,11E-03	972,37	6,57E-03	6,57E-03	42793,12	1,00E-03	1,00E-03
3,00	3,06	1196,30	1,06E-02	1,25E-03	1086,84	8,59E-03	1,01E-03	50084,24	4,11E-03	1,55E-03
7,00	4,46	1965,34	2,38E-02	3,29E-03	2261,62	2,38E-02	3,81E-03	46552,44	4,21E-03	2,52E-05
14,00	4,15	7652,59	1,15E-01	1,31E-02	6328,72	8,69E-02	9,01E-03	43886,77	4,54E-03	4,73E-05
28,00	4,02	8294,44	2,41E-01	8,96E-03	4107,58	1,23E-01	2,61E-03	41695,07	4,80E-03	1,84E-05
56,00	3,93	2847,29	2,89E-01	1,71E-03	1472,65	1,43E-01	7,08E-04	39757,25	5,65E-03	3,01E-05
100,00	3,42	790,28	3,08E-01	4,41E-04	416,15	1,51E-01	1,73E-04	39911,13	7,43E-03	4,06E-05
163,0	4,70	372,44	3,39E-01	4,81E-04	147,58	1,59E-01	1,33E-04	38522,85	8,55E-03	1,78E-05
202,0	4,90	226,46	3,51E-01	3,16E-04	86,93	1,63E-01	8,94E-05	34565,28	-5,52E-03	-3,61E-04
257,00	1,02	360,59	3,58E-01	1,35E-04	75,06	1,64E-01	1,65E-05	32770,81		
362,0	3,15	281,63	3,87E-01	2,77E-04	55,16	1,68E-01	3,95E-05	32130,72		
415,00	3,12	187,94	3,97E-01	1,76E-04	53,47	1,70E-01	3,90E-05	36309,07		
482,00	2,53	105,16	4,02E-01	7,71E-05	44,23	1,72E-01	2,55E-05			
653,00	3,83	49,26	4,12E-01	5,95E-05	42,39	1,78E-01	3,83E-05	30576,60		

				B			Li					
		Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)			
Non de l'expérience	090 (C)	1,00	3,27	13530,86	2,44E-02	2,44E-02	2222,08	1,92E-02	1,92E-02			
Température	90°C	3,00	3,37	29944,94	6,25E-02	1,90E-02	6003,63	5,93E-02	2,01E-02			
Eau de COx non dopée, pH	8	7,00	3,32	46587,77	1,26E-01	1,58E-02	10001,15	1,27E-01	1,70E-02			
Masse de verre (g)	0,57731	14,00	3,41	35701,83	1,58E-01	4,70E-03	7553,54	1,59E-01	4,58E-03			
SON68 non dopé, S _{BET} (m ² /g)	0,7275	28,00	3,70	20073,51	1,97E-01	2,73E-03	5142,60	2,20E-01	4,33E-03			
Surface (m ²)	0,42	56,00	4,39	9178,28	2,52E-01	1,98E-03	2766,78	3,11E-01	3,25E-03			
volume réacteur (mL)	30	100,00	3,54	2509,88	2,67E-01	3,37E-04	635,09	3,26E-01	3,48E-04			
[Si] initiale (mg/L)	42	163,0	4,37	953,44	2,83E-01	2,47E-04	215,49	3,43E-01	2,74E-04			
S/V (m ⁻¹)	13999,77	202,0	4,96	999,80	2,96E-01	3,56E-04	161,99	3,54E-01	2,77E-04			
[Si] initiale mesuré (mg/L)	T (jopurs)	257,00	4,15	798,74	3,09E-01	2,33E-04	215,41	3,73E-01	3,35E-04			
	40,12	1 ^{±28}	362,0	3,12	1011,98	3,34E-01	2,36E-04	203,68	3,97E-01	2,35E-04		
	38,88	56 ^{±100}	415,00	3,03	650,71	3,41E-01	1,34E-04	130,66	4,05E-01	1,37E-04		
	38,12	163	482,00	2,58	660,84	3,50E-01	1,29E-04	125,09	4,13E-01	1,22E-04		
	40,23	202	653,00	2,61	1071,52	3,87E-01	2,19E-04	122,87	4,34E-01	1,23E-04		
				Cs			Mo			Si		
		Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)
		1,00	3,27	2446,76	1,83E-02	1,83E-02	2442,27	1,63E-02	1,63E-02	43285,64	1,17E-03	1,17E-03
		3,00	3,37	6192,34	5,32E-02	1,74E-02	6276,50	4,80E-02	1,59E-02	47402,30	3,09E-03	9,59E-04
		7,00	3,32	9847,38	1,09E-01	1,40E-02	10286,65	1,01E-01	1,33E-02	45925,00	3,46E-03	9,15E-05
		14,00	3,41	7176,79	1,33E-01	3,35E-03	7523,59	1,23E-01	3,13E-03	48898,58	6,79E-03	4,76E-04
		28,00	3,70	4537,36	1,74E-01	2,94E-03	4316,39	1,53E-01	2,14E-03	44209,47	7,59E-03	5,73E-05
		56,00	4,39	1023,11	1,81E-01	2,73E-04	1090,04	1,63E-01	3,65E-04	39899,07	7,96E-03	1,34E-05
		100,00	3,54	460,01	1,96E-01	3,43E-04	521,57	1,78E-01	3,50E-04	39251,19	8,39E-03	9,78E-06
		163,0	4,37	164,24	2,07E-01	1,61E-04	192,83	1,89E-01	1,67E-04	38380,35	9,15E-03	1,21E-05
		202,0	4,96	108,79	2,12E-01	1,37E-04	110,11	1,94E-01	1,17E-04	34549,76	-5,07E-03	-3,65E-04
		257,00	4,15	144,32	2,21E-01	1,70E-04	117,86	2,00E-01	1,19E-04	29173,29		
		362,0	3,12	132,25	2,33E-01	1,14E-04	93,83	2,07E-01	6,97E-05	41460,61		
		415,00	3,03	92,86	2,37E-01	7,35E-05	55,28	2,09E-01	3,61E-05	29105,40		
		482,00	2,58	122,71	2,43E-01	9,28E-05	53,18	2,12E-01	3,34E-05			
		653,00	2,61	144,18	2,62E-01	1,08E-04	35,46	2,15E-01	2,20E-05	29657,95		

			B			Li			
		Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)
Non de l'expérience	²⁸ Si-R7T7 (A)	1,08	4,09	11160,69	2,09E-02	1,94E-02	2536,93	2,27E-02	2,10E-02
Température	90°C	3,79	4,08	29004,03	6,83E-02	1,75E-02	5528,19	6,26E-02	1,47E-02
Eau de COx non dopée, pH	8	7,84	5,60	40493,40	1,41E-01	1,79E-02	7677,71	1,28E-01	1,61E-02
Masse de poudre de verre (g)	1,09577	15,13	5,83	29969,84	2,00E-01	8,09E-03	5535,93	1,78E-01	6,86E-03
Verre SON68 dopé en ²⁹ Si		22,14	5,73	19742,87	2,31E-01	4,51E-03	4041,36	2,13E-01	5,04E-03
% massique de ²⁹ Si dans le verre	0,14	28,04	5,35	14933,92	2,53E-01	3,61E-03	2929,96	2,31E-01	3,11E-03
S _{BET} (m ² /g)	0,3703	42,12	5,42	8428,72	2,82E-01	2,11E-03	1896,78	2,66E-01	2,49E-03
Plaque de verre (1x 1 x 0,05) cm		56,3	5,56	5030,22	3,02E-01	1,39E-03	1294,95	2,93E-01	1,85E-03
Surface (poudre + lame) (m ²)	0,41	65,4	4,86	4442,03	3,14E-01	1,29E-03	1066,10	3,05E-01	1,39E-03
volume réacteur (mL)	30	86,01	5,07	3115,08	3,33E-01	9,23E-04	753,81	3,27E-01	1,07E-03
[Si] initiale (mg/L)	42	126,1	5,01	1803,67	3,54E-01	5,41E-04	421,97	3,51E-01	5,98E-04
S/V (m ⁻¹)	13999,44	176,24	5,10	1238,52	3,75E-01	4,03E-04	237,09	3,69E-01	3,54E-04
[Si] initiale mesuré (mg/L)	T (jopurs)	247,09	4,96	923,34	3,96E-01	3,02E-04	157,14	3,86E-01	2,41E-04
40,23	1,08	314,14	3,64	1228,50	4,17E-01	3,14E-04	248,89	4,07E-01	3,06E-04
38,42	126,1	485,14	3,46	988,69	4,57E-01	2,35E-04	141,74	4,33E-01	1,56E-04
			Cs			Mo			
		Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)
		1,08	4,09	2369,64	1,84E-02	1,70E-02	2319,63	1,61E-02	1,49E-02
		3,79	4,08	5696,30	5,57E-02	1,38E-02	6454,58	5,59E-02	1,47E-02
		7,84	5,60	7998,74	1,15E-01	1,46E-02	8371,04	1,08E-01	1,29E-02
		15,13	5,83	5782,98	1,60E-01	6,19E-03	5918,73	1,48E-01	5,46E-03
		22,14	5,73	4394,44	1,95E-01	4,95E-03	4208,72	1,75E-01	3,85E-03
		28,04	5,35	3317,29	2,14E-01	3,24E-03	3478,85	1,95E-01	3,42E-03
		42,12	5,42	2150,28	2,48E-01	2,43E-03	2021,13	2,21E-01	1,85E-03
		56,3	5,56	1472,44	2,74E-01	1,81E-03	1154,90	2,37E-01	1,10E-03
		65,4	4,86	1069,77	2,83E-01	1,06E-03	801,91	2,43E-01	6,58E-04
		86,01	5,07	693,44	3,00E-01	8,09E-04	503,22	2,53E-01	5,03E-04
		126,1	5,01	400,02	3,20E-01	4,88E-04	310,20	2,66E-01	3,34E-04
		176,24	5,10	311,77	3,41E-01	4,21E-04	160,91	2,75E-01	1,75E-04
		247,09	4,96	243,25	3,64E-01	3,26E-04	135,07	2,86E-01	1,57E-04
		314,14	3,64	280,52	3,83E-01	2,89E-04	101,42	2,92E-01	8,48E-05
		485,14	3,46	202,84	4,16E-01	1,95E-04	79,96	3,03E-01	6,54E-05
			Si						
		Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	Concentration corrigée (ppb)	Rapport isotopique ²⁹ Si/ ²⁸ Si	[²⁹ Si]relâché par le verre (ppm)	[Si] _{total} relâché par le verre (ppm)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)
		1,08	4,09	42556,47	0,06	0,32	2,31	9,19E-04	8,51E-04
		3,79	4,08	49163,66	0,06	0,68	4,88	2,59E-03	6,83E-04
		7,84	5,60	42621,10	0,07	0,85	6,08	5,28E-03	6,74E-04
		15,13	5,83	38128,22	0,09	1,21	8,62	1,20E-02	7,96E-04
		22,14	5,73	37422,10	0,09	1,01	7,22	1,34E-02	6,06E-04
		28,04	5,35	36970,40	0,07	0,49	3,51	1,08E-02	2,56E-04
		42,12	5,42	36009,81	0,07	0,31	2,21	9,03E-03	1,60E-04
		56,3	5,56						
		65,4	4,86						
		86,01	5,07						
		126,1	5,01	36254,62	0,06	0,11	0,79	6,78E-03	4,88E-05
		176,24	5,10						
		247,09	4,96						
		314,14	3,64	36608,71	0,05	0,05	0,34	4,69E-03	1,49E-05
		485,14	3,46	37986,07	0,05	0,01	0,04	7,93E-04	1,63E-06

				B			Li		
		Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)
Non de l'expérience	²⁸ Si-R7T7 (B)	1,08	3,50	13214,75	2,43E-02	2,25E-02	2993,12	2,63E-02	2,44E-02
Température	90°C	3,79	3,51	33140,13	7,48E-02	1,86E-02	5987,68	6,53E-02	1,44E-02
Eau de COx non dopée, pH	8	7,84	4,82	45521,21	1,47E-01	1,78E-02	8870,62	1,38E-01	1,79E-02
Masse de poudre de verre (g)	1,09587	15,13	5,05	27218,25	1,76E-01	4,04E-03	5392,54	1,69E-01	4,31E-03
Verre SON68 dopé en ²⁹ Si		22,14	5,15	17981,51	2,00E-01	3,42E-03	4602,63	2,15E-01	6,50E-03
% massique de ²⁹ Si dans le verre	0,14	28,04	5,19	13859,00	2,20E-01	3,25E-03	3047,19	2,32E-01	2,89E-03
S _{BET} (m ² /g)	0,3703	42,12	5,24	12737,78	2,77E-01	4,07E-03	2345,40	2,84E-01	3,70E-03
Plaque de verre (1x 1 x 0,05) cm		56,3	4,98	7739,84	3,03E-01	1,87E-03	1698,49	3,20E-01	2,56E-03
Surface (poudre + lame) (m ²)	0,41	65,4	4,70	4916,85	3,12E-01	9,58E-04	1011,33	3,30E-01	1,03E-03
volume réacteur (mL)	30	86,01	4,93	3042,87	3,29E-01	8,23E-04	630,00	3,49E-01	9,65E-04
[Si] initiale (mg/L)	42	126,1	4,93	1803,79	3,51E-01	5,34E-04	422,41	3,79E-01	7,29E-04
S/V (m ⁻¹)	14000,71	176,24	4,98	1396,91	3,73E-01	4,51E-04	208,10	3,96E-01	3,55E-04
[Si] initiale mesuré (mg/L)	T (jopurs)	247,09	4,72	833,04	3,91E-01	2,51E-04	145,97	4,15E-01	2,59E-04
	40,23	1,08	^{3σ} 56,3	314,14	2,48	2318,50	269,93	4,34E-01	2,81E-04
	38,42	126,1	^{3σ} 485,14	485,14	3,68	880,15	107,26	4,59E-01	1,50E-04
				Cs			Mo		
		Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)
		1,08	3,50	2475,43	1,89E-02	1,75E-02	2406,01	1,63E-02	1,51E-02
		3,79	3,51	5884,53	5,52E-02	1,34E-02	6623,40	5,51E-02	1,43E-02
		7,84	4,82	9026,96	1,20E-01	1,60E-02	8985,93	1,08E-01	1,30E-02
		15,13	5,05	4951,82	1,38E-01	2,49E-03	5252,54	1,28E-01	2,82E-03
		22,14	5,15	4095,00	1,71E-01	4,70E-03	5067,44	1,70E-01	5,94E-03
		28,04	5,19	3297,54	1,93E-01	3,67E-03	4000,50	1,93E-01	3,85E-03
		42,12	5,24	2072,66	2,27E-01	2,40E-03	2120,25	2,19E-01	1,88E-03
		56,3	4,98	1291,62	2,47E-01	1,44E-03	1066,98	2,31E-01	8,57E-04
		65,4	4,70	1018,74	2,58E-01	1,17E-03	969,68	2,41E-01	1,10E-03
		86,01	4,93	703,65	2,77E-01	9,12E-04	555,83	2,53E-01	5,76E-04
		126,1	4,93	410,93	2,99E-01	5,56E-04	255,56	2,64E-01	2,80E-04
		176,24	4,98	337,14	3,24E-01	5,07E-04	242,72	2,81E-01	3,20E-04
		247,09	4,72	236,05	3,48E-01	3,41E-04	170,01	2,95E-01	2,09E-04
		314,14	2,48	412,32	3,72E-01	3,51E-04	182,25	3,04E-01	1,24E-04
		485,14	3,68	124,03	3,95E-01	1,37E-04	91,62	3,19E-01	8,92E-05
				Si					
		Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	Concentration corrigée (ppb)	Rapport isotopique ²⁹ Si/ ²⁸ Si	[²⁹ Si]relâché par le verre (ppm)	[Si] _{total} relâché par le verre (ppm)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)
		1,08	3,50	41642,93	0,06	0,25	1,78	6,72E-04	6,23E-04
		3,79	3,51	48644,45	0,06	0,71	5,09	2,48E-03	6,54E-04
		7,84	4,82	42398,85	0,07	0,84	6,02	4,62E-03	5,90E-04
		15,13	5,05	42199,31	0,06	0,28	2,02	2,44E-03	1,61E-04
		22,14	5,15	40567,95	0,07	0,72	5,17	8,50E-03	3,84E-04
		28,04	5,19	37970,13	0,11	1,80	12,85	3,66E-02	8,68E-04
		42,12	5,24	37893,64	0,05	0,13	0,92	3,43E-03	6,08E-05
		56,3	4,98						
		65,4	4,70						
		86,01	4,93						
		126,1	4,93	35280,64	0,06	0,01	0,07	6,07E-04	4,37E-06
		176,24	4,98						
		247,09	4,72						
		314,14	2,48	36245,00	0,06	0,06	0,44	4,08E-03	1,30E-05
		485,14	3,68	37918,22	0,05	0,07	0,51	1,06E-02	2,19E-05

			B			Li			
		Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)
Non de l'expérience	²⁸ Si-R7T7 (C)	1,08	3,41	4068,25	7,46E-03	6,91E-03	677,88	5,93E-03	5,49E-03
Température	90°C	3,79	3,40	4962,11	1,15E-02	1,49E-03	910,30	1,00E-02	1,50E-03
Eau de COx non dopée, pH	8	7,84	4,78	5785,13	1,91E-02	1,89E-03	1009,54	1,60E-02	1,49E-03
Masse de poudre de verre (g)	1,09582	15,13	4,94	42737,78	1,70E-01	2,06E-02	5185,27	1,01E-01	1,17E-02
Verre SON68 dopé en ²⁹ Si		22,14	5,06	30142,87	2,13E-01	6,24E-03	3705,71	1,28E-01	3,79E-03
% massique de ²⁹ Si dans le verre	0,14	28,04	5,19	19933,29	2,34E-01	3,47E-03	2866,78	1,47E-01	3,31E-03
S _{BET} (m ² /g)	0,3703	42,12	5,21	10610,91	2,67E-01	2,35E-03	1635,09	1,74E-01	1,90E-03
Plaque de verre (1x 1 x 0,05) cm		56,3	5,07	8285,02	3,01E-01	2,41E-03	1215,49	1,98E-01	1,70E-03
Surface (poudre + lame) (m ²)	0,41	65,4	4,55	6321,04	3,15E-01	1,49E-03	1133,93	2,13E-01	1,59E-03
volume réacteur (mL)	30	86,01	5,11	5726,64	3,53E-01	1,88E-03	962,60	2,44E-01	1,55E-03
[Si] initiale (mg/L)	42	126,1	5,09	2339,21	3,79E-01	6,47E-04	559,29	2,80E-01	8,80E-04
S/V (m ⁻¹)	14000,07	176,24	4,04	3812,72	4,35E-01	1,11E-03	589,31	3,22E-01	8,44E-04
[Si] initiale mesuré (mg/L)	T (jopurs)	247,09	4,85	1394,97	4,64E-01	4,10E-04	320,36	3,60E-01	5,33E-04
	40,23	1,08 [±] 56,3	3,13	1118,84	4,80E-01	2,40E-04	486,61	4,00E-01	5,99E-04
	38,42	126,1 [±] 485,14	3,24	1097,24	5,23E-01	2,54E-04	176,23	4,35E-01	2,06E-04
			Cs			Mo			
		Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)
		1,08	3,41	1098,65	8,35E-03	7,73E-03	839,40	5,68E-03	5,26E-03
		3,79	3,40	1321,35	1,27E-02	1,60E-03	1008,45	8,63E-03	1,09E-03
		7,84	4,78	1457,58	2,02E-02	1,86E-03	1329,32	1,59E-02	1,80E-03
		15,13	4,94	8867,39	1,50E-01	1,78E-02	11948,42	1,77E-01	2,21E-02
		22,14	5,06	6782,98	2,00E-01	7,02E-03	8035,67	2,21E-01	6,25E-03
		28,04	5,19	4542,08	2,22E-01	3,76E-03	4951,98	2,38E-01	3,03E-03
		42,12	5,21	2460,72	2,58E-01	2,57E-03	2717,88	2,75E-01	2,61E-03
		56,3	5,07	1673,35	2,88E-01	2,10E-03	1828,02	3,05E-01	2,06E-03
		65,4	4,55	2324,74	3,22E-01	3,78E-03	1166,13	3,13E-01	9,50E-04
		86,01	5,11	1008,70	3,45E-01	1,12E-03	540,25	3,25E-01	5,54E-04
		126,1	5,09	547,01	3,77E-01	8,07E-04	264,88	3,38E-01	3,30E-04
		176,24	4,04	904,66	4,42E-01	1,29E-03	238,62	3,51E-01	2,70E-04
		247,09	4,85	474,61	4,96E-01	7,67E-04	133,31	3,64E-01	1,75E-04
		314,14	3,13	601,30	5,44E-01	7,15E-04	90,98	3,69E-01	7,79E-05
		485,14	3,24	281,65	6,02E-01	3,39E-04	68,30	3,80E-01	6,36E-05
			Si						
		Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	Concentration corrigée (ppb)	Rapport isotopique ²⁹ Si/ ²⁸ Si	[²⁹ Si]relâché par le verre (ppm)	[Si] _{total} relâché par le verre (ppm)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)
		1,08	3,41	42685,56					
		3,79	3,40	49397,29					
		7,84	4,78	42558,13					
		15,13	4,94	38693,39					
		22,14	5,06	36711,84					
		28,04	5,19	36691,70					
		42,12	5,21	37313,56			Non mesurés		
		56,3	5,07						
		65,4	4,55						
		86,01	5,11						
		126,1	5,09	35243,98					
		176,24	4,04						
		247,09	4,85						
		314,14	3,13	35429,52					
		485,14	3,24	37810,66					

		B			Li				
Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)		
Non de l'expérience	SON- ²⁹ Si (A)	1,92	4,78	7547,31	1,62E-02	8,44E-03	2573,00	2,64E-02	1,37E-02
Température	90°C	2,92	4,42	8990,94	2,08E-02	4,61E-03	2785,95	3,14E-02	5,02E-03
Eau de COx dopée en ²⁹ Si, pH	8	7,00	4,64	11071,14	3,62E-02	3,78E-03	2443,90	4,14E-02	2,46E-03
Masse de poudre de verre (g)	0,55753	10,04	5,10	9805,63	4,29E-02	2,21E-03	2200,83	4,90E-02	2,48E-03
Verre SON68 non dopé		14,04	4,89	9754,54	5,40E-02	2,76E-03	2109,28	5,98E-02	2,71E-03
S _{BET} (m ² /g)	0,7275	20,76	5,00	9121,89	7,11E-02	2,54E-03	2011,75	7,82E-02	2,74E-03
Plaque de verre	(1x 1 x 0,05) cm	27,84	4,92	7697,56	8,48E-02	1,94E-03	1722,22	9,32E-02	2,12E-03
Surface (poudre + lame) (m ²)	0,41	36,9	4,98	5748,08	9,73E-02	1,38E-03	1244,72	1,06E-01	1,39E-03
volume réacteur (mL)	30	57,5	5,24	3037,82	1,13E-01	7,61E-04	817,66	1,29E-01	1,11E-03
[Si] initiale (mg/L)	42	79,42	5,09	2895,39	1,33E-01	9,18E-04	612,84	1,48E-01	8,74E-04
S/V (m ⁻¹)	13993,90	110,5	5,11	1401,47	1,45E-01	3,75E-04	746,92	1,86E-01	1,23E-03
		147,38	4,76	1096,01	1,57E-01	3,24E-04	268,70	1,97E-01	3,01E-04
		218,44	4,92	756,68	1,73E-01	2,36E-04	177,88	2,17E-01	2,75E-04
		285,38	3,27	821,16	1,86E-01	1,81E-04	338,17	2,43E-01	3,89E-04
		456,38	3,01	1177,47	2,28E-01	2,46E-04	279,27	2,92E-01	2,87E-04
		Cs			Mo				
Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)		
		1,92	4,78	2376,00	2,11E-02	1,10E-02	2742,21	2,17E-02	1,13E-02
		2,92	4,42	2091,63	2,14E-02	2,55E-04	2576,83	2,31E-02	1,40E-03
		7,00	4,64	2285,02	3,30E-02	2,83E-03	3064,09	3,83E-02	3,73E-03
		10,04	5,10	2092,92	3,94E-02	2,12E-03	2739,74	4,55E-02	2,34E-03
		14,04	4,89	1863,16	4,66E-02	1,80E-03	2540,60	5,50E-02	2,38E-03
		20,76	5,00	1772,83	6,05E-02	2,06E-03	2389,64	7,16E-02	2,47E-03
		27,84	4,92	1497,91	7,14E-02	1,55E-03	1755,40	8,12E-02	1,36E-03
		36,9	4,98	1152,27	8,20E-02	1,16E-03	1476,60	9,44E-02	1,46E-03
		57,5	5,24	674,33	9,70E-02	7,30E-04	882,93	1,12E-01	8,73E-04
		79,42	5,09	561,28	1,12E-01	6,97E-04	415,54	1,20E-01	3,54E-04
		110,5	5,11	701,57	1,43E-01	9,72E-04	120,44	1,23E-01	8,28E-05
		147,38	4,76	238,19	1,50E-01	2,12E-04	119,50	1,28E-01	1,33E-04
		218,44	4,92	146,92	1,64E-01	1,86E-04	95,25	1,35E-01	1,08E-04
		285,38	3,27	239,38	1,79E-01	2,24E-04	90,90	1,40E-01	6,98E-05
		456,38	3,01	198,71	2,07E-01	1,65E-04	85,68	1,50E-01	6,14E-05

		B			Li				
Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)		
Non de l'expérience	SON- ²⁹ Si (B)	1,92	4,56	17553,83	3,74E-02	1,95E-02	3208,19	3,26E-02	1,70E-02
Température	90°C	2,92	4,58	26942,48	5,99E-02	2,25E-02	4842,69	5,14E-02	1,89E-02
Eau de COx dopée en ²⁹ Si, pH	8	7,00	4,74	39927,54	1,28E-01	1,66E-02	8713,46	1,30E-01	1,93E-02
Masse de poudre de verre (g)	0,55758	10,04	5,36	37820,78	1,62E-01	1,15E-02	8279,91	1,67E-01	1,21E-02
Verre SON68 non dopé		14,04	4,92	30337,23	1,88E-01	6,41E-03	6417,16	1,90E-01	5,92E-03
S _{BET} (m ² /g)	0,7275	20,76	5,05	21300,39	2,21E-01	4,82E-03	4642,31	2,26E-01	5,28E-03
Plaque de verre	(1x 1 x 0,05) cm	27,84	4,95	14418,12	2,43E-01	3,18E-03	3002,69	2,47E-01	2,93E-03
Surface (poudre + lame) (m ²)	0,41	36,9	5,02	9521,16	2,65E-01	2,40E-03	2009,65	2,69E-01	2,47E-03
volume réacteur (mL)	30	57,5	4,78	5220,06	2,94E-01	1,43E-03	1207,80	3,03E-01	1,67E-03
[Si] initiale (mg/L)	42	79,42	4,87	3333,04	3,17E-01	1,05E-03	793,25	3,30E-01	1,22E-03
S/V (m ⁻¹)	13995,15	110,5	5,35	1665,13	3,35E-01	5,79E-04	473,12	3,56E-01	8,43E-04
		147,38	4,13	1457,24	3,52E-01	4,57E-04	386,00	3,78E-01	5,82E-04
		218,44	4,92	805,86	3,73E-01	2,96E-04	213,20	4,05E-01	3,84E-04
		285,38	3,16	1095,77	3,92E-01	2,87E-04	300,45	4,31E-01	3,89E-04
		456,38	2,97	882,07	4,29E-01	2,14E-04	221,62	4,77E-01	2,65E-04
		Cs			Mo				
Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)		
		1,92	4,56	3401,65	3,00E-02	1,56E-02	3840,71	3,01E-02	1,57E-02
		2,92	4,58	4988,87	4,61E-02	1,62E-02	5908,47	4,83E-02	1,82E-02
		7,00	4,74	9045,10	1,17E-01	1,73E-02	11627,99	1,33E-01	2,07E-02
		10,04	5,36	8665,34	1,50E-01	1,10E-02	10766,53	1,68E-01	1,16E-02
		14,04	4,92	8094,44	1,89E-01	9,57E-03	8729,64	1,96E-01	7,04E-03
		20,76	5,05	4934,20	2,12E-01	3,45E-03	6432,65	2,35E-01	5,85E-03
		27,84	4,95	3234,20	2,31E-01	2,76E-03	4475,60	2,63E-01	3,88E-03
		36,9	5,02	2260,73	2,54E-01	2,49E-03	2620,53	2,82E-01	2,11E-03
		57,5	4,78	1158,98	2,80E-01	1,24E-03	884,04	2,94E-01	5,68E-04
		79,42	4,87	820,80	3,04E-01	1,10E-03	312,73	2,99E-01	2,38E-04
		110,5	5,35	458,16	3,25E-01	6,75E-04	169,72	3,06E-01	2,19E-04
		147,38	4,13	342,48	3,40E-01	4,25E-04	102,85	3,10E-01	1,05E-04
		218,44	4,92	174,21	3,59E-01	2,58E-04	99,13	3,19E-01	1,36E-04
		285,38	3,16	251,35	3,77E-01	2,71E-04	84,99	3,24E-01	7,40E-05
		456,38	2,97	170,63	4,05E-01	1,67E-04	87,91	3,37E-01	7,41E-05

		B			Li				
Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)		
Non de l'expérience	SON- ²⁹ Si (C)	1,92	4,41	17910,46	3,78E-02	1,97E-02	3251,77	3,27E-02	1,71E-02
Température	90°C	2,92	4,67	27379,45	6,07E-02	2,29E-02	4891,31	5,18E-02	1,91E-02
Eau de COx dopée en ²⁹ Si, pH	8	7,00	4,89	40794,67	1,32E-01	1,74E-02	10716,70	1,60E-01	2,64E-02
Masse de poudre de verre (g)	0,55766	10,04	5,37	41196,44	1,75E-01	1,41E-02	7740,40	1,74E-01	4,65E-03
Verre SON68 non dopé		20,76	5,00	28316,87	2,59E-01	8,38E-03	6749,75	2,89E-01	9,60E-02
S _{BET} (m ² /g)	0,7275	27,84	4,87	22160,88	3,03E-01	6,16E-03	5174,11	3,38E-01	6,91E-03
Plaque de verre (1x 1 x 0,05) cm		36,9	4,98	16231,09	3,47E-01	4,85E-03	2399,57	3,53E-01	1,62E-03
Surface (poudre + lame) (m ²)	0,41	57,5	4,43	8120,06	3,89E-01	2,08E-03	1580,12	4,00E-01	2,29E-03
volume réacteur (mL)	30	79,42	4,75	3925,27	4,15E-01	1,15E-03	895,14	4,30E-01	1,38E-03
[Si] initiale (mg/L)	42	110,5	4,38	2930,86	4,46E-01	1,01E-03	675,37	4,66E-01	1,14E-03
S/V (m ⁻¹)	13997,16	147,38	4,00	2374,69	4,75E-01	7,90E-04	499,65	4,95E-01	7,92E-04
		218,44	5,03	1261,76	5,13E-01	5,33E-04	273,15	5,35E-01	5,63E-04
		285,38	2,85	1755,33	5,45E-01	4,75E-04	298,38	5,61E-01	3,83E-04
		456,38	3,05	1472,86	6,18E-01	4,29E-04	336,91	6,43E-01	4,83E-04
		Cs			Mo				
Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)		
		1,92	4,41	3552,68	3,10E-02	1,62E-02	3921,27	3,05E-02	1,59E-02
		2,92	4,67	5100,05	4,72E-02	1,61E-02	5676,50	4,67E-02	1,62E-02
		7,00	4,89	11568,49	1,49E-01	2,49E-02	12142,65	1,40E-01	2,28E-02
		10,04	5,37	8531,35	1,64E-01	4,94E-03	12004,59	1,85E-01	1,47E-02
		14,04	4,86	8960,88	2,14E-01	1,25E-02	8058,39	1,97E-01	3,14E-03
		20,76	5,00	7280,13	2,71E-01	8,52E-03	7990,41	2,64E-01	9,99E-03
		27,84	4,87	5486,95	3,15E-01	6,10E-03	5821,43	3,03E-01	5,46E-03
		36,9	4,98	2578,88	3,28E-01	1,51E-03	3525,32	3,31E-01	3,10E-03
		57,5	4,43	1786,23	3,75E-01	2,24E-03	1281,32	3,48E-01	8,49E-04
		79,42	4,75	990,36	4,03E-01	1,28E-03	520,42	3,59E-01	4,68E-04
		110,5	4,38	705,42	4,33E-01	9,87E-04	356,67	3,72E-01	4,19E-04
		147,38	4,00	500,89	4,58E-01	6,61E-04	151,98	3,77E-01	1,40E-04
		218,44	5,03	252,86	4,88E-01	4,31E-04	115,88	3,89E-01	1,70E-04
		285,38	2,85	262,49	5,07E-01	2,78E-04	119,02	3,96E-01	1,02E-04
		456,38	3,05	226,79	5,52E-01	2,62E-04	84,13	4,09E-01	7,62E-05

		B			Li				
Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)		
Non de l'expérience	²⁹ Si-R7T7 (A)	1,00	5,76	9315,09	1,82E-02	1,82E-02	1703,79	1,59E-02	1,59E-02
Température	90°C	3,00	4,41	22680,58	5,13E-02	1,66E-02	4142,34	4,47E-02	1,44E-02
Eau de COx dopée en ²⁹ Si, pH	8	8,00	4,50	32536,54	1,10E-01	1,17E-02	6044,25	9,69E-02	1,04E-02
Masse de poudre de verre (g)	1,09582	15,00	4,21	26973,90	1,47E-01	5,39E-03	5409,11	1,37E-01	5,67E-03
Verre SON68 dopé en ²⁹ Si		29,00	5,02	14060,37	1,85E-01	2,71E-03	3160,80	1,82E-01	3,27E-03
% massique de ²⁹ Si dans le verre	0,14	57,00	5,35	6058,35	2,28E-01	1,52E-03	1318,04	2,26E-01	1,54E-03
S _{BET} (m ² /g)	0,3703	100,00	5,20	3994,67	2,81E-01	1,23E-03	452,79	2,49E-01	5,42E-04
Surface (m ²)	0,41	150,4	5,55	798,08	2,90E-01	1,75E-04	144,36	2,59E-01	1,92E-04
volume réacteur (mL)	30	212,4	5,29	570,47	3,02E-01	1,89E-04	115,69	2,70E-01	1,83E-04
		Cs			Mo				
Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	Concentration corrigée (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)		
		1,00	5,76	1929,22	1,56E-02	1,56E-02	1728,63	1,24E-02	1,24E-02
		3,00	4,41	4881,20	4,56E-02	1,50E-02	4231,58	3,53E-02	1,14E-02
		8,00	4,50	6887,91	9,62E-02	1,01E-02	6284,04	7,75E-02	8,45E-03
		15,00	4,21	5450,07	1,25E-01	4,16E-03	4628,73	9,67E-02	2,74E-03
		29,00	5,02	3714,42	1,78E-01	3,77E-03	3089,72	1,35E-01	2,70E-03
		57,00	5,35	1208,03	2,07E-01	1,01E-03	989,85	1,54E-01	7,08E-04
		100,00	5,20	428,83	2,26E-01	4,47E-04	338,13	1,67E-01	2,99E-04
		150,4	5,55	180,00	2,37E-01	2,25E-04	130,00	1,74E-01	1,37E-04
		212,4	5,29	127,72	2,48E-01	1,71E-04	77,91	1,80E-01	8,78E-05

		B			Li				
Non de l'expérience	Température	Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	Concentration corrigée (ppb)			Concentration corrigée (ppb)		
				NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)		
²⁹ Si-R7T7 (B)	90°C	1,00	5,78	9238,15	1,80E-02	1,80E-02	1677,95	1,56E-02	1,56E-02
Eau de COX dopée en ²⁹ Si, pH	8	3,00	4,55	22038,61	5,03E-02	1,61E-02	4234,94	4,59E-02	1,52E-02
Masse de poudre de verre (g)	1,09576	8,00	4,08	33983,57	1,10E-01	1,19E-02	6894,56	1,05E-01	1,19E-02
Verre SON68 dopé en ²⁹ Si		15,00	4,20	28212,58	1,49E-01	5,63E-03	5353,57	1,37E-01	4,57E-03
% massique de ²⁹ Si dans le verre	0,14	29,00	4,31	12549,33	1,69E-01	1,38E-03	3296,15	1,78E-01	2,90E-03
S _{BET} (m ² /g)	0,3703	57,00	4,38	4540,98	1,89E-01	7,30E-04	1493,41	2,17E-01	1,40E-03
Surface (m ²)	0,41	100,00	4,65	2196,44	2,12E-01	5,38E-04	494,42	2,39E-01	4,97E-04
volume réacteur (mL)	30	150,4	4,71	1320,11	2,30E-01	3,59E-04	478,00	2,73E-01	6,80E-04
[Si] initiale (mg/L)	42	212,4	4,84	1220,31	2,53E-01	3,70E-04	154,79	2,84E-01	1,86E-04
S/V (m ⁻¹)	13999,31								

		Cs			Mo		
Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	Concentration corrigée (ppb)			Concentration corrigée (ppb)		
		NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)		
1,00	5,78	1785,01	1,44E-02	1,44E-02	1707,01	1,23E-02	1,23E-02
3,00	4,55	4823,25	4,52E-02	1,54E-02	4176,40	3,51E-02	1,14E-02
8,00	4,08	6970,62	9,37E-02	9,69E-03	5167,93	6,32E-02	5,64E-03
15,00	4,20	5211,25	1,19E-01	3,58E-03	4415,54	8,64E-02	3,30E-03
29,00	4,31	3353,88	1,56E-01	2,65E-03	2896,44	1,15E-01	2,04E-03
57,00	4,38	1291,62	1,81E-01	9,07E-04	1129,50	1,34E-01	6,96E-04
100,00	4,65	427,31	1,97E-01	3,64E-04	365,25	1,46E-01	2,66E-04
150,4	4,71	252,00	2,11E-01	2,80E-04	142,00	1,52E-01	1,21E-04
212,4	4,84	191,30	2,25E-01	2,32E-04	153,68	1,62E-01	1,67E-04

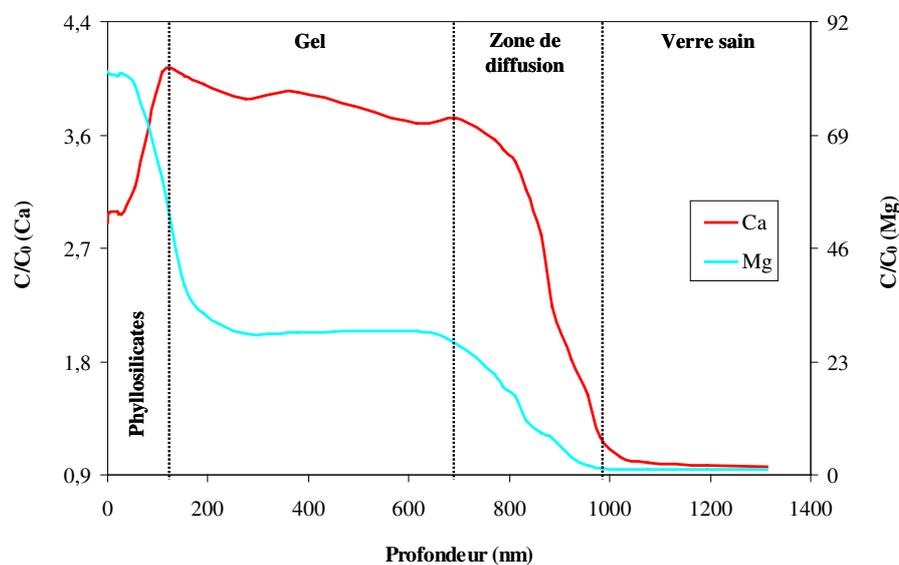
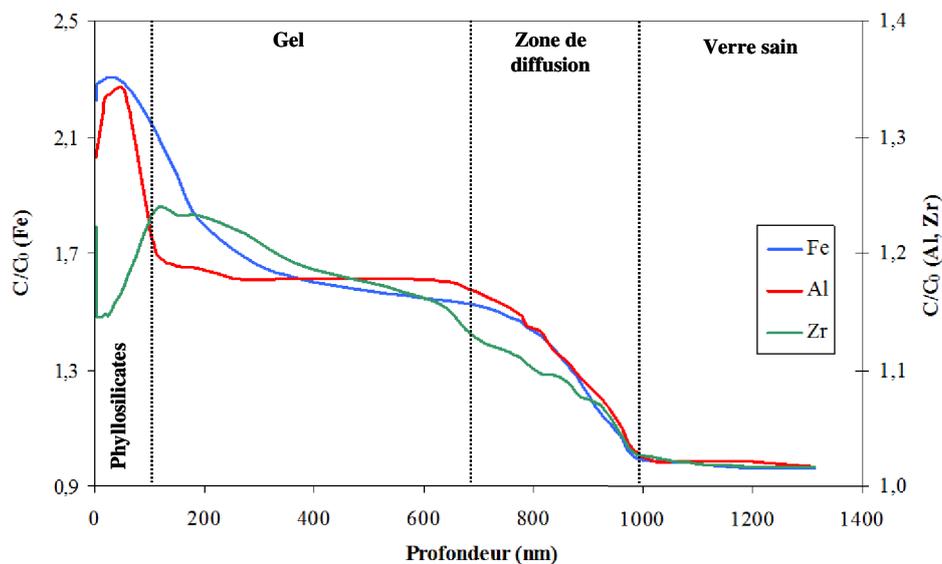
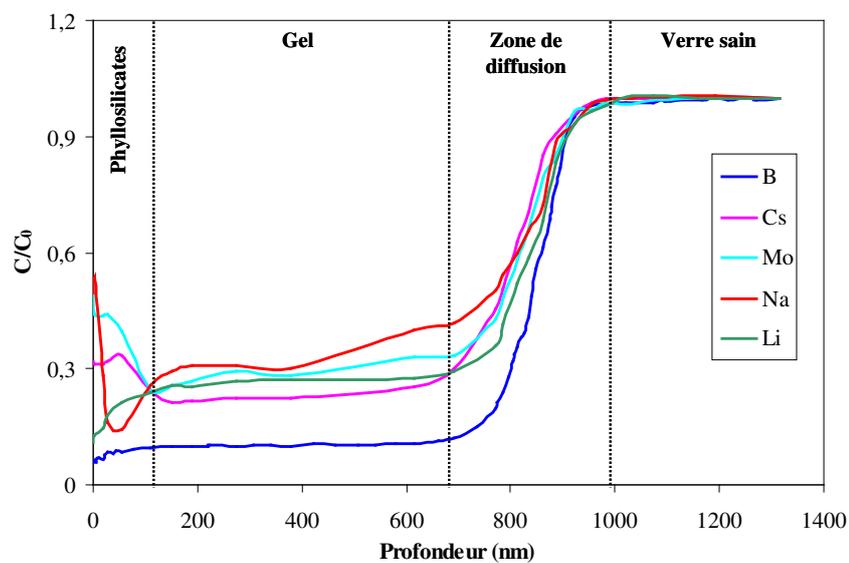
		B			Li				
Non de l'expérience	Température	Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	Concentration corrigée (ppb)			Concentration corrigée (ppb)		
				NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)		
²⁹ Si-R7T7 (C)	90°C	1,00	5,80	9313,56	1,82E-02	1,82E-02	1685,26	1,57E-02	1,57E-02
Eau de COX dopée en ²⁹ Si, pH	8	3,00	4,50	22543,98	5,13E-02	1,65E-02	4212,98	4,56E-02	1,50E-02
Masse de poudre de verre (g)	1,0958	8,00	4,23	33429,52	1,10E-01	1,17E-02	6729,25	1,04E-01	1,18E-02
Verre SON68 dopé en ²⁹ Si		15,00	4,19	27810,66	1,49E-01	5,55E-03	5338,31	1,37E-01	4,71E-03
% massique de ²⁹ Si dans le verre	0,14	29,00	4,81	14893,64	1,88E-01	2,78E-03	3216,53	1,83E-01	3,23E-03
S _{BET} (m ² /g)	0,3703	57,00	4,95	6280,64	2,27E-01	1,40E-03	1392,94	2,25E-01	1,50E-03
Surface (m ²)	0,41	100,00	4,83	2145,00	2,48E-01	4,86E-04	460,62	2,46E-01	4,89E-04
volume réacteur (mL)	30	150,4	4,83	918,22	2,60E-01	2,40E-04	170,00	2,56E-01	2,01E-04
[Si] initiale (mg/L)	42	212,4	4,92	567,95	2,70E-01	1,69E-04	196,14	2,74E-01	2,98E-04
S/V (m ⁻¹)	13999,82								

		Cs			Mo		
Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	Concentration corrigée (ppb)			Concentration corrigée (ppb)		
		NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)		
1,00	5,80	1807,62	1,46E-02	1,46E-02	1715,40	1,24E-02	1,24E-02
3,00	4,50	4844,68	4,54E-02	1,54E-02	4195,45	3,51E-02	1,14E-02
8,00	4,23	6998,63	9,52E-02	9,98E-03	6123,32	7,41E-02	7,79E-03
15,00	4,19	5492,79	1,24E-01	4,11E-03	4750,42	9,56E-02	3,07E-03
29,00	4,81	3246,02	1,63E-01	2,75E-03	2794,67	1,24E-01	2,06E-03
57,00	4,95	1178,43	1,89E-01	9,55E-04	1012,98	1,44E-01	7,12E-04
100,00	4,83	418,03	2,06E-01	3,91E-04	353,88	1,57E-01	2,85E-04
150,4	4,83	172,00	2,15E-01	1,79E-04	141,02	1,63E-01	1,26E-04
212,4	4,92	101,94	2,23E-01	1,22E-04	74,13	1,68E-01	7,51E-05

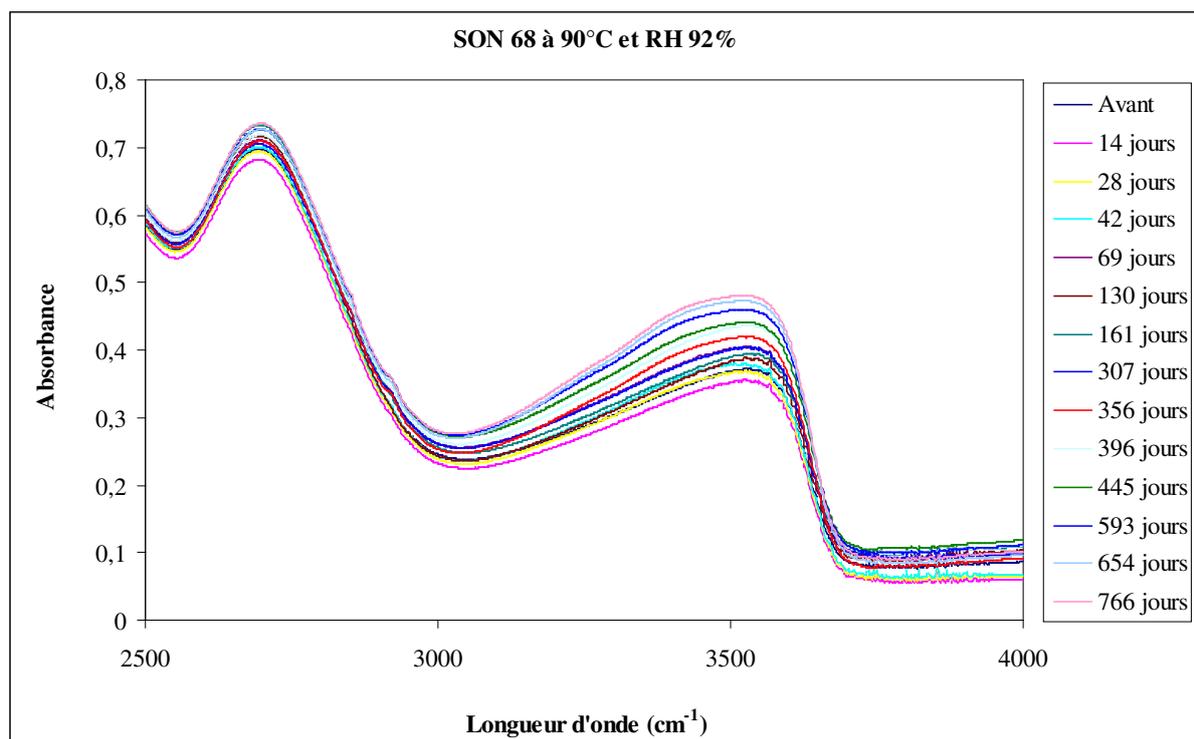
Concentrations en (mg/L) des ions pour les expériences de lixiviation du verre "Naturel" dans l'eau de COX naturelle, pH 8, [Si] _{init} = 42 mg/L												
35°C							50°C					
T(jours)	[Na]	[K]	[Mg]	[Ca]	[Cl]	[SO4]	[Na]	[K]	[Mg]	[Ca]	[Cl]	[SO4]
1	1033,45	47,64	114,39	247,78	1545,2	1022,0	1000,37	44,79	95,41	247,86	1529,6	1014,8
3	1016,04	49,09	112,39	249,75	1550,4	1025,2	989,85	43,29	94,32	242,70	1507,6	999,2
7	1022,18	52,82	110,39	257,94	1542,2	1020,4	986,96	≠	93,32	236,21	1504,0	996,2
14	1009,62	49,38	111,65	246,94	1545,8	1027,6	975,82	45,28	92,70	233,13	1530,4	1017,2
28	973,42	48,44	112,31	233,79	1535,0	1018,0	961,84	48,68	93,66	217,01	1652,4	1030,4
56	974,76	45,93	113,29	221,91	1593,2	1023,8	981,40	50,79	94,11	212,00	1651,6	1004,0
100	1124,40	45,43	112,92	190,88	1529,4	1022,2	1114,45	45,92	94,37	177,62	1479,6	987,8
163	1065,65	45,40	113,39	178,10	1512,6	1007,8	1060,83	44,58	94,98	162,49	1508,2	989,8
202	1022,25	45,91	113,30	189,31	1521,0	988,8	1025,88	43,45	95,06	179,67	1519,2	988,8
257	997,92	45,12	113,29	170,16	≠	≠	931,03	42,94	94,29	163,13	≠	≠
362	1074,43	39,23	112,88	182,85	1475,0	980,5	954,54	41,39	94,43	165,18	1505,0	961,9
482	1003,39	39,78	112,83	189,85	1451,6	969,0	959,04	39,93	94,29	159,24	1463,6	958,5
653	994,09	39,83	112,97	183,57	1451,0	969,1	959,58	39,60	94,33	159,30	1468,3	947,2
90°C												
T(jours)	[Na]	[K]	[Mg]	[Ca]	[Cl]	[SO4]						
1	991,00	42,30	53,40	250,30	1425,0	935,9						
3	1031,70	45,40	54,70	259,20	1487,0	977,1						
7	1065,10	48,50	47,10	274,20	1518,0	996,4						
14	1207,30	49,30	41,64	292,10	1647,0	1078,5						
28	1100,10	44,20	44,87	256,80	1525,0	1002,4						
56	998,30	42,90	47,52	237,70	≠	917,2						
100	999,15	42,60	51,82	154,90	≠	≠						
163	1021,40	42,50	51,79	163,26	1478,0	904,4						
257	1012,80	41,70	49,52	159,28	≠	≠						
362	981,95	40,40	51,13	156,30	≠	883,0						
482	955,25	38,93	49,50	149,75	1467,0	876,0						
653	937,18	38,28	49,78	136,55	1464,7	877,8						

Concentrations en (mg/L) des ions pour l'expérience de lixiviation du verre Naturel dans l'eau de COX dopée en ²⁹ Si à 90°C, pH 8, [Si] _{init} = 42 mg/L							Concentrations en (mg/L) des ions pour l'expérience de lixiviation du verre dopé en ²⁹ Si dans l'eau de COX naturelle à 90°C, pH 8, [Si] _{init} = 42 mg/L						
T(jours)	[Na]	[K]	[Mg]	[Ca]	[Cl]	[SO4]	T(jours)	[Na]	[K]	[Mg]	[Ca]	[Cl]	[SO4]
2	1051,89	45,40	54,98	246,54	1,9	949,6	1	1009,12	42,24	54,62	206,63	1463,6	984,8
3	1044,88	46,50	46,43	246,49	2,9	957,6	4	1047,59	45,77	50,89	235,52	1487,9	997,2
7	1078,95	46,84	42,94	273,92	7,0	998,4	8	1062,13	47,34	46,40	234,97	1498,8	1011,2
10	1070,96	49,53	42,01	258,38	14,0	965,2	15	1070,58	48,92	42,71	233,68	1476,8	991,2
14	1051,69	48,26	42,35	252,64	≠	≠	22	965,96	45,90	43,69	218,56	≠	≠
21	1016,01	46,91	43,01	251,27	≠	≠	65	966,06	41,24	46,08	157,06	≠	989,6
28	999,45	44,01	45,15	244,24	27,8	949,6	86	963,76	41,05	51,69	≠	1477,4	990,0
37	969,91	43,02	44,75	209,99	≠	≠	126	961,14	39,09	52,26	≠	≠	≠
147	943,25	40,73	50,85	185,00	147,4	958,4	176	971,92	39,35	52,44	155,00	1466,0	990,8
285	922,00	39,05	49,98	168,58	285,4	940,6	314	960,44	38,18	50,05	149,77	1460,5	985,0
456	917,03	38,25	50,33	169,48	456,4	940,6	485	960,67	38,11	50,29	153,85	1460,6	983,4

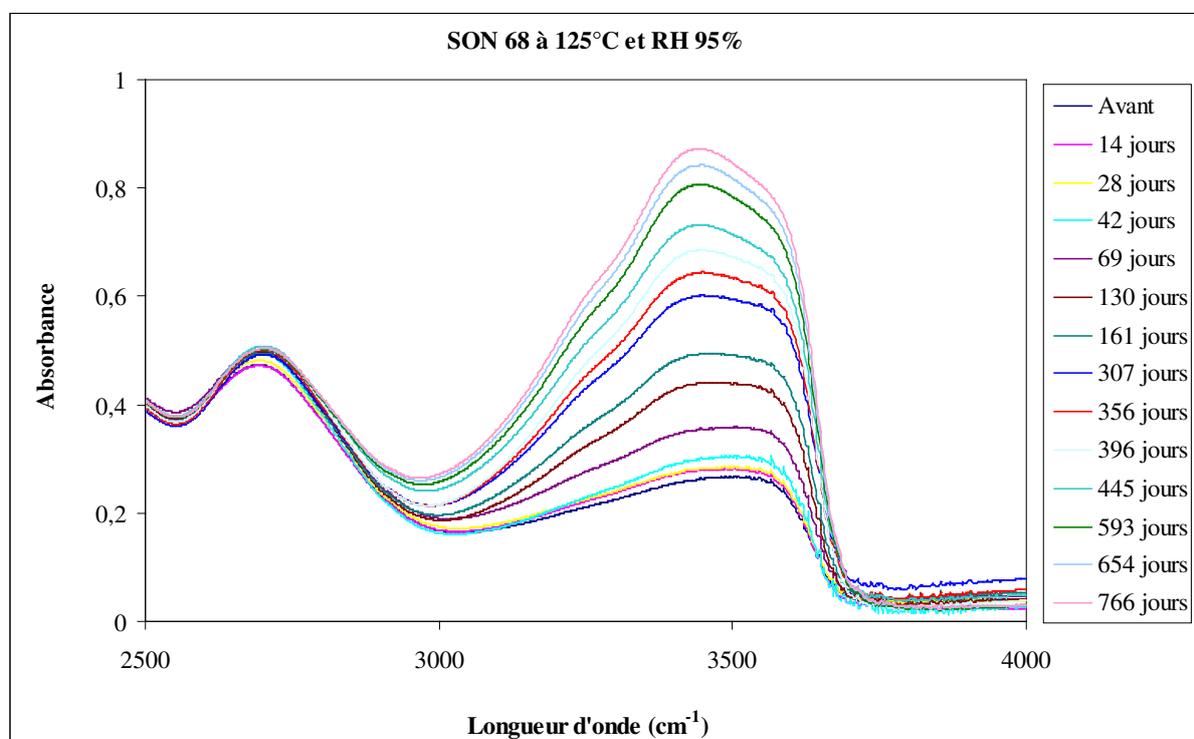
Annexe 2: Profils TOF-SIMS des éléments pour une lame de verre SON68 non dopé altérée après 456 jours dans l'eau de COx dopée en ^{29}Si .



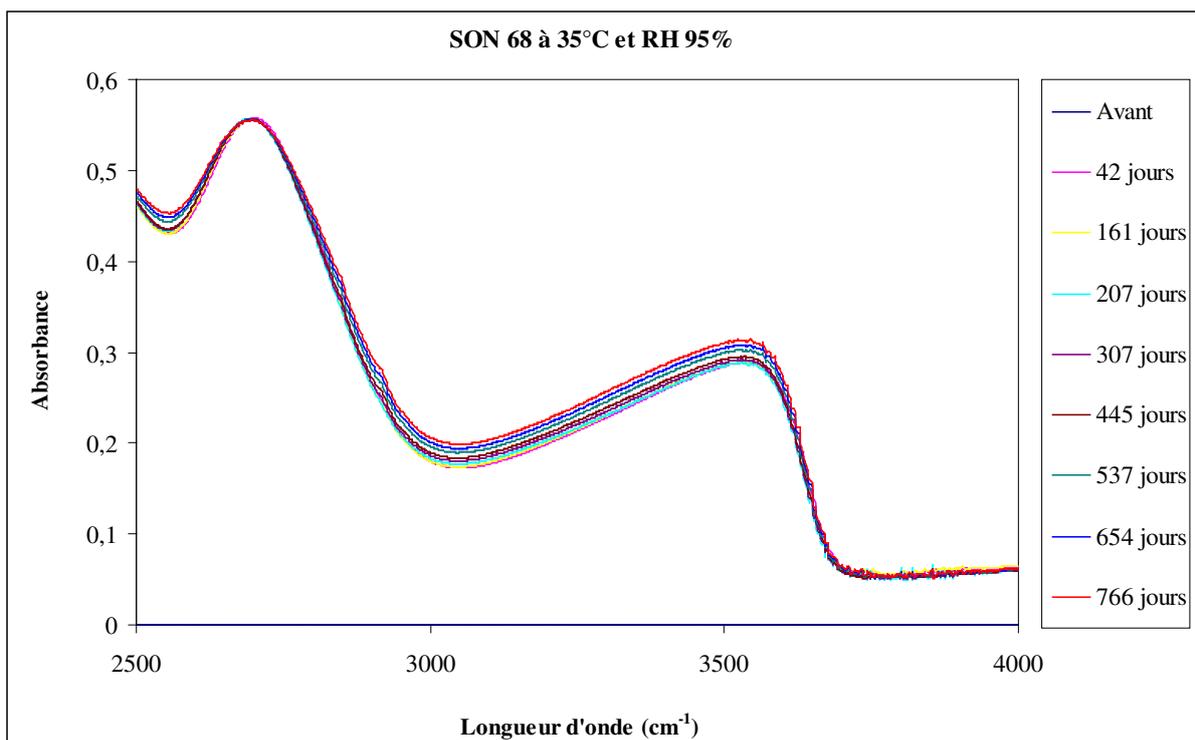
Annexe 3 : Spectres FTIR pour toutes les lames de verre hydratées.



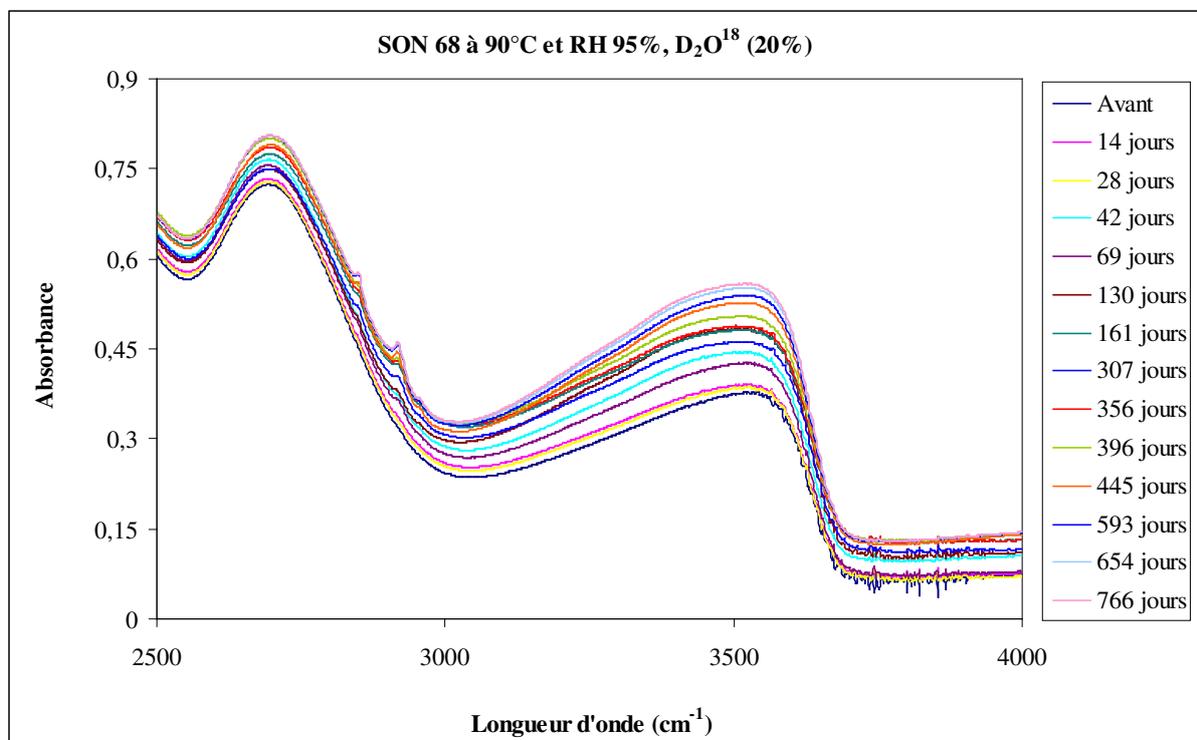
Spectres FTIR du verre SON68 hydraté à 90 °C et une humidité relative de 92 % en fonction du temps (Lame 7).



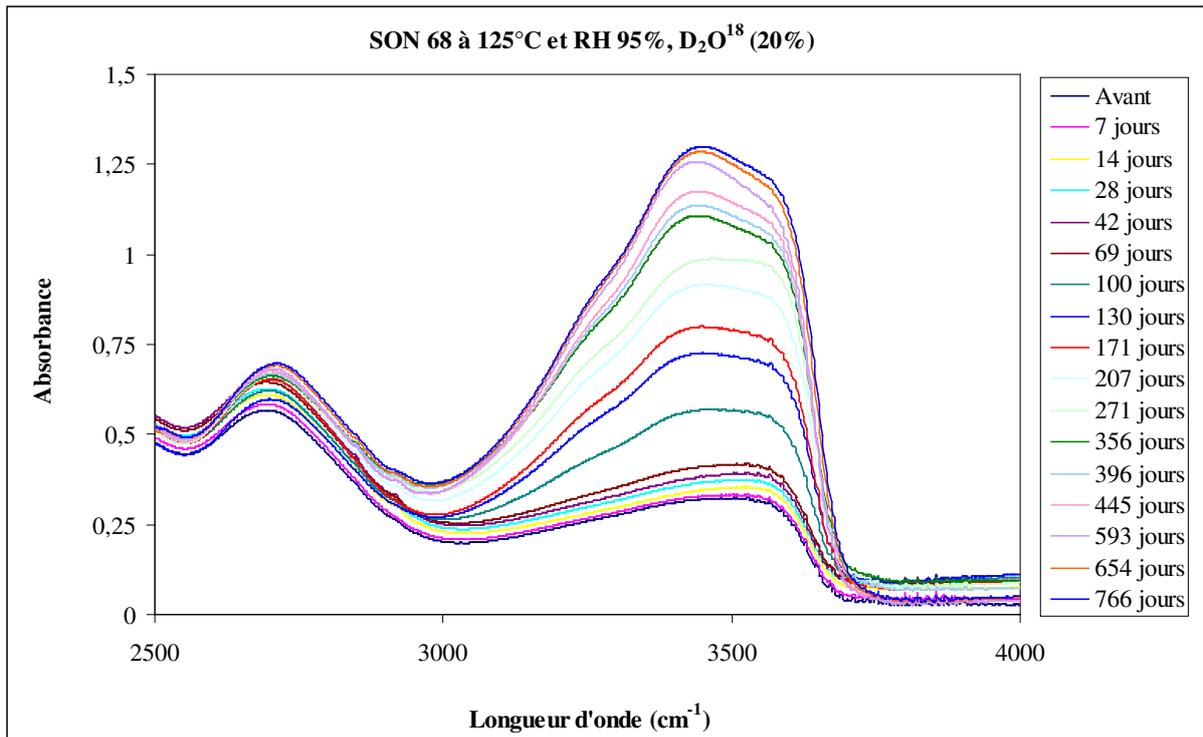
Spectres FTIR du verre SON68 hydraté à 125 °C et une humidité relative de 95 % en fonction du temps (Lame 8).



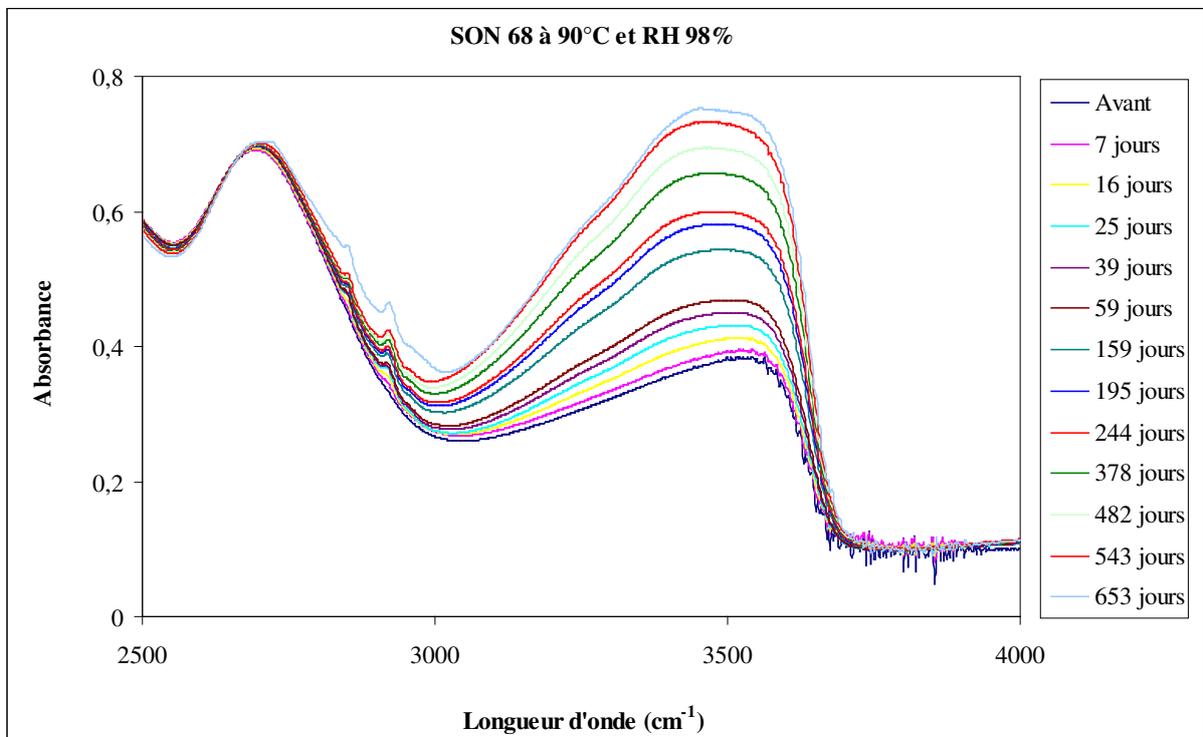
Spectres FTIR du verre SON68 hydraté à 35 °C et une humidité relative de 95 % en fonction du temps (Lame 9).



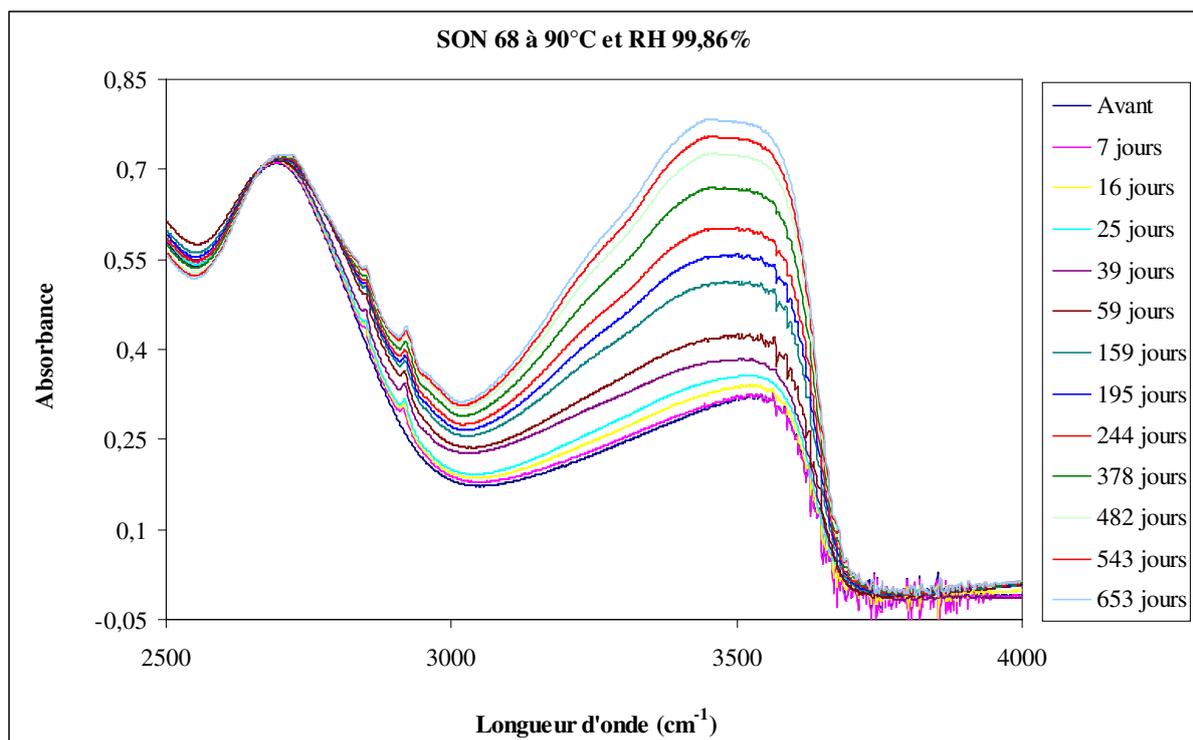
Spectres FTIR du verre SON68 hydraté à 90 °C et une humidité relative de 95 % (solution saline contenant D₂O¹⁸ (20 %)) en fonction du temps (Lame 10).



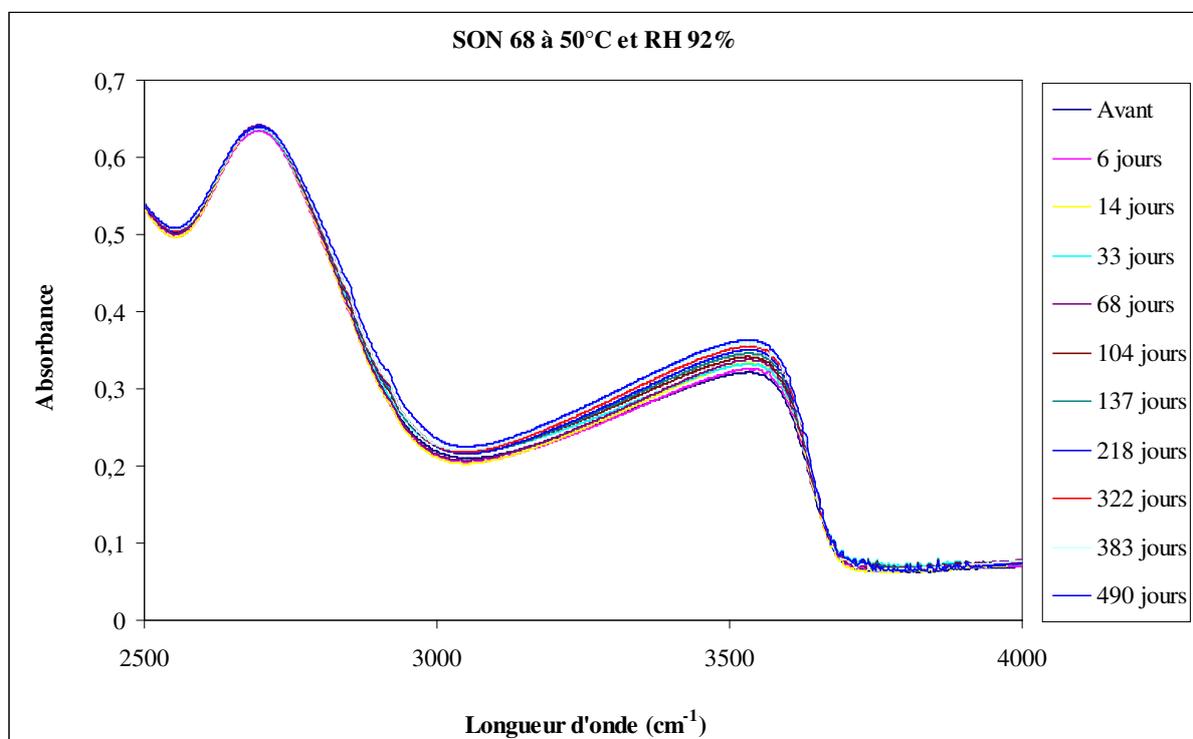
Spectres FTIR du verre SON68 Hydraté à 125 °C et une humidité relative de 95 % (solution saline contenant D₂O¹⁸ (20 %) en fonction du temps (Lame 11).



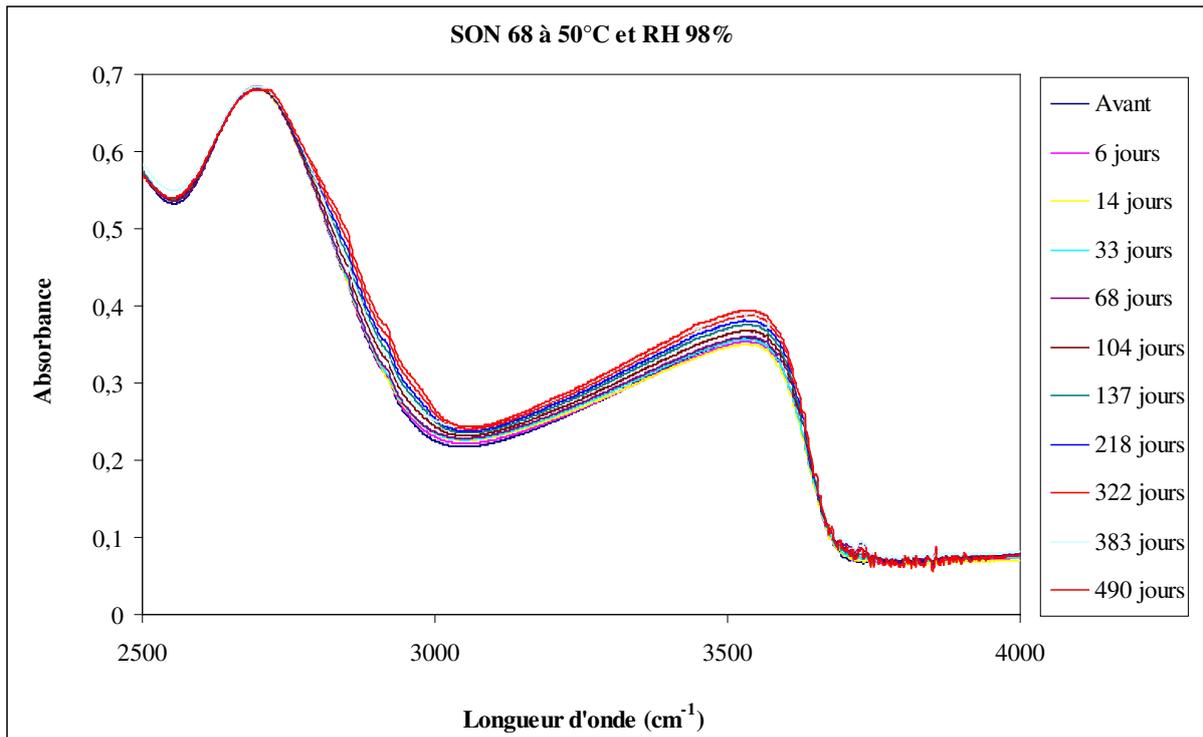
Spectres FTIR du verre SON68 hydraté à 90 °C et une humidité relative de 98 % en fonction du temps (Lame 12).



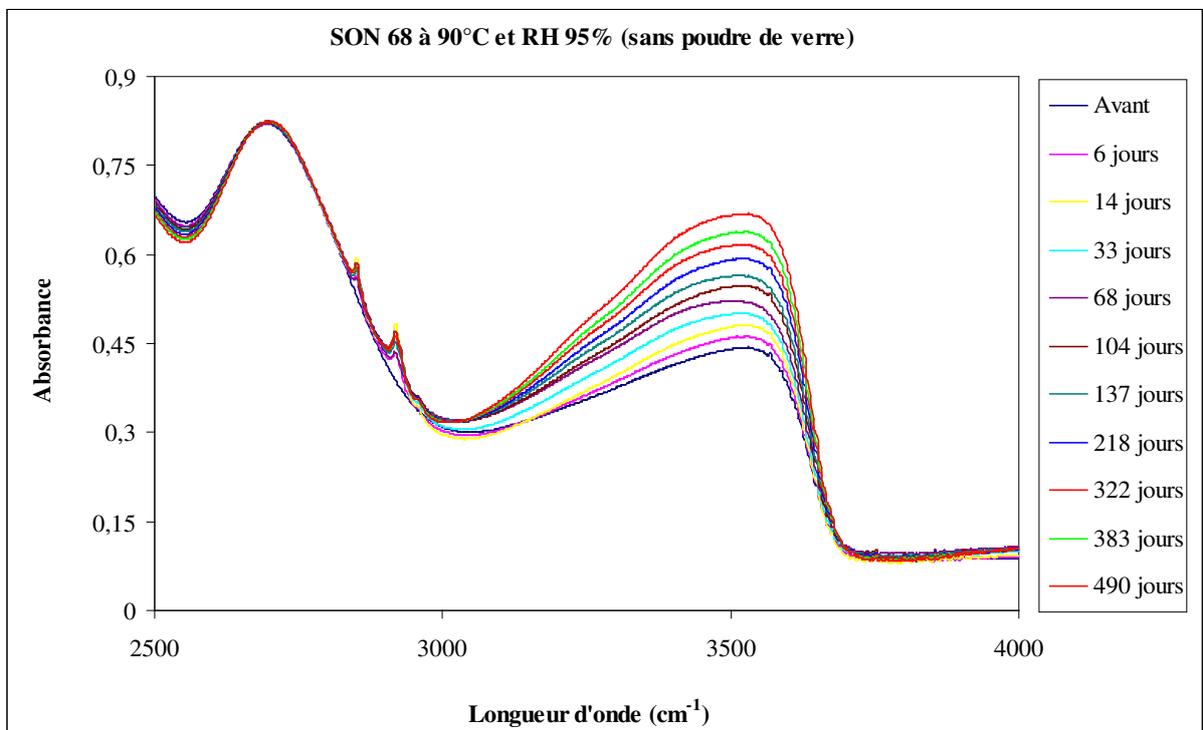
Spectres FTIR du verre SON68 hydraté à 90 °C et une humidité relative de 99,86 % en fonction du temps (Lame 13).



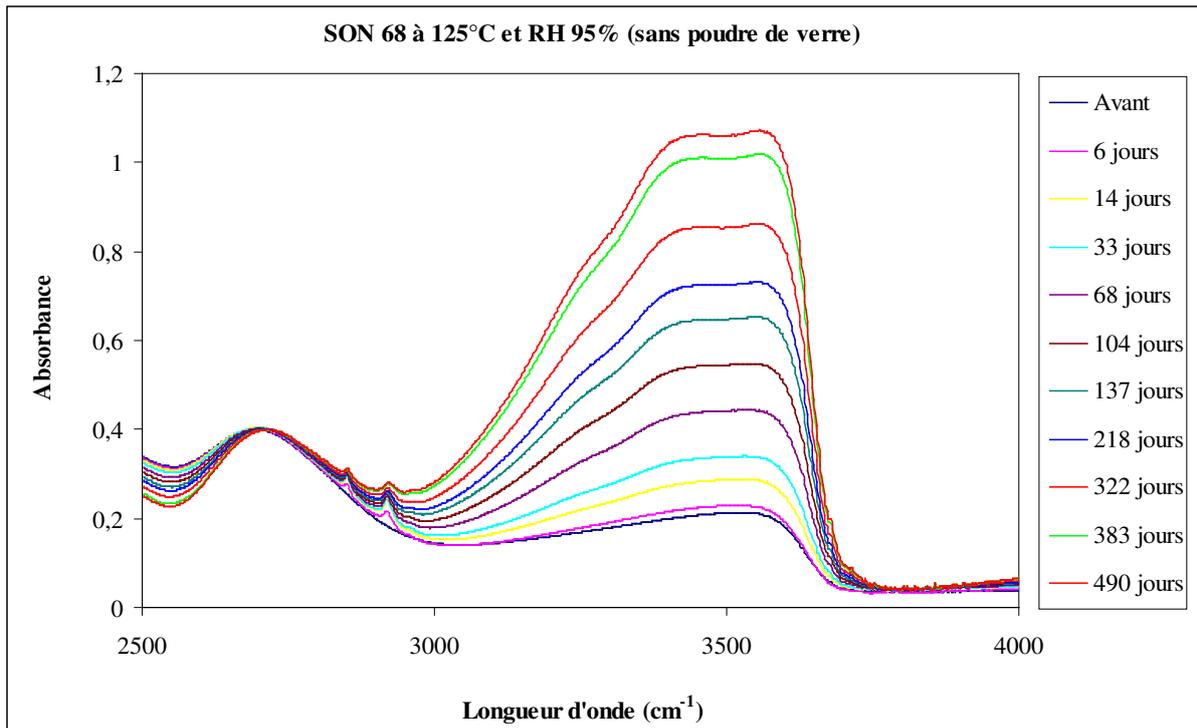
Spectres FTIR du verre SON68 hydraté à 50 °C et une humidité relative de 92 % en fonction du temps (Lame 14).



Spectres FTIR du verre SON68 hydraté à 50 °C et une humidité relative de 98 % en fonction du temps (Lame 15).



Spectres FTIR du verre SON68 hydraté à 90 °C et une humidité relative de 95 % en fonction du temps, dans cette expérience la poudre de verre n'a pas été ajoutée pour pouvoir comparer avec l'expérience d'hydratation en présence de D₂O¹⁸ (Lame 16).



Spectres FTIR du verre SON68 hydraté à 125 °C et une humidité relative de 9 5% en fonction du temps, dans cette expérience la poudre de verre n'a pas été ajoutée pour pouvoir comparer avec l'expérience d'hydratation en présence de D₂O¹⁸ (Lame 17).

Annexe 4 : Evolution en fonction du temps des épaisseurs de couches d'altération (en μm) pour l'ensemble de lames de verre hydratées, l'incertitude associée aux mesures est comprise entre 8 et 10 %.

Epaisseur d'altération (μm)								
Lame 6		Lame 7	Lame 8	Lame 9	Lame 10		Lame 11	
Temps (jours)	H2O 90°C, 95%	Temps (jours)	H2O 90°C, 92%	H2O 125°C, 95%	H2O 35°C, 95%	Temps (jours)	D2O 90°C, 95%	D2O 125°C, 95%
0	0	0	0	0	0	0	0	0
7	0,03	7	0,03	0,03	0,02	7	0,08	0,12
14	0,06	14	0,05	0,07	0,04	14	0,13	0,19
28	0,11	28	0,10	0,14	0,08	28	0,24	0,32
35	0,14	42	0,15	0,26	0,14	42	0,28	0,47
42	0,19	69	0,26	0,43	0,20	69	0,28	0,79
49	0,25	130	0,38	0,77	0,11	100	0,35	1,14
69	0,36	161	0,48	0,88	0,18	130	1,00	1,38
100	0,48	207	0,55	1,17	0,25	171	0,75	2,01
130	0,59	269	0,81	1,60	0,20	207	1,35	2,53
161	0,69	307	0,94	1,70	0,26	271	0,93	3,04
203	0,86	356	1,04	1,79	0,24	307	1,06	3,25
231	0,86	396	1,08	1,81	0,25	356	1,29	3,35
266	0,91	445	1,16	2,10	0,27	396	1,51	3,44
328	1,19	515	1,44	2,57	0,26	445	1,52	4,28
366	1,36	593	1,41	2,50	0,28	515	1,66	4,59
415	1,42	654	1,45	2,56	0,28	593	1,90	4,91
455	1,49	766	1,66	2,57	0,31	654	1,96	4,99
504	1,73					766	2,05	5,00
574	1,98							
652	2,03							
713	2,11							
832	2,12							

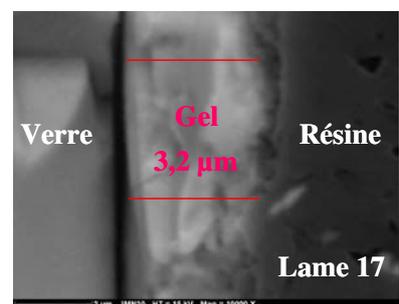
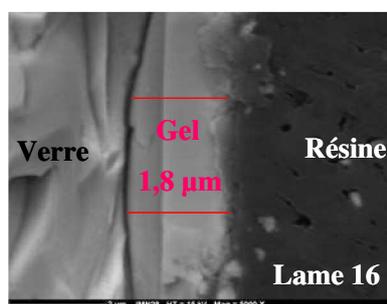
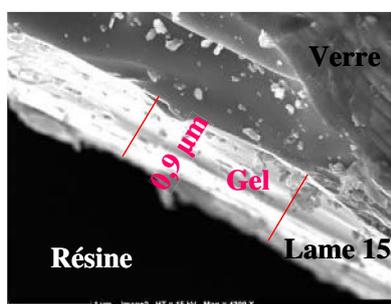
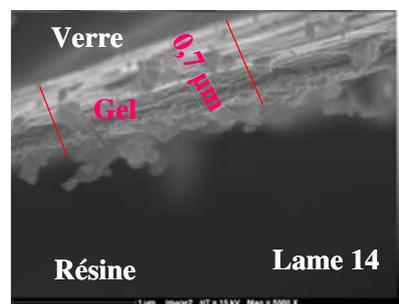
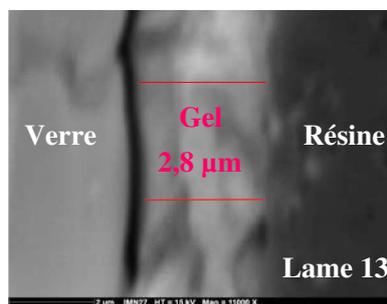
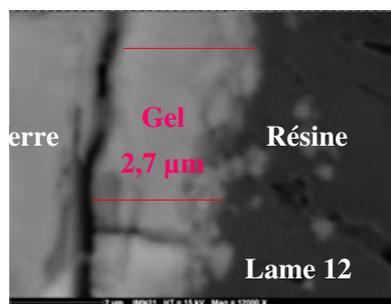
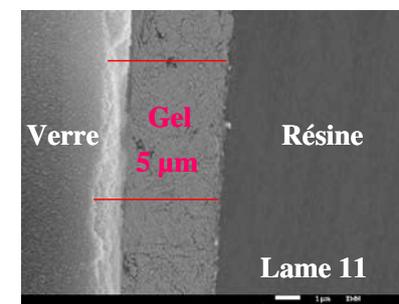
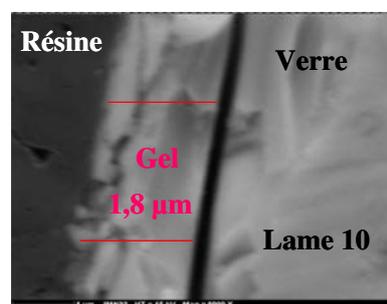
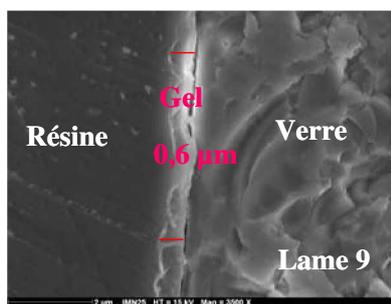
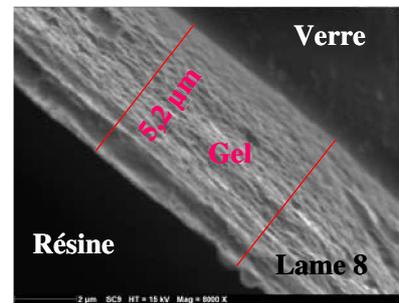
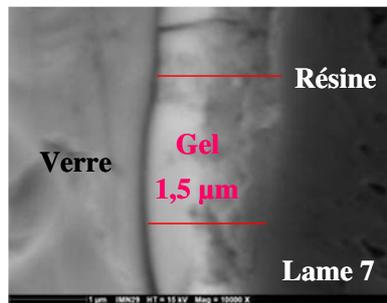
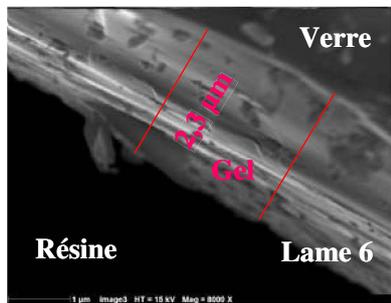
Epaisseur d'altération (μm)								
Lame 12		Lame 13	Lame 14		Lame 15	Lame 16		Lame 17
Temps (jours)	H2O 90°C, 98%	H2O 90°C, 99,86%	Temps (jours)	H2O 50°C, 92%	H2O 50°C, 98%	Temps (jours)	H2O 90°C, 95% Sans Poudre	H2O 125°C, 95% Sans Poudre
0	0	0	0	0	0	0	0	0
7	0,04	0,05	6	0,03	0,02	6	0,03	0,04
16	0,06	0,09	14	0,05	0,06	14	0,07	0,09
25	0,12	0,11	33	0,12	0,12	33	0,19	0,24
39	0,20	0,21	68	0,19	0,21	68	0,32	0,56
59	0,28	0,29	104	0,19	0,25	104	0,46	0,85
95	0,42	0,54	137	0,29	0,36	137	0,54	1,09
159	0,77	0,73	218	0,29	0,38	218	0,85	1,66
195	0,93	0,99	322	0,36	0,46	322	0,97	2,67
244	1,01	1,16	383	0,38	0,50	383	1,20	2,92
284	1,44	1,22	490	0,41	0,61	490	1,59	3,90
378	1,63	1,88						
482	2,10	2,31						
543	2,27	2,48						
653	2,42	2,55						

Annexe 5 : Evolution en fonction du temps des vitesses d'hydratation VH (en g/m².j) pour l'ensemble de lames de verre hydratées.

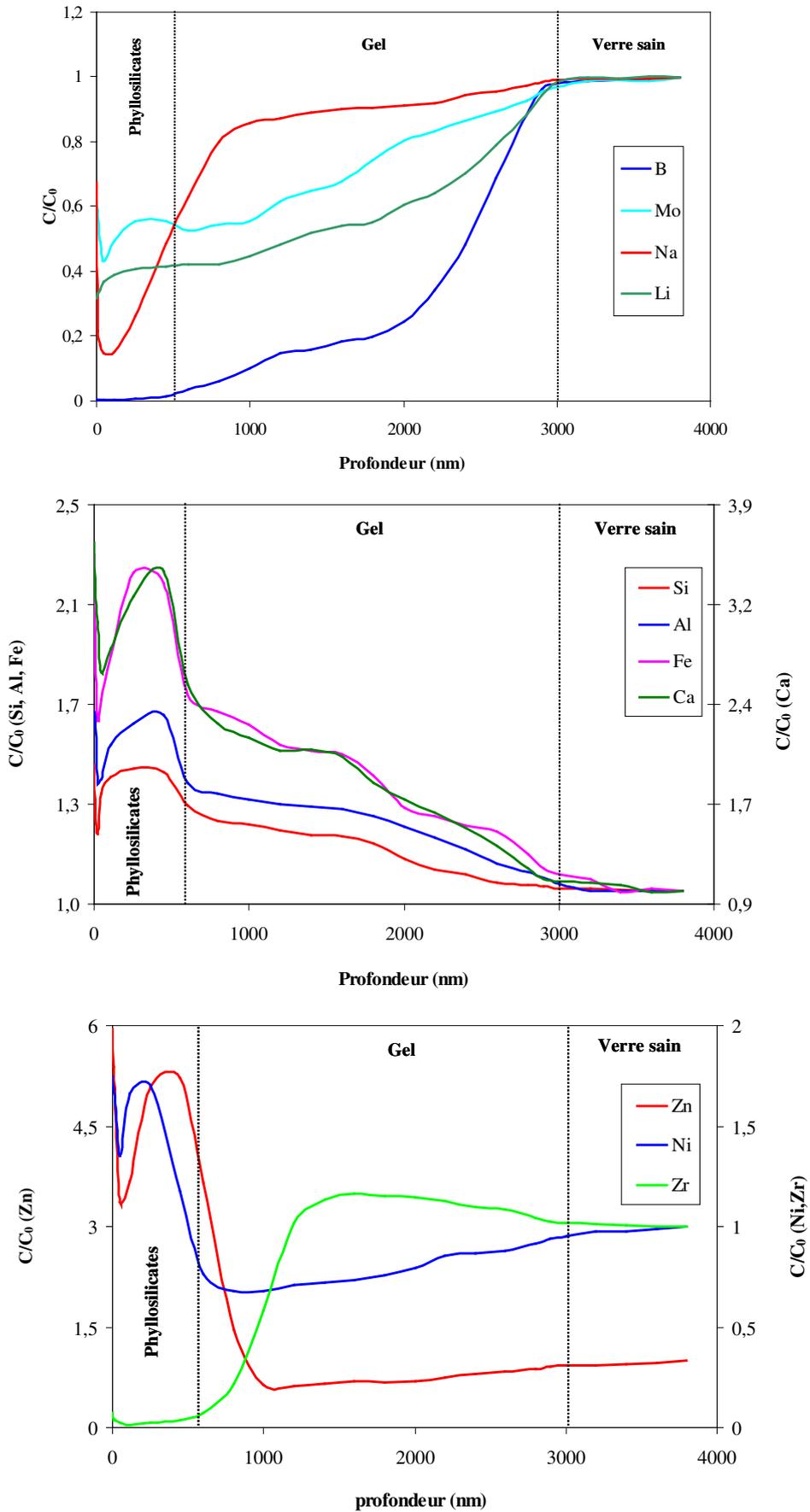
VH (g/m².j)								
Lame 6		Lame 7	Lame 8	Lame 9	Lame 10	Lame 11		
Temps (jours)	H2O 90°C, 95%	Temps (jours)	H2O 90°C, 92%	H2O 125°C, 95%	H2O 35°C, 95%	Temps (jours)	D2O 90°C, 95%	D2O 125°C, 95%
0	0	0	0	0	0	0	0	0
7	1,07E-02	7	1,01E-02	1,29E-02	6,72E-03	7	2,87E-02	4,42E-02
14	1,07E-02	14	1,01E-02	1,39E-02	7,39E-03	14	2,44E-02	3,62E-02
28	1,04E-02	28	9,75E-03	1,32E-02	7,71E-03	28	2,29E-02	2,97E-02
35	1,07E-02	42	9,12E-03	1,61E-02	8,54E-03	42	1,74E-02	2,96E-02
42	1,19E-02	69	9,78E-03	1,64E-02	7,65E-03	69	1,06E-02	3,02E-02
49	1,34E-02	130	7,61E-03	1,55E-02	2,28E-03	100	9,23E-03	2,99E-02
69	1,36E-02	161	7,84E-03	1,43E-02	2,88E-03	130	2,02E-02	2,80E-02
100	1,25E-02	207	7,03E-03	1,49E-02	3,14E-03	171	1,15E-02	3,09E-02
130	1,19E-02	269	7,93E-03	1,56E-02	2,00E-03	207	1,72E-02	3,21E-02
161	1,12E-02	307	8,01E-03	1,46E-02	2,27E-03	271	9,02E-03	2,95E-02
203	1,12E-02	356	7,66E-03	1,32E-02	1,77E-03	307	9,07E-03	2,78E-02
231	9,77E-03	396	7,19E-03	1,21E-02	1,68E-03	356	9,54E-03	2,47E-02
266	8,96E-03	445	6,88E-03	1,24E-02	1,60E-03	396	1,00E-02	2,29E-02
328	9,57E-03	515	7,34E-03	1,31E-02	1,34E-03	445	8,98E-03	2,53E-02
366	9,75E-03	593	6,27E-03	1,11E-02	1,26E-03	515	8,49E-03	2,34E-02
415	8,99E-03	654	5,85E-03	1,03E-02	1,14E-03	593	8,44E-03	2,18E-02
455	8,61E-03	766	5,70E-03	8,82E-03	1,07E-03	654	7,90E-03	2,01E-02
504	9,02E-03					766	7,02E-03	1,72E-02
574	9,06E-03							
652	8,18E-03							
713	7,79E-03							
832	6,71E-03							

VH (g/m².j)								
Lame 12		Lame 13	Lame 14		Lame 15	Lame 16		Lame 17
Temps (jours)	H2O 90°C, 98%	H2O 90°C, 99,86%	Temps (jours)	H2O 50°C, 92%	H2O 50°C, 98%	Temps (jours)	H2O 90°C, 95%	H2O 125°C, 95%
0	0	0	0	0	0	0	0	0
7	1,65E-02	1,85E-02	6	1,22E-02	9,79E-03	6	1,34E-02	1,79E-02
16	1,03E-02	1,49E-02	14	9,50E-03	1,18E-02	14	1,29E-02	1,76E-02
25	1,25E-02	1,18E-02	33	9,51E-03	9,70E-03	33	1,50E-02	1,90E-02
39	1,34E-02	1,43E-02	68	7,28E-03	8,23E-03	68	1,22E-02	2,16E-02
59	1,24E-02	1,31E-02	104	4,87E-03	6,30E-03	104	1,17E-02	2,14E-02
95	1,16E-02	1,48E-02	137	5,54E-03	6,91E-03	137	1,04E-02	2,09E-02
159	1,27E-02	1,22E-02	218	3,45E-03	4,59E-03	218	1,02E-02	2,00E-02
195	1,26E-02	1,33E-02	322	2,92E-03	3,77E-03	322	7,94E-03	2,18E-02
244	1,08E-02	1,25E-02	383	2,58E-03	3,44E-03	383	8,23E-03	2,00E-02
284	1,33E-02	1,13E-02	490	2,21E-03	3,29E-03	490	8,54E-03	2,10E-02
378	1,13E-02	1,31E-02						
482	1,15E-02	1,26E-02						
543	1,10E-02	1,20E-02						
653	9,76E-03	1,03E-02						

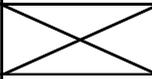
Annexe 6 : Profils d'altération observés par le MEB pour l'ensemble de lames de verre hydratées.



Annexe 7 : Profils TOF-SIMS des éléments pour une lame de verre SON68 hydraté à 125 °C pour RH 95 % après 322 jours en présence de vapeur d'eau (lame 17).



Annexe 8 : Evolution en fonction du temps de pH de solutions contenant les lames de verre hydratées sous diverses conditions, et puis lixiviées dans l'eau de CO_x pendant 78 jours à 50 °C.

Nom de l'échantillon	Conditions opératoires	pH				
		Jours				
		1	4	11	29	78
Blanc		6,86	6,82	7,15	7,54	7,61
Lame 6	T (90 °C)	8,06	8,09	8,43	8,7	8,73
	RH (95%)					
Lame 7	T (90 °C)	7,91	7,94	8,13	8,5	8,64
	RH (92%)					
Lame 8	T (125 °C)	8,35	8,39	8,72	8,84	8,98
	RH (95%)					
Lame 9	T (35 °C)	7,74	7,79	7,95	8	8,03
	RH (95%)					
10 (sans poudre de verre)	D ₂ O (90 °C)	8,02	8,13	8,33	8,7	8,71
	RH (95%)					
11 (sans poudre de verre)	D ₂ O (125 °C)	8,13	8,18	8,3	8,71	8,83
	RH (95%)					
Lame 12	T (90 °C)	8,09	8,1	8,4	8,7	8,7
	RH (98%)					
Lame 13	T (90 °C)	8,11	8,14	8,5	8,76	8,82
	RH (99,86%)					
Lame 14	T (50 °C)	7,94	7,99	8,07	8,12	8,25
	RH (92%)					
Lame 15	T (50 °C)	7,98	8,06	8,13	8,28	8,38
	RH (98%)					
Lame 16	T (90 °C)	8	8,17	8,36	8,68	8,7
	RH (95%)					
Lame 17	T (125 °C)	8,19	8,29	8,54	8,82	8,89
	RH (95%)					

Annexe 9 : Evolution des concentrations des éléments du verre en fonction du temps ainsi que les valeurs de NL (g/m^2) et NLR ($g/m^2.j$) pour l'ensemble des lames de verre SON68 hydratées sous diverses conditions et puis lixiviées dans l'eau de CO_x pendant 78 jours à 50 °C.

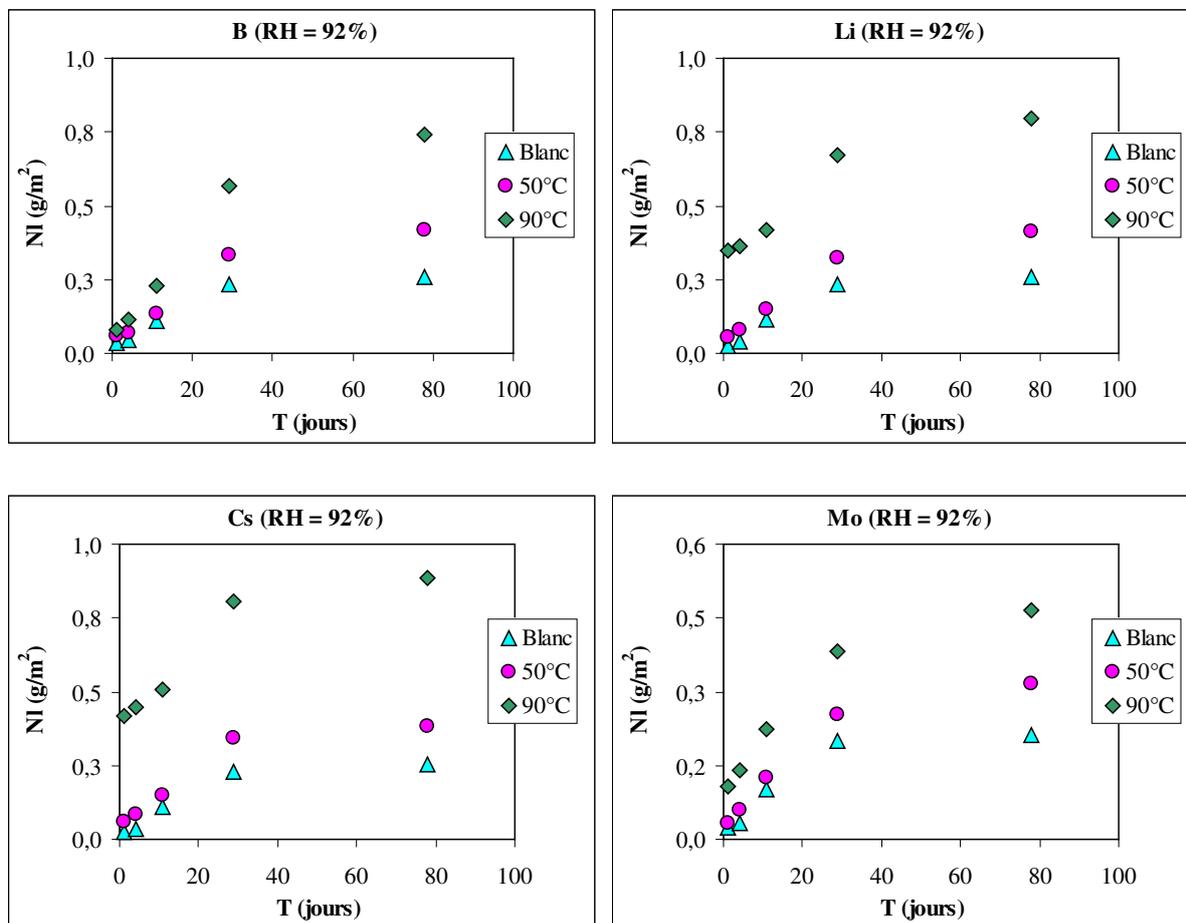
Nom de lame	Temps (jours)	Volume (mL)	Blanc	Lame 6	Lame 7	Lame 8	Lame 9	Lame 10	Lame 11	Lame 12	Lame 13	Lame 14	Lame 15	Lame 16	Lame 17
			H ₂ O 90°C SiOH-95%	H ₂ O 90°C SiOH-92%	H ₂ O 125°C SiOH-95%	H ₂ O 35°C SiOH-95%	D ₂ O ^h 90°C SiOH-95%	D ₂ O ^h 125°C SiOH-95%	H ₂ O 90°C SiOH-98%	H ₂ O 90°C SiOH-98%	H ₂ O 90°C SiOH-99,86%	H ₂ O 50°C SiOH-92%	H ₂ O 50°C SiOH-98%	H ₂ O 90°C SiOH-95%	H ₂ O 90°C SiOH-95%
1	10	10	34,11	207,67	78,54	1067,88	56,08	39,53	599,32	63,73	638,01	56,03	50,70	125,17	901,52
4	9,5	9,5	43,69	304,40	115,90	1422,05	100,67	72,52	727,68	184,39	691,49	73,10	97,39	196,79	1215,23
11	9	9	117,42	620,45	246,70	2022,79	144,47	120,34	996,21	418,81	935,27	142,49	192,06	515,52	1863,53
29	8,5	8,5	267,81	945,99	643,49	2558,06	290,17	778,82	1992,96	828,67	1343,80	377,63	455,56	756,44	2260,62
78	8	8	313,83	1303,31	897,91	3226,53	368,16	1150,52	2904,91	1203,83	1696,83	504,27	562,79	1098,38	2764,20
								IBI (ppb)							
1	10	10	0,04	0,21	0,08	1,11	0,06	0,04	0,62	0,07	0,66	0,06	0,05	0,13	0,93
4	9,5	9,5	0,04	0,30	0,11	1,40	0,10	0,07	0,72	0,18	0,68	0,07	0,10	0,19	1,20
11	9	9	0,11	0,58	0,23	1,88	0,13	0,11	0,93	0,39	0,87	0,13	0,18	0,48	1,74
29	8,5	8,5	0,24	0,83	0,57	2,25	0,26	0,69	1,75	0,73	1,18	0,33	0,40	0,67	1,99
78	8	8	0,26	1,08	0,74	2,67	0,30	0,95	2,41	1,00	1,41	0,42	0,47	0,91	2,29
								NL B (g/m²)							
1	10	10	0,04	0,21	0,08	1,11	0,06	0,04	0,62	0,07	0,66	0,06	0,05	0,13	0,93
4	9,5	9,5	0,01	0,07	0,03	0,35	0,02	0,02	0,18	0,05	0,17	0,02	0,02	0,05	0,30
11	9	9	0,01	0,05	0,02	0,17	0,01	0,01	0,08	0,04	0,08	0,01	0,02	0,04	0,16
29	8,5	8,5	0,01	0,03	0,02	0,08	0,01	0,02	0,06	0,03	0,04	0,01	0,01	0,02	0,07
78	8	8	0,00	0,01	0,01	0,03	0,00	0,01	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,03
								NLR B (g/m².j)							

Nom de lame	Temps (jours)	Volume (mL)	Blanc	Lame 6	Lame 7	Lame 8	Lame 9	Lame 10	Lame 11	Lame 12	Lame 13	Lame 14	Lame 15	Lame 16	Lame 17
			H ₂ O 90°C SiOH-95%	H ₂ O 90°C SiOH-95%	H ₂ O 90°C SiOH-92%	H ₂ O 125°C SiOH-95%	H ₂ O 35°C SiOH-95%	D ₂ O ¹⁸ 90°C SiOH-95%	D ₂ O ¹⁸ 125°C SiOH-95%	H ₂ O 90°C SiOH-98%	H ₂ O 90°C SiOH-98,86%	H ₂ O 50°C SiOH-92%	H ₂ O 50°C SiOH-98%	H ₂ O 90°C SiOH-95%	H ₂ O 90°C SiOH-95%
[Li] (ppb)															
1	10	5,44	95,48	70,81	404,12	13,19	92,26	264,80	98,02	152,53	11,36	15,97	101,20	363,04	
4	9,5	8,34	114,06	78,57	440,25	18,82	103,04	315,38	115,17	179,13	17,58	21,70	117,94	413,55	
11	9	25,42	175,00	94,32	494,74	34,05	117,48	408,10	216,41	244,10	34,00	41,13	147,45	517,53	
29	8,5	56,08	233,55	161,55	593,15	54,10	206,96	525,31	255,27	352,38	77,15	82,17	204,95	591,04	
78	8	65,73	378,41	203,22	679,97	79,56	248,85	662,93	360,14	432,62	105,44	126,97	238,58	635,34	
NL Li (g/m²)															
1	10	0,03	0,47	0,35	1,98	0,06	0,45	1,30	0,48	0,75	0,06	0,08	0,50	1,78	
4	9,5	0,04	0,53	0,37	2,05	0,09	0,48	1,47	0,54	0,83	0,08	0,10	0,55	1,92	
11	9	0,11	0,77	0,42	2,18	0,15	0,52	1,80	0,95	1,08	0,15	0,18	0,65	2,28	
29	8,5	0,23	0,97	0,67	2,47	0,23	0,86	2,19	1,06	1,47	0,32	0,34	0,85	2,46	
78	8	0,26	1,48	0,80	2,66	0,31	0,97	2,60	1,41	1,69	0,41	0,50	0,93	2,49	
NLR Li (g/m².j)															
1	10	0,03	0,47	0,35	1,98	0,06	0,45	1,30	0,48	0,75	0,06	0,08	0,50	1,78	
4	9,5	0,01	0,13	0,09	0,51	0,02	0,12	0,37	0,13	0,21	0,02	0,03	0,14	0,48	
11	9	0,01	0,07	0,04	0,20	0,01	0,05	0,16	0,09	0,10	0,01	0,02	0,06	0,21	
29	8,5	0,01	0,03	0,02	0,09	0,01	0,03	0,08	0,04	0,05	0,01	0,01	0,03	0,08	
78	8	0,00	0,02	0,01	0,03	0,00	0,01	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,03	

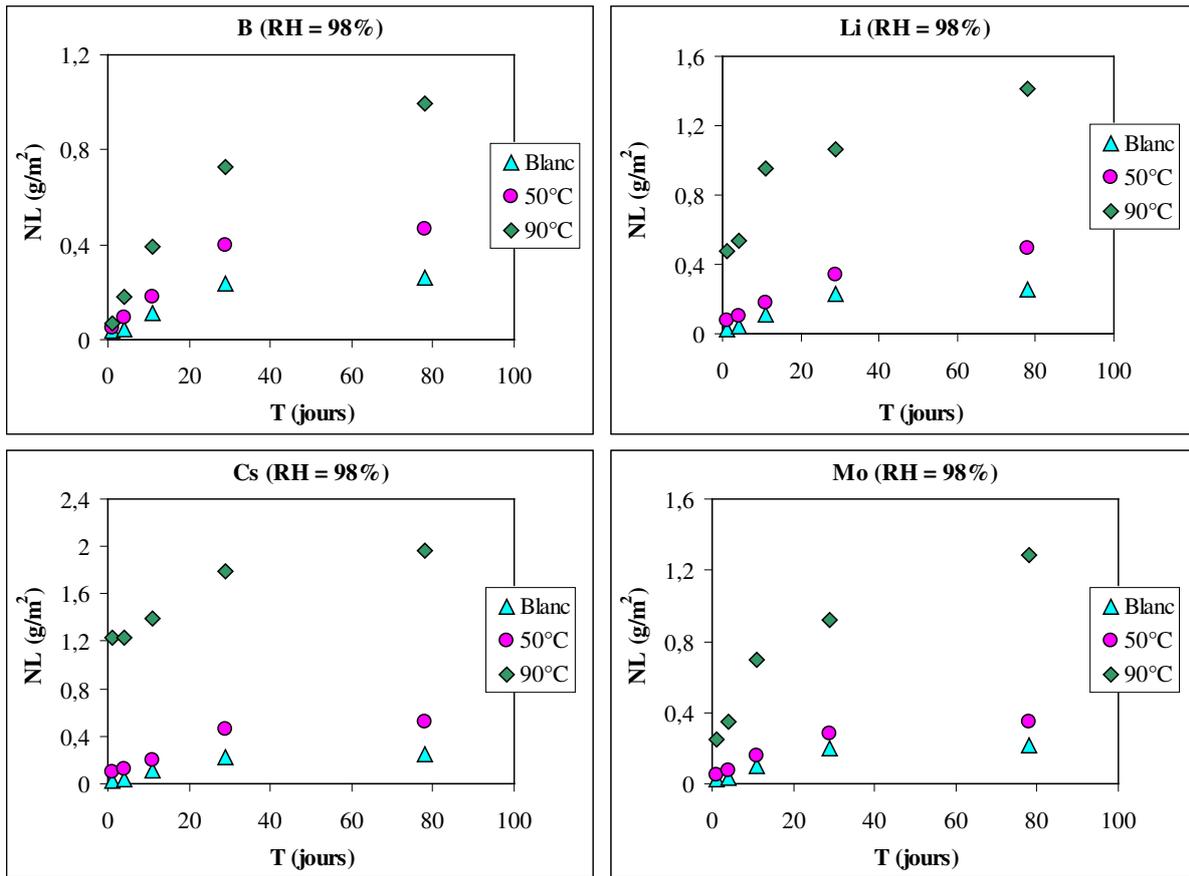
Nom de lame	Temps (jours)	Volume (mL)	Blanc	Lame 6	Lame 7	Lame 8	Lame 9	Lame 10	Lame 11	Lame 12	Lame 13	Lame 14	Lame 15	Lame 16	Lame 17
			H ₂ O 90°C	H ₂ O 90°C	H ₂ O 125°C	H ₂ O 35°C	D ₂ O ¹⁸ 90°C	D ₂ O ¹⁸ 125°C	H ₂ O 90°C	H ₂ O 50°C	H ₂ O 50°C	H ₂ O 50°C			
			SiOH-95%	SiOH-95%	SiOH-92%	SiOH-95%	SiOH-95%	SiOH-95%	SiOH-95%	SiOH-98%	SiOH-99,86%	SiOH-92%	SiOH-98%	SiOH-98%	SiOH-95%
			[Cs] (ppb)												
1	10	5,42	183,89	97,66	877,97	20,19	253,90	826,80	286,02	413,15	13,98	23,06	161,54	598,77	
4	9,5	8,53	206,35	109,42	938,40	26,91	279,28	891,53	300,69	481,15	21,02	30,18	181,86	664,64	
11	9	27,97	294,30	130,61	1008,54	43,89	296,73	966,72	358,45	505,21	39,03	51,55	220,33	787,96	
29	8,5	62,67	367,41	219,83	1108,59	66,81	344,00	1050,81	490,11	584,46	93,54	127,45	279,29	855,65	
78	8	73,45	615,82	257,09	1410,66	80,03	442,65	1288,53	569,21	729,81	111,75	150,54	383,01	1213,72	
			NL Cs (g/m ²)												
1	10	0,02	0,79	0,42	3,78	0,09	1,09	3,56	1,23	1,78	0,06	0,10	0,70	2,58	
4	9,5	0,03	0,84	0,45	3,84	0,11	1,14	3,64	1,23	1,97	0,09	0,12	0,74	2,72	
11	9	0,11	1,14	0,51	3,91	0,17	1,15	3,74	1,39	1,96	0,15	0,20	0,85	3,05	
29	8,5	0,23	1,34	0,80	4,05	0,24	1,26	3,84	1,79	2,14	0,34	0,47	1,02	3,13	
78	8	0,25	2,12	0,88	4,86	0,28	1,52	4,44	1,96	2,51	0,38	0,52	1,32	4,18	
			NLR Cs (g/m ² , j)												
1	10	0,02	0,79	0,42	3,78	0,09	1,09	3,56	1,23	1,78	0,06	0,10	0,70	2,58	
4	9,5	0,01	0,21	0,11	0,96	0,03	0,29	0,91	0,31	0,49	0,02	0,03	0,19	0,68	
11	9	0,01	0,10	0,05	0,36	0,02	0,10	0,34	0,13	0,18	0,01	0,02	0,08	0,28	
29	8,5	0,01	0,05	0,03	0,14	0,01	0,04	0,13	0,06	0,07	0,01	0,02	0,04	0,11	
78	8	0,00	0,03	0,01	0,06	0,00	0,02	0,06	0,03	0,03	0,00	0,01	0,02	0,05	

Nom de lame	Temps (jours)	Volume (mL)	Blanc		Lame 6	Lame 7	Lame 8	Lame 9	Lame 10	Lame 11	Lame 12	Lame 13	Lame 14	Lame 15	Lame 16	Lame 17
			H ₂ O 90°C	SiOH-95%	H ₂ O 125°C	SiOH-95%	H ₂ O 35°C	SiOH-95%	D ₂ O ¹⁸ 90°C	SiOH-95%	D ₂ O ¹⁸ 125°C	SiOH-98%	H ₂ O 90°C	SiOH-92%	H ₂ O 50°C	SiOH-98%
[Mo] (ppb)																
1	10	6,18	267,09	27,78	1141,51	8,72	79,62	1086,55	63,93	238,32	8,41	12,28	39,08	942,78		
4	9,5	9,21	322,42	38,32	1278,61	16,12	106,48	1199,41	96,74	293,29	16,80	20,42	53,07	1051,66		
11	9	29,66	366,66	65,35	1477,30	34,60	148,96	1452,14	202,51	377,06	36,14	45,90	91,98	1192,12		
29	8,5	61,33	395,81	117,33	1615,02	56,28	248,04	1581,67	282,63	550,40	77,94	87,59	182,37	1353,58		
78	8	69,27	448,15	152,42	2034,06	88,03	293,80	1906,50	419,83	661,19	103,45	112,85	239,23	1806,88		
NL Mo (g/m ²)																
1	10	0,02	1,02	0,11	4,37	0,03	0,30	4,16	0,24	0,91	0,03	0,05	0,15	3,61		
4	9,5	0,03	1,17	0,14	4,65	0,06	0,39	4,36	0,35	1,07	0,06	0,07	0,19	3,83		
11	9	0,10	1,26	0,23	5,09	0,12	0,51	5,01	0,70	1,30	0,12	0,16	0,32	4,11		
29	8,5	0,20	1,29	0,38	5,26	0,18	0,81	5,15	0,92	1,79	0,25	0,29	0,59	4,41		
78	8	0,21	1,37	0,47	6,23	0,27	0,90	5,84	1,29	2,03	0,32	0,35	0,73	5,54		
NLR Mo (g/m ² .j)																
1	10	0,02	1,02	0,11	4,37	0,03	0,30	4,16	0,24	0,91	0,03	0,05	0,15	3,61		
4	9,5	0,01	0,29	0,03	1,16	0,01	0,10	1,09	0,09	0,27	0,02	0,02	0,05	0,96		
11	9	0,01	0,11	0,02	0,46	0,01	0,05	0,46	0,06	0,12	0,01	0,01	0,03	0,37		
29	8,5	0,01	0,04	0,01	0,18	0,01	0,03	0,18	0,03	0,06	0,01	0,01	0,02	0,15		
78	8	0,00	0,02	0,01	0,08	0,00	0,01	0,07	0,02	0,03	0,00	0,00	0,01	0,07		

Annexe 10 : Effet de la température d'hydratation sur l'altération du verre dans l'eau de CO_x à 50 °C.

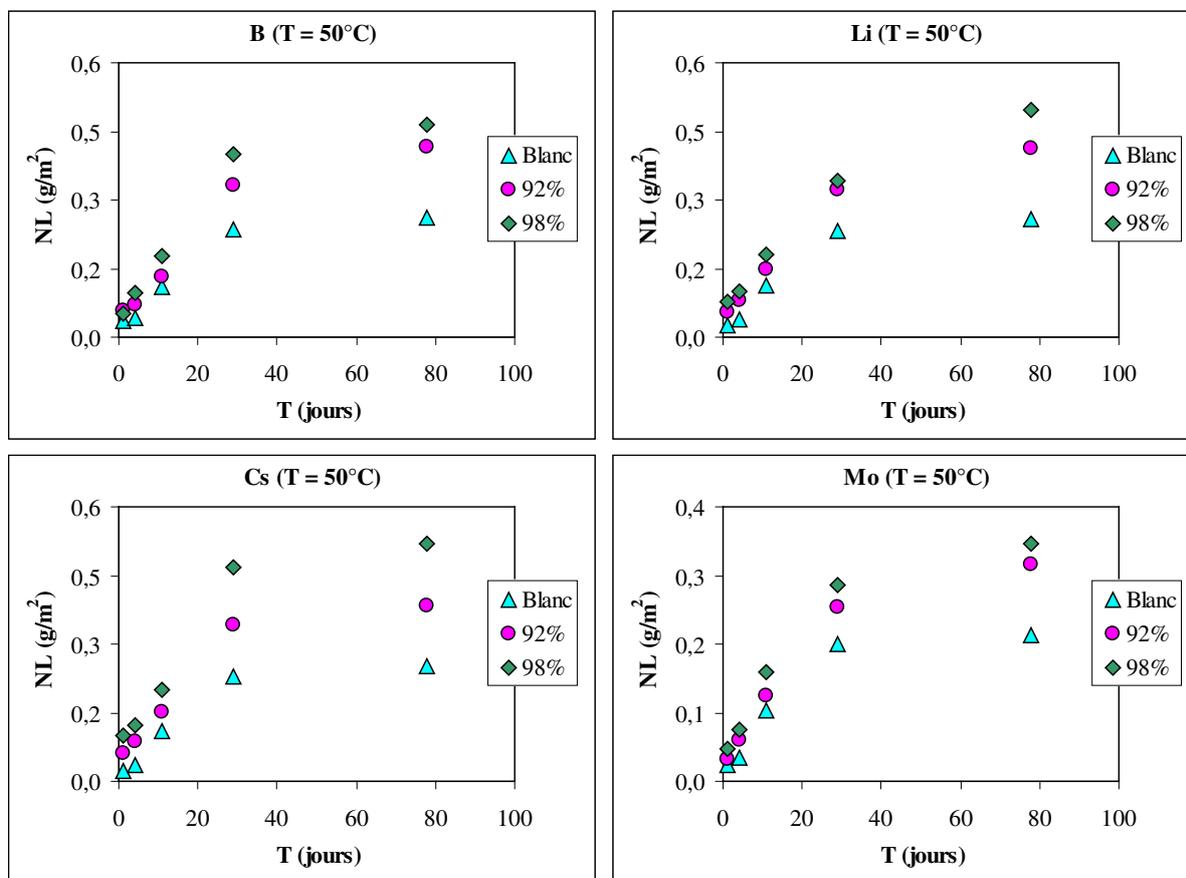


Evolution des pertes de masse normalisées des éléments en fonction du temps et de la température pour une lame de verre SON68 hydratée à 92 % d'humidité relative et puis lixiviée dans l'eau de CO_x pendant 78 jours.



Evolution des pertes de masse normalisées des éléments en fonction du temps et de la température pour une lame de verre SON68 hydratée à 98 % d'humidité relative et puis lixiviée dans l'eau de CO_x pendant 78 jours.

Annexe 11 : Effet de l'humidité relative sur l'altération du verre dans l'eau de CO_x à 50 °C.



Evolution des pertes de masse normalisées des éléments en fonction du temps et de l'humidité relative pour une lame de verre SON68 hydratée à 50 °C et puis lixiviée dans l'eau de CO_x pendant 78 jours.

Annexe 12 : Evolution (en mg/L) des concentrations des ions en fonction du temps dans les lixiviats pour les différentes cellules de percolation.

Concentrations en (mg/L) des ions pour les expériences de percolation											
V-A-50°C						V-F-A-90°C					
T(jours)	[Na]	[K]	[Mg]	[Ca]	[SO4]	T(jours)	[Na]	[K]	[Mg]	[Ca]	[SO4]
10,02	2341,92	154,40	437,00	720,00	2661,0	7,08	2089,00	165,50	157,25	637,00	2960,0
29,97	1964,11	138,60	321,00	533,00	3730,0	17,03	1843,00	123,80	123,70	441,00	2732,0
50,08	1756,49	127,50	318,00	472,00	3710,0	63,35	1504,0	75,6	40,20	241,80	878,0
63,88	1759,14	115,30	300,00	436,00	3380,0	93,12	1323,55	73,65	21,40	234,00	1383,0
78,68	1575,88	113,10	300,00	446,00	3259,0	121,31	1294,00	70,00	20,03	145,10	1049,0
101,89	1550,83	104,00	≠	≠	≠	161,97	1096,00	66,20	16,14	94,88	772,0
113,99	1524,43	≠	271,00	≠	2415,0	200,32	1071,00	65,60	≠	<lq	754,0
147,99	1320,42	94,60	202,14	397,00	1522,0	227,07	1026,00	64,00	11,98	49,10	644,0
202,73	1075,00	77,90	144,60	177,00	1474,0	241,03	1040,00	54,80	≠	39,20	528,0
231,74	1066,00	75,70	142,50	151,00	1338,0	287,27	925,00	48,60	8,28	59,06	508,0
279,67	1026,00	75,70	135,30	141,00	1355,0	354,31	965,54	54,99	9,20	61,52	542,0
346,83	1054,85	72,25	122,60	143,86	1339,0	477,29	925,35	59,02	10,55	58,90	≠
469,65	1011,33	73,97	115,85	149,21	≠	583,03	930,13	60,09	10,33	60,98	≠
575,99	1023,10	72,10	112,66	143,02	≠						
V-A-90°C											
T(jours)	[Na]	[K]	[Mg]	[Ca]	[SO4]						
6,00	1795,00	186,00	228,00	452,00	≠						
9,70	1720,00	177,80	194,00	373,00	3457,0						
13,71	1651,00	137,60	181,00	353,00	3461,0						
17,87	1682,00	163,90	180,00	345,00	3261,0						
22,87	1516,00	135,80	168,00	305,00	2968,0						
41,02	1377,00	121,10	137,00	268,00	2518,0						
44,03	1291,00		76,00	135,00	≠						
51,65	1151,00	107,40	79,00	138,00	1172,0						
56,70	1116,00	104,80	75,00	118,00	1067,0						
63,70	1109,00	89,00	52,00	94,00	1019,0						
68,27	1093,00	84,50	66,00	115,00	1002,0						
75,88	1103,00	76,20	71,00	122,00	984,0						
114,73	944,00	65,90	60,00	106,00	965,0						
152,93	1046,00	69,20	69,00	120,00	969,0						
190,89	1021,39	76,80	62,06	124,02	946,0						
251,69	1001,00	66,30	56,00	123,00	948,0						
331,67	985,72	64,15	53,12	122,84	922,0						
525,67	945,40	63,81	50,63	122,01	≠						

Annexe 13 : Evolution des concentrations des éléments en fonction du temps ainsi que les valeurs de NL (g/m^2) et NLR ($g/m^2.j$) pour les différentes cellules de percolation.

		B						
		Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	pH	Concentration corrigée (ppb)	Concentration dans le Blanc (ppb)	NL (g/m^2)	NLR ($g/m^2.j$)
Non de l'expérience Température Eau de COx non dopée, pH Masse de verre (g) Verre SON68 dopé en ^{29}Si % massique de ^{29}Si dans le verre S_{BET} (m^2/g) Surface (poudre + lames) (m^2) volume du liquide (mL) [Si] initiale (mg/L) S/V (m^{-1})	V-A-50°C	10,02	0,07	7,14	2396,05	33,54	3,88E-04	3,87E-05
	50°C	29,97	0,06	6,99	4601,02	55,21	9,69E-04	2,91E-05
	6,8	50,08	0,05	6,83	9211,83	0,92	2,12E-03	5,71E-05
	1,00031	63,88	0,05	6,71	31123,46	3,11	6,13E-03	2,91E-04
		78,68	0,05	6,87	60252,38	6,03	1,25E-02	4,27E-04
		93,63	0,05	6,91	66734,60	6,67	1,63E-02	2,58E-04
		101,89	0,05	6,66	65143,91	6,51	1,78E-02	1,77E-04
		114,0	0,05	6,70	60900,47	6,09	1,95E-02	1,44E-04
	0,14	126,7	0,05	6,68	53943,05	5,39	2,08E-02	9,87E-05
	0,3703	147,99	0,05	6,67	45362,18	4,54	2,27E-02	8,98E-05
	0,37	165,0	0,04	6,66	33953,11	3,40	2,28E-02	9,43E-06
	2	202,73	0,05	6,71	27491,47	2,75	2,49E-02	5,50E-05
	9,8	231,74	0,05	6,93	26204,96	2,62	2,70E-02	7,03E-05
	185263,40	279,67	0,04	6,88	23237,91	2,32	2,96E-02	5,52E-05
		346,83	0,04	6,85	19028,12	1,90	3,25E-02	4,26E-05
		469,65	0,05	6,83	15473,29	1,55	3,74E-02	4,02E-05
	575,99	0,05	6,92	13406,88	1,34	4,11E-02	3,47E-05	

			Li				Cs			
Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	pH	Concentration corrigée (ppb)	Concentration dans le Blanc (ppb)	NL (g/m^2)	NLR ($g/m^2.j$)	Concentration corrigée (ppb)	Concentration dans le Blanc (ppb)	NL (g/m^2)	NLR ($g/m^2.j$)
10,02	0,07	7,14	712,10	21,36	5,41E-04	5,40E-05	1,50	0,00008	1,02E-06	1,02E-07
29,97	0,06	6,99	1589,98	47,70	1,55E-03	5,04E-05	2,02	0,00010	1,86E-06	4,22E-08
50,08	0,05	6,83	4047,88	178,11	4,06E-03	1,25E-04	2,13	0,00011	2,47E-06	3,00E-08
63,88	0,05	6,71	11121,59	122,34	1,05E-02	4,64E-04	2,92	0,00015	3,38E-06	6,64E-08
78,68	0,05	6,87	14643,34	161,08	1,57E-02	3,50E-04	5,69	0,00028	5,87E-06	1,68E-07
93,63	0,05	6,91	13911,43	153,03	1,83E-02	1,73E-04	4,91	0,00025	6,41E-06	3,59E-08
101,89	0,05	6,66	13353,00	146,88	1,95E-02	1,54E-04	4,89	0,00024	6,91E-06	6,06E-08
114,0	0,05	6,70	11931,67	131,25	2,08E-02	1,05E-04	4,00	0,00020	7,07E-06	1,35E-08
126,7	0,05	6,68	10424,49	114,67	2,18E-02	8,26E-05	3,66	0,00018	7,49E-06	3,30E-08
147,99	0,05	6,67	8607,39	77,47	2,35E-02	7,60E-05	3,10	0,00015	8,04E-06	2,60E-08
165,0	0,04	6,66	6476,60	58,29	2,36E-02	1,01E-05	2,34	0,00012	8,10E-06	3,55E-09
202,73	0,05	6,71	5151,97	46,37	2,54E-02	4,70E-05	1,89	0,00009	8,69E-06	1,57E-08
231,74	0,05	6,93	4335,30	39,02	2,67E-02	4,29E-05	3,85	0,00019	1,10E-05	8,03E-08
279,67	0,04	6,88	4105,59	36,95	2,90E-02	4,97E-05	5,58	0,00028	1,49E-05	8,09E-08
346,83	0,04	6,85	3330,31	29,97	3,14E-02	3,49E-05	12,29	0,00061	2,73E-05	1,85E-07
469,65	0,05	6,83	2514,81	22,63	3,50E-02	2,98E-05	34,56	0,00173	8,84E-05	4,97E-07
575,99	0,05	6,92	2183,54	19,65	3,79E-02	2,68E-05	57,67	0,00288	1,70E-04	7,71E-07

			Mo				Si		
Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	pH	Concentration corrigée (ppb)	Concentration dans le Blanc (ppb)	NL (g/m^2)	NLR ($g/m^2.j$)	Concentration corrigée (ppb)	Rapport isotopique $^{29}Si/^{28}Si$	Concentration de ^{29}Si (ppb)
10,02	0,07	7,14	521,60	0,26	3,16E-04	3,15E-05	10085,16	0,051997	0,48
29,97	0,06	6,99	901,04	0,45	7,16E-04	2,01E-05	8662,04	0,052425	0,42
50,08	0,05	6,83	1846,09	0,37	1,57E-03	4,24E-05	6501,83		
63,88	0,05	6,71	3505,12	0,70	2,87E-03	9,43E-05	5793,82	0,052365	0,28
78,68	0,05	6,87	5970,90	1,19	4,99E-03	1,43E-04			
93,63	0,05	6,91	5640,90	1,13	5,80E-03	5,39E-05	6222,60	0,052602	0,30
101,89	0,05	6,66	5418,27	1,08	6,20E-03	4,92E-05			
114,0	0,05	6,70	4803,80	0,96	6,58E-03	3,14E-05	6077,94		
126,7	0,05	6,68	4330,15	0,87	6,99E-03	3,22E-05			
147,99	0,05	6,67	3606,36	1,08	7,53E-03	2,54E-05	5434,59	0,052314	0,26
165,0	0,04	6,66	2698,15	0,54	7,58E-03	2,73E-06	5978,45	0,052305	0,29
202,73	0,05	6,71	2123,80	0,42	8,14E-03	1,48E-05	4852,94	0,052244	0,23
231,74	0,05	6,93	1784,81	0,36	8,54E-03	1,37E-05	6513,142742	0,052219	0,31
279,67	0,04	6,88	1344,88	0,27	8,98E-03	9,26E-06	7250,53	0,052041	0,35
346,83	0,04	6,85	1197,65	0,24	9,70E-03	1,07E-05	6886,16	0,052046	0,33
469,65	0,05	6,83	1001,10	0,20	1,09E-02	9,72E-06	6570,22	0,052327	0,32
575,99	0,05	6,92	879,85	0,18	1,18E-02	8,46E-06	7005,65	0,051994	0,34

		B					
Non de l'expérience	V-A-90°C	Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	pH	Concentration corrigée (ppb)	Concentration dans le Blanc (ppb)	NLR (g/m ² .j)
Eau de COx non dopée, pH	6,5	9,70	0,31	6,87	72016,14	9713,60	1,24E-02
Masse de verre (g)	1,00009	13,71	0,22	6,94	160678,20	9113,30	3,16E-02
Verre SON68 dopé en ²⁹ Si		17,87	0,27	7,06	183624,22	6926,60	4,69E-02
% massique de ²⁹ Si dans le verre	0,14	22,87	0,40	7,13	178626,02	5093,30	6,79E-02
S _{BET} (m ² /g)	0,3703	28,76	0,37	7,04	161254,63	4196,80	8,69E-02
Surface (poudre + lames) (m ²)	0,37	33,76	0,39	7,11	142892,93	3464,40	1,01E-01
volume du liquide (mL)	2	41,0	0,40	7,13	121624,23	2755,70	1,20E-01
[Si] initiale (mg/L)	23	44,0	0,38	7,15	125851,83	2520,20	1,29E-01
S/V (m ⁻¹)	185222,66	51,65	0,40	7,17	113329,63	2155,10	1,49E-01
		56,7	0,38	7,20	106769,71	2000,30	1,60E-01
		63,70	0,38	7,32	98250,07	1706,80	1,75E-01
		68,27	0,39	7,24	96783,73	1645,00	1,85E-01
		75,88	0,37	7,18	93223,16	1400,40	2,01E-01
		114,73	0,37	7,14	74089,54	890,20	2,63E-01
		152,93	0,37	7,24	68786,95	675,10	3,22E-01
		190,89	0,39	7,28	54254,85	440,30	3,69E-01
		251,69	0,39	7,31	48427,07	408,80	4,38E-01
		295,96	0,38	7,42	43485,10	385,00	4,82E-01
		331,67	0,38	7,44	40243,88	396,80	5,15E-01
		525,67	0,38	7,42	30542,81	410,24	6,51E-01

Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	pH	Li				Cs			
			Concentration corrigée (ppb)	Concentration dans le Blanc (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	Concentration corrigée (ppb)	Concentration dans le Blanc (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)
6,00	0,24	7,14	3354,26	844,10	2,52E-03	4,21E-04	7,54	6,50	9,08E-07	1,51E-07
9,70	0,31	6,87	9430,81	950,60	8,86E-03	1,71E-03	8,89	7,60	1,41E-06	1,35E-07
13,71	0,22	6,94	24224,38	1100,90	2,34E-02	3,64E-03	8,93	7,68	1,67E-06	6,57E-08
17,87	0,27	7,06	30210,85	1050,70	3,66E-02	3,16E-03	9,53	8,62	1,76E-06	2,13E-08
22,87	0,40	7,13	31229,96	930,70	5,50E-02	3,69E-03	17,18	10,60	7,99E-06	1,25E-06
28,76	0,37	7,04	29942,31	828,10	7,30E-02	3,04E-03	32,65	11,84	2,68E-05	3,19E-06
33,76	0,39	7,11	27760,78	740,40	8,72E-02	2,85E-03	53,16	12,68	5,69E-05	6,02E-06
41,0	0,40	7,13	23419,67	655,60	1,04E-01	2,33E-03	87,48	13,95	1,28E-04	9,81E-06
44,0	0,38	7,15	22138,92	625,50	1,11E-01	2,15E-03	125,01	14,65	1,79E-04	1,69E-05
51,65	0,40	7,17	19412,11	577,20	1,26E-01	2,00E-03	159,47	15,52	3,08E-04	1,69E-05
56,7	0,38	7,20	19155,80	545,20	1,36E-01	2,05E-03	200,31	17,02	4,17E-04	2,17E-05
63,70	0,38	7,32	17238,65	500,70	1,48E-01	1,71E-03	241,73	18,44	5,89E-04	2,45E-05
68,27	0,39	7,24	16315,31	475,10	1,56E-01	1,70E-03	275,66	19,18	7,22E-04	2,92E-05
75,88	0,37	7,18	15114,80	429,60	1,67E-01	1,51E-03	315,59	20,21	9,54E-04	3,04E-05
114,73	0,37	7,14	13121,64	310,80	2,20E-01	1,36E-03	517,32	21,19	2,87E-03	4,94E-05
152,93	0,37	7,24	9431,25	271,60	2,56E-01	9,38E-04	653,31	3,27	5,29E-03	6,33E-05
190,89	0,39	7,28	9129,96	201,20	2,95E-01	1,02E-03	750,99	3,60	8,16E-03	7,55E-05
251,69	0,39	7,31	6522,78	170,50	3,37E-01	7,02E-04	875,12	3,21	1,35E-02	8,76E-05
295,96	0,38	7,42	6483,09	164,50	3,69E-01	7,04E-04	952,53	3,45	1,76E-02	9,27E-05
331,67	0,38	7,44	5763,08	150,20	3,91E-01	6,14E-04	1027,63	3,68	2,12E-02	1,00E-04
525,67	0,38	7,42	4682,83	145,85	4,88E-01	5,03E-04	1335,94	2,04	4,64E-02	1,30E-04

Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	pH	Mo				Si		
			Concentration corrigée (ppb)	Concentration dans le Blanc (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	Concentration corrigée (ppb)	Rapport isotopique ²⁹ Si/ ²⁸ Si	concentration de ²⁹ Si (ppb)
6,00	0,24	7,14	361,73	109,77	1,96E-04	3,26E-05	9029,24	0,051667	0,43
9,70	0,31	6,87	479,43	148,31	4,23E-04	6,13E-05	9869,58		
13,71	0,22	6,94	927,79	199,67	8,12E-04	9,70E-05	11597,45	0,050687	0,54
17,87	0,27	7,06	1308,55	226,44	1,32E-03	1,22E-04	12021,08	0,050819	0,56
22,87	0,40	7,13	4189,78	249,17	4,53E-03	6,42E-04	12328,60	0,050640	0,58
28,76	0,37	7,04	7638,68	313,42	9,87E-03	9,07E-04	12433,84	0,050851	0,58
33,76	0,39	7,11	9380,48	361,51	1,48E-02	9,88E-04	12768,08	0,050723	0,60
41,0	0,40	7,13	8930,08	388,03	2,05E-02	7,82E-04	13251,28		
44,0	0,38	7,15	8880,11	373,78	2,28E-02	7,58E-04	13352,54		
51,65	0,40	7,17	7995,46	330,50	2,79E-02	6,73E-04	14323,53	0,050678	0,67
56,7	0,38	7,20	7685,41	289,04	3,11E-02	6,35E-04	14379,98		
63,70	0,38	7,32	7196,38	228,52	3,52E-02	5,89E-04	14745,06		
68,27	0,39	7,24	7106,32	187,17	3,81E-02	6,20E-04	15740,18563		
75,88	0,37	7,18	6978,26	126,23	4,25E-02	5,78E-04	16021,25	0,050256	0,74
114,73	0,37	7,14	7241,56	62,72	6,62E-02	6,11E-04	17146,41		
152,93	0,37	7,24	6018,38	44,52	8,49E-02	4,91E-04	18333,82	0,050859	0,86
190,89	0,39	7,28	6154,63	50,33	1,06E-01	5,46E-04	18965,41	0,052932	0,92
251,69	0,39	7,31	5658,41	47,11	1,36E-01	4,97E-04	18632,19	0,070361	1,19
295,96	0,38	7,42	6012,54	47,23	1,59E-01	5,22E-04	19071,10		
331,67	0,38	7,44	5403,34	48,12	1,75E-01	4,58E-04	19150,04	0,092355	1,57
525,67	0,38	7,42	4529,55	47,24	2,51E-01	3,88E-04	18865,01	0,098899	1,65

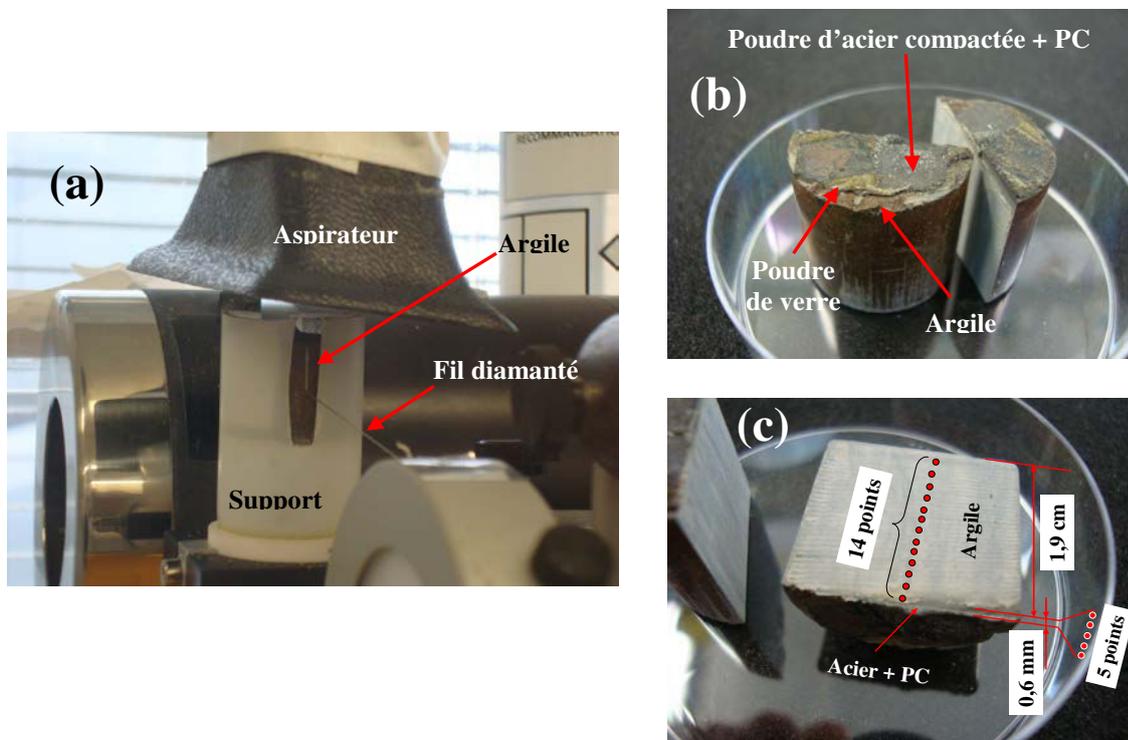
			B					
		Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	pH	Concentration corrigée (ppb)	Concentration dans le Blanc (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)
Non de l'expérience	V-F-A-90°C	7,08	0,06	7,46	38066,74	9798,90	4,23E-03	5,97E-04
Température	90°C	17,03	0,05	7,28	101908,81	9011,60	1,48E-02	1,06E-03
Eau de COx non dopée, pH	6,5	63,35	0,12	7,46	190454,05	2627,90	8,80E-02	1,58E-03
Masse de verre (g)	1,00023	93,12	0,25	7,64	123805,71	1431,19	1,37E-01	1,64E-03
Masse de l'acier (g)	0,5 + 0,5	121,31	0,26	7,78	92113,16	1053,77	1,74E-01	1,31E-03
Verre SON68 dopé en ²⁹ Si		161,97	0,25	7,67	73871,71	876,36	2,17E-01	1,07E-03
% massique de ²⁹ Si dans le verre	0,14	200,32	0,25	7,74	67204,11	545,91	2,56E-01	1,00E-03
S _{BET} (m ² /g)	0,3703	217,0	0,28	7,73	52376,84	459,47	2,69E-01	7,92E-04
Surface (poudre + lames) (m ²)	0,37	227,1	0,21	7,88	59868,19	455,30	2,78E-01	8,59E-04
volume du liquide (mL)	2	241,03	0,20	7,79	61273,77	450,00	2,88E-01	7,60E-04
[Si] initiale mg/L	23	287,3	0,20	7,91	54606,08	448,30	3,18E-01	6,48E-04
S/V (m ⁻¹)	185248,58	354,31	0,19	7,93	46059,73	448,50	3,53E-01	5,17E-04
		477,29	0,20	8,02	40421,92	448,00	4,13E-01	4,86E-04
		583,03	0,20	7,92	30631,79	447,60	4,51E-01	3,60E-04

			Li				Cs			
Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	pH	Concentration corrigée (ppb)	Concentration dans le Blanc (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	Concentration corrigée (ppb)	Concentration dans le Blanc (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)
7,08	0,06	7,46	5040,17	958,99	2,91E-03	4,11E-04	41,27	7,31	2,10E-05	2,97E-06
17,03	0,05	7,28	15200,50	1100,31	1,07E-02	7,81E-04	44,50	9,50	2,56E-05	4,63E-07
63,35	0,12	7,46	34501,33	642,25	7,52E-02	1,39E-03	97,60	15,01	1,62E-04	2,94E-06
93,12	0,25	7,64	20505,76	445,59	1,06E-01	1,05E-03	236,10	20,25	6,45E-04	1,62E-05
121,31	0,26	7,78	15706,24	345,27	1,36E-01	1,07E-03	355,73	22,62	1,32E-03	2,41E-05
161,97	0,25	7,67	12724,09	281,20	1,72E-01	8,69E-04	523,03	3,60	2,76E-03	3,53E-05
200,32	0,25	7,74	8658,16	211,90	1,93E-01	5,59E-04	672,20	4,02	4,47E-03	4,45E-05
217,0	0,28	7,73	9140,47	183,37	2,06E-01	7,59E-04	684,45	3,45	5,29E-03	4,93E-05
227,1	0,21	7,88	8015,23	168,72	2,10E-01	4,18E-04	809,90	3,20	5,79E-03	4,95E-05
241,03	0,20	7,79	7960,32	151,57	2,16E-01	4,57E-04	861,38	3,19	6,43E-03	4,56E-05
287,3	0,20	7,91	8006,24	171,21	2,38E-01	4,60E-04	772,53	3,15	8,19E-03	3,82E-05
354,31	0,19	7,93	6683,85	148,54	2,61E-01	3,53E-04	1167,38	3,85	1,22E-02	5,93E-05
477,29	0,20	8,02	6005,57	145,64	3,03E-01	3,41E-04	1271,76	2,54	2,02E-02	6,51E-05
583,03	0,20	7,92	4942,82	145,50	3,32E-01	2,76E-04	1526,77	1,71	2,85E-02	7,89E-05

			Mo				Si		
Temps d'altération (jours)	Débit d'écoulement (mL/jour)	pH	Concentration corrigée (ppb)	Concentration dans le Blanc (ppb)	NL (g/m ²)	NLR (g/m ² .j)	Concentration corrigée (ppb)	Rapport isotopique ²⁹ Si/ ²⁸ Si	concentration de ²⁹ Si (ppb)
7,08	0,06	7,46	251,06	138,43	6,21E-05	8,77E-06	4393,82	0,051225	207,49
17,03	0,05	7,28	973,29	216,51	5,54E-04	4,94E-05	10780,20		
63,35	0,12	7,46	3177,39	349,60	5,39E-03	1,04E-04	17450,03	0,050887	818,87
93,12	0,25	7,64	3246,00	126,42	1,10E-02	1,88E-04	14819,07		
121,31	0,26	7,78	2463,34	69,04	1,47E-02	1,32E-04	14986,46	0,050523	698,47
161,97	0,25	7,67	1964,62	50,33	1,90E-02	1,06E-04	13056,20		
200,32	0,25	7,74	1711,44	51,68	2,26E-02	9,41E-05	13839,12		
217,0	0,28	7,73	1519,62	51,21	2,42E-02	9,20E-05	14804,90	0,050859	649,08
227,1	0,21	7,88	1475,47	50,98	2,48E-02	6,83E-05	13126,84		
241,03	0,20	7,79	1562,58	50,93	2,59E-02	7,37E-05	13258,38		
287,3	0,20	7,91	1287,91	50,93	2,84E-02	5,57E-05	14088,70	0,104143	1213,70
354,31	0,19	7,93	1228,96	48,67	3,20E-02	5,26E-05	13223,14	0,110652	1362,54
477,29	0,20	8,02	1070,93	47,95	3,79E-02	4,80E-05		0,110144	1273,51
583,03	0,20	7,92	772,87	47,28	4,14E-02	3,38E-05	13478,48	0,111571	1313,28

Annexe 14 : Analyse par ICP-MS-HR-AL du profil de ^{29}Si dans l'argile et dans les produits de corrosion.

Le traçage isotopique du silicium dans l'argilite et dans les produits de corrosion (PC) permet de comprendre son origine dans le système. Il permet aussi de savoir s'il y a eu une compétition entre le silicium du verre et celui provenant des eaux de sites au cours des échanges avec l'argilite et les différents produits formés. La préparation des échantillons a été réalisée dans des intervalles de temps relativement courts (25-30 min). Le but est de garder les conditions initiales dans le système au moment de l'arrêt de l'expérience et de limiter au maximum l'oxydation du fer et des PC, mais aussi un éventuel échange isotopique avec le silicium dans l'atmosphère. Une scie à fil diamanté de 0,7 mm d'épaisseur (Figure a) a été utilisée pour réaliser une coupe transversale des deux carottes. La carotte est placée verticalement dans un support bien adapté, la partie contenant la poudre d'acier compactée est la première à être découpée (Figure b). Après une durée de découpage d'environ 15 min, les carottes ont été remises en boîte à gants sous atmosphère inerte avant d'être analysées. Le principe de l'analyse isotopique par ICP-MS-HR-AL consiste à mesurer le rapport isotopique $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ avec une précision inférieure à 1,5 %. Un profil du rapport $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ sera donc réalisé tout au long des deux carottes (14 points) et de l'acier (5 points) (Figure c).



Une scie à fil diamanté et une carotte d'argile posée sur un support pendant le découpage (a). Une carotte d'argile coupée en deux en position verticale (b). Une coupe transversale de carotte d'argile (c).

Thèse de Doctorat

Rachid BOUAKKAZ

Altération aqueuse et hydratation en phase vapeur du verre SON68 à basse température (35-90°C)

Aqueous and water vapour alteration of the SON68 glass at low temperature (35-90°C)

Résumé

Le verre SON68 est dans un premier temps altéré en mode dynamique dans l'eau de COx riche en silicium (42 mg/L) à pH 8, à fort S/V (14000 m⁻¹) et à 35, 50 et 90°C. Les résultats montrent que l'altération du verre semble être gouvernée par un mélange de processus de diffusion et de réaction de surface. La vitesse résiduelle à 90°C est de l'ordre de 10⁻⁴ g.m⁻².j⁻¹, l'énergie d'activation est de l'ordre de 70 kJ.mol⁻¹. Un mécanisme de dissolution/précipitation et d'hydrolyse/condensation sont responsables du développement de la couche d'altération. Les silicates de Mg et la calcite précipitent à 35 et 50°C, mais en plus la powellite et l'apatite ont été identifiées à 90°C. Les résultats de la modélisation géochimique reproduisent les données expérimentales.

Le verre est ensuite hydraté à des températures allant de 35 à 125°C et des valeurs d'humidité relative (HR) entre 92 et 99,9%. L'hydratation du verre augmente avec la température et l'HR. L'énergie d'hydratation est de l'ordre de 34,2 kJ.mol⁻¹. Les épaisseurs des couches d'altération varient entre 0,3µm à 35°C et 5µm à 125°C. La couche d'altération est appauvrie en (B, Li, Na) et enrichie en (Si, Al, Fe, Ca, Zn et Ni). Les principales phases secondaires formées sont la calcite, la powellite, l'apatite, la tobermorite et un gel hydraté.

L'influence des matériaux en champ proche sur l'altération du verre SON68 dopé en ²⁹Si a été étudiée. La présence d'acier augmente le pH et diminue la concentration en Si et en Mo sans modifier la vitesse globale de corrosion du verre. Le Si est retenu sur les produits de corrosion d'acier, sa concentration en solution semble être contrôlée par la dissolution de l'argilite. La corrosion du verre en présence d'acier et d'argile à 90°C conduit à la formation de magnétite, sidérite, ferrosilicates, silice pure, sulfures de fer (pyrite, troïlite, pyrrhotite et mackinawite), calcite, apatite, powellite et silicates de Mg. Les résultats de modélisation sont en bon accord avec les données expérimentales.

Mots clés

Verre nucléaire, SON68, corrosion, phases secondaires, hydratation, cellules de percolation, matériaux en champ proche, Spectroscopie Raman, isotopie (²⁹Si, D₂O¹⁸), modélisation géochimique.

Abstract

The SON68 glass is initially altered in dynamic mode under silica rich COx water (42 mg/L) at pH8, high S/V ratio (14000 m⁻¹) and at 35, 50 and 90°C. The results showed that the glass alteration seems to be governed by both diffusion and surface reaction process. The residual rate at 90°C is around 10⁻⁴ g.m⁻².d⁻¹. The activation energy is about 70 kJ.mol⁻¹. The dissolution /precipitation and hydrolysis/condensation mechanisms are responsible for the development of the alteration layer. Mg silicates and calcites precipitate at 35 and 50°C, the same phases in addition to powellite and apatite precipitate at 90°C. The results predicted by the model reproduce well experimental data.

The glass is then hydrated at temperatures ranging from 35 to 125°C and relative humidity values (RH) between 92 and 99.9%. The glass hydration increases with the temperature and RH, the hydration energy is about 34.2 kJ.mol⁻¹. The alteration layers thicknesses vary between 0.3µm at 35°C and 5µm at 125°C. The alteration layer is depleted in (B, Li, Na) and enriched in (Si, Al, Fe, Zn and Ni). The secondary phases are calcite, powellite, apatite and tobermorite in addition to a hydration gel.

The effect of near field materials on the ²⁹Si doped SON68 glass alteration was studied. The presence of steel increases the pH and decreases the Si and Mo concentrations without changing the overall rate of glass corrosion. The Si is retained on the steel corrosion products, its concentration in solution seems to be controlled by the clay dissolution. The glass corrosion in the presence of steel and clay at 90°C leads to the formation of magnetite, siderite, iron silicates, pure silica, iron sulphur (pyrite, troilite, pyrrhotite and mackinawite), calcite, apatite, powellite and Mg silicates. The modelling results agree well with the experimental data.

Key Words

Nuclear glass, SON68, corrosion, secondary phases, hydration, percolation cells, near field materials, Raman Spectroscopy, isotopy (²⁹Si, D₂O¹⁸), geochemical modelling.