



HAL
open science

Effets de la radiolyse sur le transfert et la spéciation de radionucléides en milieu cimentaire adjuvanté

Solène Legand

► **To cite this version:**

Solène Legand. Effets de la radiolyse sur le transfert et la spéciation de radionucléides en milieu cimentaire adjuvanté. Polymères. Université Paris-Saclay, 2023. Français. NNT : 2023UPASF002 . tel-04103175

HAL Id: tel-04103175

<https://theses.hal.science/tel-04103175v1>

Submitted on 23 May 2023

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.

Effets de la radiolyse sur le transfert et la spéciation des radionucléides en milieu cimentaire adjuvanté

*Radiolysis effects onto radionuclides speciation and transfer through
cement based materials containing superplasticizers*

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 571 : sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et
biosystèmes (2MIB)
Spécialité de doctorat : chimie
Graduate School : chimie. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche **Service d'Études Analytiques et de
Réactivité des Surfaces (Université Paris-Saclay, CEA)** sous la direction de **Pascal
REILLER**, directeur de recherche, la co-direction de **Sandrine THERIAS**, directrice de
recherche

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 10 janvier 2023, par

Solène LEGAND

Composition du Jury

Membres du jury avec voix délibérative

Mehran MOSTAFAVI Professeur, Université Paris-Saclay	Président
Ingmar POINTEAU Docteur, CEA Cadarache	Rapporteur & Examineur
Pascal WONG-WAH-CHUNG Professeur, Université Aix-Marseille	Rapporteur & Examineur
Francis CLARET Docteur, BRGM Orléans	Examineur
Catherine LANDESMAN Ingénieure de Recherche, CNRS, Université de Nantes	Examinatrice

Titre : Effets de la radiolyse sur le transfert et la spéciation des radionucléides en milieu cimentaire adjuvanté

Mots clés : Matériaux cimentaires, superplastifiants, radiolyse, spéciation, diffusion, europium

Résumé : Les déchets technologiques issus des laboratoires et de l'industrie électronucléaire, conditionnés dans des colis de type moyenne activité à vie longue, sont immobilisés à l'aide de matrices cimentaires. La radioactivité des déchets présents dans ces colis va conduire à la radiolyse du milieu. Des superplastifiants (SPs) sont utilisés comme adjuvant, pour améliorer l'ouvrabilité de ces matrices de confinement. L'effet couplé de l'hydrolyse alcaline et de la radiolyse sur ces macromolécules conduit à la formation de produits de dégradation hydrosolubles qui sont susceptibles de former des complexes avec certains radionucléides (RNs). Les propriétés de transfert des RNs au travers de ces matrices sont de première importance pour l'étude du comportement à long terme des colis de déchets radioactifs cimentés contenant des SPs.

Ce travail de thèse a pour objectifs une meilleure compréhension : i) de la sensibilité des SPs à l'effet couplé de l'hydrolyse basique et de la radiolyse ; ii) des interactions entre RNs et ligands potentiellement complexants issus des SPs et de leur dégradation ; iii) de l'impact de ces interactions sur le transport réactif des RNs en milieu cimentaire.

Les matrices cimentaires étudiées sont des coulis et un mortier, préparées à partir de ciment de Portland (CEM I) ou de ciments composés (CEM III/C et CEM V/A), de filler ou de sable siliceux, et contenant un SP (MasterGlenium 201 ou SikaFluid).

Des doses d'irradiation allant jusqu'à 250 kGy – débit de dose de 1 kGy h^{-1} – ont été appliquées aux éprouvettes de matériau et aux solutions cimentaires additionnées de SP. La spéciation et le transfert

réactif de l'euporium(III) ont été étudiés en fonction du SP, du ciment et de la dose. Cet élément a été choisi pour son analogie chimique avec les actinides(III), ses propriétés de fluorescence, et son isotope radioactif (^{152}Eu). Le transfert de l'eau tritiée, traceur de référence de l'eau, a été déterminé pour ces matrices après hydrolyse et radiolyse.

Les doses appliquées ont permis de dégrader de manière notable les SPs en solution cimentaire. Aucun impact significatif de l'effet couplé de l'hydrolyse alcaline (pH 12,9) et de la radiolyse, pour des doses inférieures à 250 kGy, n'a été observé sur la solubilité de Eu(III) dans les solutions porales des coulis CEM I adjuvanté avec 1 et 2%_m de MasterGlenium 201 et SikaFluid respectivement. Les effets obtenus par ajout de SP en solution cimentaire ne sont pas représentatifs de ceux observés en solution porale. En effet, les ligands présents dans les solutions cimentaires additionnées de MasterGlenium 201 après hydrolyse basique et radiolyse semblent mieux complexer Eu(III) que ceux présents dans les solutions porales, pour une même concentration de carbone organique. Enfin, il a été possible de déterminer les paramètres de rétention et de diffusion de ^{152}Eu pour les matrices cimentaires adjuvantées de SPs irradiées à 250 kGy, et au contact de solutions porales extraites après irradiation. Ces données expérimentales inexistantes jusqu'alors confirment une rétention forte de Eu(III) vis-à-vis des matrices cimentaires et un retard important de la diffusion de ^{152}Eu par rapport à l'eau tritiée pour tous les systèmes étudiés malgré la présence de SP.

Title: Radiolysis effects onto radionuclides speciation and transfer through cement based materials containing superplasticizers

Keywords: Cementitious materials, superplasticizers, radiolysis, speciation, diffusion, europium

Abstract: Technological waste from laboratories and electronuclear industry conditioned in intermediate-level long-lived waste packages are immobilized using cementitious matrices. The waste radioactivity present in these packages will lead to radiolysis of the matrix. Superplasticizers (SPs) are used to improve the workability of these confinement matrices. The coupled hydrolytic and radiolytic effects on these macromolecules leads to the formation of water-soluble degradation products that are likely to form complexes with certain radionuclides (RNs). The transfer properties of RNs through these matrices are of primary importance for the study of the long-term behavior of cemented radioactive waste packages containing SPs.

This thesis aims to better understand: i) the sensitivity of SPs to the coupled hydrolytic and radiolytic effects; ii) the interactions between RNs and potentially complexing ligands from SPs and their degradation; iii) the impact of these interactions on the reactive transport of RNs in a cement medium.

The cementitious matrices studied are grouts and mortar, prepared from Portland cement (CEM I) or compound cement (CEM III/C or CEM V/A), silica filler or sand, and SP (MasterGlenium 201 or SikaFluid).

Irradiation doses up to 250 kGy – dose rate of 1 kGy h^{-1} – were applied to the material and to the alkaline solutions added with SP. Speciation and reactive transfer of europium(III) have been studied

as a function of SP, cement, and dose. This element was chosen for its chemical analogy with actinides(III), its fluorescence properties, and its radioactive isotope (^{152}Eu). The transfer of tritiated water, the water tracer reference, was determined for these matrices after hydrolysis and radiolysis. The doses applied have allowed to degrade notably the SPs in alkaline solution. In pore solution, no significant impact of the coupled hydrolytic (pH 12.9) and radiolytic (lower than 250 kGy) effects of SPs was observed on the solubility of Eu(III) in the pore solution of CEM I grouts with respectively 1 and 2wt% of MasterGlenium 201 and SikaFluid. The effects obtained by adding SP in alkaline solution are not representative of those observed in pore solution. The ligands present in the alkaline solutions with MasterGlenium 201 after basic hydrolysis and radiolysis seem to better complex Eu(III) than those present in the pore solutions, for the same organic carbon content. Finally, it was possible to determine the retention and diffusion parameters of ^{152}Eu for the cementitious matrices admixed with SPs irradiated at 250 kGy, and in contact with pore solutions extracted after irradiation. These original experimental data confirm a strong retention of Eu(III) in cementitious matrices and a significant delay in the diffusion of ^{152}Eu compared to tritiated water for all the systems studied, even in the presence of SP.



L'auteur remercie l'Andra, EDF, Orano et le CEA pour leur soutien financier et leurs échanges scientifiques.

The author acknowledges Andra, EDF, Orano and CEA for their financial support and scientific exchanges.

REMERCIEMENTS

Il me sera difficile de remercier tout le monde car c'est grâce à l'aide de nombreuses personnes que j'ai pu mener cette thèse à son terme.

Mes tous premiers remerciements se dirigent vers Nathalie Macé et Benoist Muzeau qui ont encadré cette thèse. Je les remercie pour leurs conseils et surtout pour leur patience.

Je tiens également à remercier Pascal Reiller et Sandrine Therias, mes directeurs de thèse. Je les remercie d'avoir pris le temps de m'écouter et de discuter avec moi. Leurs remarques m'ont permis d'envisager mon travail sous un autre angle. Pour tout cela je les remercie.

J'adresse des remerciements à Estelle Nouy, chef de projet au CEA, Pierre Henocq, partenaire Andra, Adèle Astorg et Eric Besancon, partenaires EDF et enfin Adrien Rooses, partenaire Orano, d'avoir permis à ce sujet de thèse d'être monté puis financé. Un grand merci pour leur collaboration.

Je tiens à remercier particulièrement Caroline Aymes-Chodur, membre de mon comité de suivi de thèse, pour sa bonne humeur lors de nos échanges annuels.

J'adresse tous mes remerciements à Monsieur Mehran Mostafavi, Professeur à l'Université Paris-Saclay d'avoir accepté de présider et examiner mon travail. Je remercie Monsieur Ingmar Pointeau, Docteur au CEA ainsi que Monsieur Pascal Wong Wah Chung, Professeur à l'Université d'Aix-Marseille de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être les rapporteurs de cette thèse. Je suis très reconnaissante envers Madame Catherine Landesman, Docteure au CNRS, et Monsieur Francis Claret, Docteur au BRGM, d'avoir accepté d'examiner mon travail. Je les remercie pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Il m'est difficile d'oublier Muriel Ferry qui a répondu présente pour me conseiller mais aussi Stéphane Esnouf pour nos échanges constructifs. Je les remercie tous les deux et particulièrement de me transmettre leur passion de la recherche. Merci Stéphane de m'avoir convaincue

de me lancer dans cette aventure.

J'ai une tendre pensée pour Floriane. Je la remercie d'avoir été présente dans les périodes d'activités intenses.

Je remercie particulièrement Jacques Page pour sa bonne humeur et son aide quotidienne en zone active. Je remercie également Gaétan Touzé pour sa disponibilité et son soutien devant la Tomo X. Je remercie Etienne Amblard pour sa contribution à toutes mes mesures de porosité mercure. Je remercie Delphine Hainos et Angelique Rousselet pour les petits dépannages techniques. Je remercie aussi Pascal Quinot et Philippe Letutour pour leur contribution à mes irradiations.

Ma thèse m'ayant amenée à travailler au sein des quatre laboratoires constituant le Service d'Étude du Comportement des Radionucléides. Je remercie tous mes anciens collègues du LRMO et du 391 qui m'ont toujours accueillie avec de grands sourires lors de mes passages au bâtiment. Un grand merci à toutes les équipes du LABRA, LECBA et L3MR. Ingénieure au CEA depuis 16 ans, je les côtoyais sans vraiment les connaître et cela a été un plaisir de travailler à leur côté et d'apprendre à les connaître.

Mes derniers remerciements vont à ma famille et à mes proches qui m'ont soutenu et encouragé mais aussi à Denis L. qui a su me reconforter au quotidien.

TABLES DES MATIERES

REMERCIEMENTS	5
TABLES DES MATIERES	7
ABBREVIATIONS	10
I. INTRODUCTION GENERALE.....	12
II. ÉTAT DE L'ART	17
II.1 Généralités sur les matériaux cimentaires.....	18
II.1.1 Définition d'un ciment	18
II.1.2 Définition d'un granulat	21
II.1.3 Terminologies employées.....	22
II.1.4 Hydratation du ciment Portland	24
II.1.5 Adjuvantation des matériaux cimentaires par un superplastifiant.....	29
II.1.6 Porosité et composition de l'eau porale de la pâte de ciment hydraté	36
II.2 Altération des matériaux cimentaires en fonction des conditions physico-chimiques	39
II.2.1 Vieillessement/maturation du matériau cimentaire	39
II.2.2 Altération du matériau cimentaire sous eau	40
II.2.3 Altération du matériau cimentaire par carbonatation.....	41
II.2.4 Altération du matériau cimentaire par radiolyse.....	43
II.3 Dégradation des superplastifiants par hydrolyse et/ou radiolyse	45
II.3.1 Dégradation sous hydrolyse et radiolyse de polymères en solution	46
II.3.2 Dégradation des superplastifiants sous hydrolyse	49
II.3.3 Dégradation des superplastifiants sous radiolyse	51
II.4 Transfert réactif de radionucléides d'intérêt en milieu cimentaire adjuvanté .53	
II.4.1 Spéciation de Am/Eu : solubilité et complexation dans les milieux d'intérêt	54
II.4.2 Rétention de Am/Eu en milieu cimentaire en présence ou non de matière organique.....	67
II.4.3 Transfert des radionucléides d'intérêt en milieu cimentaire.....	78
II.5 Bilan.....	89
II.6 Définition du programme d'étude	95
III. PRESENTATION DES SYSTEMES ETUDIES ET DES ESSAIS MIS EN ŒUVRE	98
III.1 Matières premières	99
III.1.1 Ciments, agrégats, eau et superplastifiants.....	99
III.1.2 Caractérisation des solutions commerciales de superplastifiant	100

III.2 Préparation des matrices cimentaires	108
III.2.1 Formulation des mortiers.....	108
III.2.2 Formulation des coulis.....	110
III.2.3 Préparation des solutions alcalines additionnées de superplastifiant	112
III.3 Dégradation des échantillons.....	113
III.3.1 Dégradation par hydrolyse basique	113
III.3.2 Dégradation par irradiation	114
III.4 Bilan.....	118
IV. EFFET COUPLE DE L'HYDROLYSE ALCALINE ET DE LA RADIOLYSE SUR LA DEGRADATION EN MILIEU CIMENTAIRE ADJUVANTE : CARACTERISATION DES ECHANTILLONS GAZ, SOLIDES ET LIQUIDES	121
IV.1 Production de gaz émis sous irradiation	122
IV.1.1 Gaz émis lors des irradiations des solutions alcalines additionnées ou non de SP.....	123
IV.1.2 Gaz émis lors des irradiations des blocs et disques de coulis à base de CEM I	128
IV.1.3 Bilan des productions de gaz en fonction de la dose d'irradiation	132
IV.2 Caractérisation des échantillons solides à base de CEM I, CEM III/C et CEM V/A utilisés	133
IV.2.1 Analyse des coulis et mortiers	134
IV.2.2 Mesure de la porosité des coulis et mortiers.....	135
IV.2.3 Analyse cristallographique des coulis et mortiers	138
IV.2.4 Bilan de la caractérisation des matrices cimentaires.....	140
IV.3 Caractérisation des solutions dégradées	140
IV.3.1 Évolution des solutions alcalines additionnées de superplastifiant en fonction de la dose d'irradiation	140
IV.3.2 Évolution des solutions porales extraites en fonction de la dose d'irradiation	151
IV.4 Bilan.....	161
V. EFFET COUPLE DE L'HYDROLYSE ALCALINE ET DE LA RADIOLYSE SUR LA SPECIATION DE EU(III) EN SOLUTION.....	163
V.1 Phénomène de complexation de Eu(III) en solution	164
V.2 Solubilité opérationnelle de Eu(OH)₃(am).....	166
V.3 Détermination des constantes de complexation opérationnelle.....	170
V.4 Justification de la complexation de Eu(III) par les PDHs et conséquences sur la solubilité de Eu(III) dans les solutions porales	174
V.5 Bilan sur la spéciation de Eu(III) en solution.....	175

VI. IMPACT DE LA RADIOLYSE SUR LA DIFFUSION DE L'EAU TRITIÉE ET SUR LE TRANSFERT REACTIF DE $^{152}\text{Eu(III)}$ DANS LES MATERIAUX CIMENTAIRES ETUDIÉS.....	177
VI.1 Rappels théoriques d'interprétation des essais de diffusion	178
VI.2 Diffusion de l'eau tritiée en milieu cimentaire d'intérêt.....	184
VI.3 Transfert réactif de Eu(III) en milieu cimentaire d'intérêt	191
VI.3.1 Rétention de Eu(III)	191
VI.3.2 Diffusion entrante en ^{152}Eu	197
VI.4 Bilan des essais de diffusion de l'eau tritiée et du transfert réactif de l'euporium	206
VII. CONCLUSION GENERALE.....	209
RÉFÉRENCES	216
ANNEXES	240

ABBREVIATIONS

SIGLE	Définition
AEN	Agence pour l'Energie Nucléaire
ATG	Analyse Thermo-Gravimétrique
BàG	Boîte à Gants
BDF	Bruit De Fond
BLC	BLanC, solution alcaline non additionnée de superplastifiant
CCD	Charge-Coupled Device
CPM	Coup Par Minute
CEA	Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives
CEM	Ciment
COT	Carbone Organique Total
CI	Chromatographie Ionique
CIT	Carbone Inorganique Total
DES	Direction des Energies
DPC	Département de Physicochimie
DRX	Diffraction des Rayons X
DTPA	DiéthylèneTriaminePentaAcétique
EDTA	EthylèneDiamineTétraAcétique
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
HAO	Haute Activité Oxyde
ICP	Spectrométrie à plasma à couplage inductif (Inductively Coupled Plasma)
IRTF	Spectrométrie InfraRouge à Transformée de Fourier
ISA	Acide Iso-Saccharinique
ISAS	Institut des Sciences Appliquées et de la Simulation pour les énergies bas carbone
IUPAC	Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (International Union of Pure and Applied Chemistry)
LASE	Laboratoire d'Analyses en Soutien aux Exploitants
LABRA	LABoratoire des Rayonnements Appliqués
LANIE	Laboratoire de développement Analytiques Nucléaires, Isotopiques et élémentaires
LECBA	Laboratoire d'Etude du Comportement des Bétons et Argiles
LNHB	Laboratoire National Henri Becquerel

LRMO	Laboratoire de Radiolyse et de la Matière Organique
L3MR	Laboratoire de Mesure et Modélisation de la Migration des Radionucléides
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption Ionization
MATRICE	MATerials Resistant to Irradiation based on Cement
MA-VL	Moyenne Activité à Vie Longue
MS	Spectrométrie de masse (Mass spectrometry)
MG	MasterGlenium 201
NIST	National Institute of Standards and Technology
NMWCO	Nominal Molecular Weight CutOff
NRVB	Nirex Reference Vault Backfill
OCDE	Organisation pour la Coopération et le Développement Economique
OES	Spectrométrie à émission optique (Optical Emission Spectroscopy)
PC	PolyCarboxylate
PCE	PolyCarboxylate Ether (éther de polycarboxylate)
PCH	Pâte de Ciment Hydraté
PDA	Photodiode Array
PDH	Produit de Dégradation Hydrosoluble
PEG	PolyEthylène Glycol
PMAA	PolyMethAcrylic Acid
PMS	PolyMélamine Sulfonate
PNS	PolyNaphtalène Sulfonate
PSS	PolyStyrène Sulfonate
PSF	PolySulFone
Py-THM	Pyrolyse - Thermally assisted hydrolysis/Methylation
RN	Radionucléide
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique (Size Exclusion Chromatography)
SECR	Service d'Etude du Comportement des Radionucléides
SEARS	Service d'Etudes Analytiques et de Réactivité des Surfaces
SLRT	Spectrofluorimétrie Laser à Résolution Temporelle
SK	SikaFluid
SP	Superplastifiant
UV	UltraViolet
TOF	Temps de vol (Time Of Flight)
ZTI	Zone de Transition Interfaciale

I. INTRODUCTION GENERALE

Dans le cadre de la loi française^{*}, les solutions de gestion des déchets radioactifs existent selon une classification fondée sur le niveau de radioactivité et la durée de vie — ou période radioactive, notée $t_{1/2}$ — des radionucléides (RN) les constituants. Le stockage de certains déchets radioactifs est envisagé par l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra) dans le cadre du projet de Centre industriel de stockage géologique (Cigéo)[†], récemment déclaré d'utilité publique (JORF n°0157 du 08/07/2022)[‡]. Il s'agit, en particulier des déchets technologiques contaminés et/ou activés issus des laboratoires et de l'industrie électronucléaire qui seront conditionnés dans des colis de type moyenne activité à vie longue (MA-VL) et immobilisés à l'aide de différentes matrices. Ces barrières ont comme fonctions principales de confiner la contamination et de constituer une protection biologique pour une partie des rayonnements émis par les radionucléides présents dans ces déchets. L'une de ces barrières correspond à une matrice cimentaire, matériau préparé à base de ciment, d'eau, de granulats et d'adjuvants organiques. Parmi ces adjuvants, il existe des polymères organiques spécifiques, les superplastifiants (SP). Les SPs sont utilisés lors de la mise en œuvre afin de réduire la quantité d'eau à apporter au mélange eau/ciment (appelée *gâchée*) et d'augmenter l'ouvrabilité du matériau préparé. La fraction de ces polymères organiques dans le matériau final ne doit pas dépasser 5% en masse de la quantité en ciment selon la norme en vigueur (NF EN 934-2+A1, 2012).

Dans le contexte du stockage des déchets radioactifs, tel que décrit dans le projet Cigéo, les matériaux cimentaires font partie intégrante des multiples barrières de confinement du stockage. Ils sont utilisés comme le montre la Figure I-1 comme matrice d'enrobage ; pour la fabrication des sur-conteneurs ou des éléments de structure des

^{*} https://www.assemblee-nationale.fr/12/dossiers/gestion_dechets_radioactifs_programme.asp

[†] <https://www.andra.fr/cigeo>

[‡] <https://www.legifrance.gouv.fr/download/pdf?id=1ZULqUrbq9TtN8a-0eamD2WXdZTHlv84XIt-7CAT-zY%3D>

alvéoles du stockage. L'argilite du Callovo-Oxfordien (noté Cox dans la Figure I-1) constitue une des couches géologiques du bassin Parisien, formée il y a environ 155 millions d'années. C'est une roche sédimentaire reconnue pour sa très faible perméabilité et sa grande capacité de rétention des éléments chimiques (Andra, 2005). C'est au cœur de cette roche que le futur site de stockage des déchets radioactifs sera implanté.

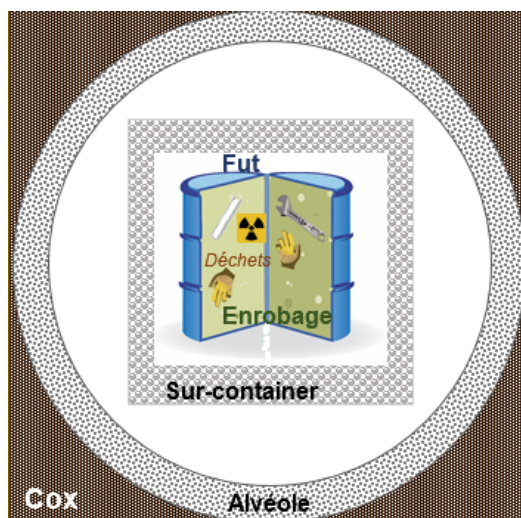


Figure I-1. Représentation simplifiée d'une alvéole de stockage de déchets radioactifs.

L'utilisation des matériaux cimentaires adjuvantés de SP dans le contexte du stockage des déchets de type MA-VL nécessite de connaître leur comportement en situation de stockage géologique. En effet, ils subiront différentes altérations sous eau, sous air et par radiolyse au cours du temps. Les SPs, quant à eux, subiront l'effet couplé de la radiolyse et de l'hydrolyse en milieu alcalin ($\text{pH} > 12,5$), tel qu'attendu dans la solution porale d'une matrice cimentaire pendant des milliers d'années. Les études précédemment menées sur différentes familles de polymères ont montré que ces conditions conduisent au relâchement de produits de dégradation hydrosolubles, notés PDHs, (Fromentin *et al.*, 2016) potentiellement complexants de certains RNs (Baston *et al.*, 2017; Fromentin *et al.*, 2020; García, 2018; Reiller *et al.*, 2017; Wieland *et al.*, 2002). Ces mêmes études ont aussi montré qu'il est difficile de connaître tous les mécanismes réactionnels d'hydrolyse alcaline des SPs industriels en présence de rayonnements

ionisants afin d'obtenir un inventaire exhaustif et quantitatif des molécules organiques formées après dégradation. La compréhension du (des) mécanisme(s) de dégradation des SPs et du comportement des PDHs vis-à-vis des RNs restent cependant de première importance pour définir l'acceptation de ces colis de déchets dans le stockage profond Cigéo. La Figure I-2 représente une vue schématique simplifiée des interactions attendues entre le matériau cimentaire adjuvanté d'un colis de déchet contenant des RNs irradiants et la géosphère.

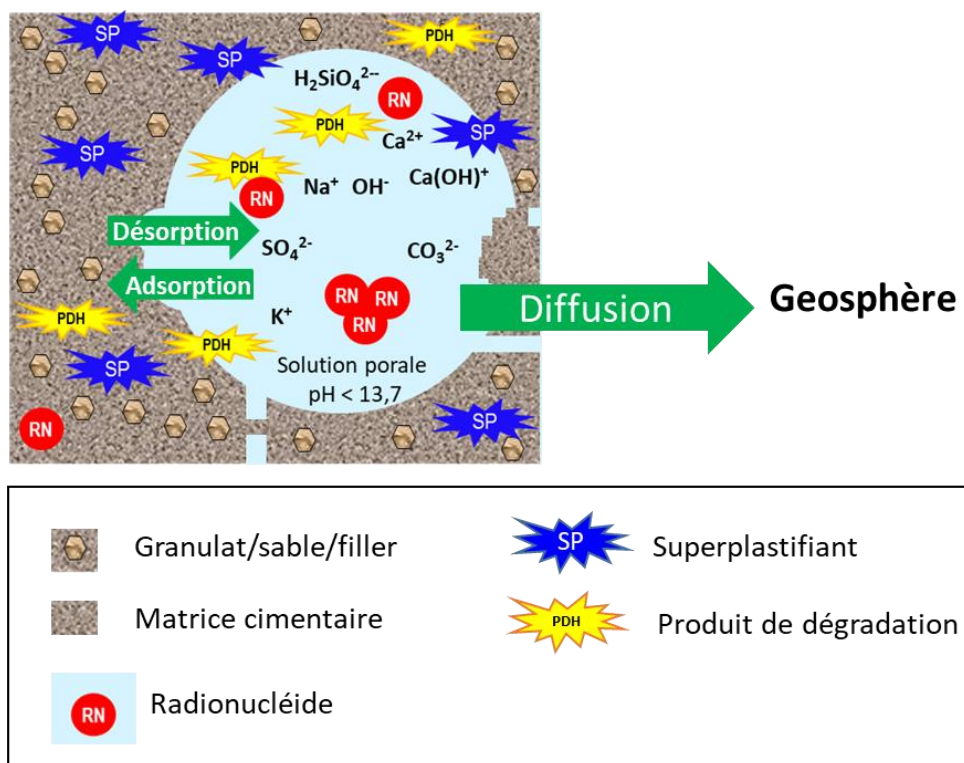


Figure I-2. Schéma représentant la problématique du transfert réactif des RNs en milieu cimentaire adjuvanté dégradé par radiolyse.

D'un point de vue industriel, cette étude permettra de vérifier dans quelle mesure les SPs commerciaux choisis (avec leurs additifs) ont une influence sur les propriétés de confinement des RNs. Les deux SPs sont issus de deux grandes familles : les éthers de polycarboxylate et les polynaphtalènes sulfonate. Il est nécessaire d'adopter une démarche suffisamment générique sur les SPs actuellement utilisés pour anticiper l'obsolescence des produits commerciaux, vraisemblablement amenés

à être modifiés durant le temps d'exploitation de Cigéo qui dépasse 100 ans. Cette démarche sera ensuite appliquée à des matériaux cimentaires à base de différentes familles de ciment couramment utilisées aujourd'hui : le ciment portland (CEM I) et des ciments composés (CEM III/C et CEM V/A). L'orientation proposée pour cette étude est donc l'amélioration de la compréhension globale des interactions RNs/PDHs/matrices cimentaires sous irradiation et hydrolyse, c'est-à-dire obtenir des informations sur les molécules de dégradation des SPs qui pourraient impacter le transfert réactif des RNs.

Les principaux objectifs de la thèse sont une meilleure compréhension :

- ✚ de la sensibilité des SPs à l'effet couplé de la radiolyse et de l'hydrolyse basique ;
- ✚ des interactions entre RNs et ligands potentiellement complexant issus des SPs et de leur dégradation ;
- ✚ de l'impact de ces interactions sur le transport réactif des radionucléides en milieu cimentaire.

Pour répondre à ces objectifs, la présentation de ce travail s'organise en sept chapitres. Après cette introduction générale, le deuxième chapitre rappelle les principales notions de la chimie des matériaux cimentaires, puis présente une synthèse des études menées sur : i) l'altération des matériaux cimentaires en fonction des conditions physico-chimiques ; ii) la dégradation des SPs par hydrolyse basique et/ou radiolyse ; et iii) le transfert réactif de RNs d'intérêt en milieu cimentaire adjuvanté. Cet état de l'art a permis de définir le programme d'étude pour répondre aux objectifs de ces travaux.

Le troisième chapitre présente les matières premières utilisées, la caractérisation des solutions commerciales de SP choisies, la préparation des systèmes confectionnés (matrices cimentaires et solutions alcalines additionnées de SP) et enfin les conditions de dégradation des différents échantillons. Un bilan des échantillons préparés et de la nomenclature utilisée dans la suite du document clôture cette partie.

Les trois chapitres suivants présentent les résultats obtenus suivant le plan de la synthèse bibliographique. Ainsi, le quatrième chapitre s'intéresse aux effets de la dégradation des milieux cimentaires sous les effets couplés de l'hydrolyse alcaline et de la radiolyse. Pour cela, l'ensemble des caractérisations réalisées sur les gaz émis sous irradiation, les matrices cimentaires, les solutions alcalines additionnées de SP et les solutions porales extraites par pressage de matériaux cimentaires est détaillé. Les résultats obtenus à partir des différents outils analytiques utilisés permettent de conclure sur l'impact de la dégradation des différents systèmes dans les conditions étudiées. Puis, le cinquième chapitre se focalise sur les effets couplés de l'hydrolyse alcaline et de la radiolyse sur la spéciation du RN choisi, ici l'euprotium (Eu). Les interactions Eu-SPs sont étudiées pour quantifier la solubilité et la complexation de Eu(III) dans les milieux dégradés étudiés. Les conséquences dues aux molécules organiques (SPs et PDHs) en solution sont discutées. Enfin, le sixième chapitre se concentre sur le transfert réactif de Eu dans les matériaux cimentaires dégradés sous radiolyse et hydrolyse où des essais de rétention et de diffusion ont permis de déterminer les paramètres de transfert réactif associés à ces systèmes.

Pour finir, le septième chapitre présente les principaux éléments de conclusion apportés par ces travaux de thèse et les perspectives envisagées.

II. ÉTAT DE L'ART

Afin de comprendre les effets de la radiolyse sur le transfert et la spéciation des RNs en milieu cimentaire adjuvanté, il est nécessaire de répondre aux questions suivantes :

- ✚ Comment évaluer la dégradation des SPs par l'effet couplé de la radiolyse et de l'hydrolyse alcaline ?
- ✚ Quelles sont les interactions entre RNs et PDHs à caractère potentiellement complexant ?
- ✚ Quel est l'impact de ces interactions sur le transport réactif des RNs en milieu cimentaire adjuvanté ?

De nombreuses études relatives à la rétention de RN en milieu cimentaire adjuvanté en SP ont été publiées ces dernières années. La plupart d'entre elles concernent des molécules de type polycarboxylate et des milieux cimentaires de référence préparés à partir de CEM I, ciment Portland. Dans la suite de ce chapitre, plusieurs milieux cimentaires seront traités, plus ou moins complexes, adjuvantés de deux familles de SP (éther de polycarboxylate, PCE et polynaphtalène sulfonate, PNS) et en présence de deux éléments d'intérêt, europium et américium, dont les chimies vis-à-vis des fonctions oxygénées sont analogues (Pearson, 1963). Dans le cadre du projet européen EJP-EURAD*, un état de l'art a été réalisé en 2021 au sein du lot EURAD-CORI (2021). Il se concentre sur la dégradation organique par processus hydrolytique et radiolytique, les interactions organiques-matrices cimentaires et les interactions RNs-organiques-matrices cimentaires.

Après une première partie dédiée aux généralités concernant la chimie des matériaux cimentaires, l'état de l'art reporté dans ce document a pour objectif de synthétiser, dans trois parties, les études de la littérature menées sur :

* <https://www.ejp-eurad.eu/>

- ✚ L'altération des matériaux cimentaires en fonction des conditions physico-chimiques ;
- ✚ La dégradation des SPs par hydrolyse basique et/ou radiolyse ;
- ✚ Le transfert réactif de RN d'intérêt en milieu cimentaire adjuvanté.

Cet état de l'art a permis de préciser la démarche scientifique développée pour ces travaux de thèse vis-à-vis du problème posé et en particulier de définir les conditions expérimentales (les types de matériau cimentaire, les doses d'irradiation, le choix des RNs...) qui sont détaillées dans la dernière partie de ce chapitre.

II.1 GENERALITES SUR LES MATERIAUX CIMENTAIRES

Cette partie fait référence aux résultats de recherche réalisés à partir de trois principales sources : les ouvrages de références dans le domaine de la chimie des matrices cimentaires (Hewlett, 1998; Taylor, 1997), le référentiel Andra (2005), les travaux de Richet *et al.* (2004) et un site Internet de généralités concernant les matériaux cimentaires (Infociments, n.d.).

II.1.1 Définition d'un ciment

Le terme **ciment** désigne des composés anhydres exprimés sous forme d'oxyde. C'est un liant hydraulique utilisé dans la préparation des matrices cimentaires qui se forme et durcit sous l'action de l'eau. Il contient majoritairement du **clinker** qui résulte de la cuisson à 1 450°C d'un mélange composé de 80% de calcaire et 20% d'argile. Le calcaire est une roche sédimentaire composée majoritairement de carbonate de calcium (CaCO_3), mais aussi de carbonate de magnésium (MgCO_3). L'argile est une roche naturelle à base de silicates ou d'aluminosilicates hydratés.

Dans le domaine des cimentiers, une notation spécifique est communément adoptée pour simplifier l'écriture des différentes phases anhydres présentes dans le ciment (*cf.* Annexe 1). Cette notation sera utilisée dans ce document. Ainsi, la lettre C est utilisée comme abréviation de CaO ; S pour SiO_2 ; A pour Al_2O_3 ; M pour MgO ; s pour SO_3 ; F pour Fe_2O_3 et c pour CO_2 . De plus, la lettre H est utilisée pour H_2O afin de décrire les formules chimiques des phases

cimentaires hydratées présentes dans le cortège minéralogique du matériau durci. Ainsi, les principaux constituants du clinker sont notés :

- ✚ **C₃S** pour $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ soit Ca_3SiO_5 correspondant au silicate tricalcique ou alite ;
- ✚ **C₂S** pour $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ soit Ca_2SiO_4 correspondant au silicate dicalcique ou bélite ;
- ✚ **C₃A** pour $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ soit $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ correspondant à l'aluminate tricalcique ;
- ✚ **C₄AF** pour $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$ soit $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ correspondant à l'alumino-ferrite tétracalcique.

Selon la nature et la proportion de ces principaux constituants, cinq types de ciment sont différenciés. L'ensemble est décrit dans la norme de référence européenne (NF EN 197-1, 2012). Ces ciments, numérotés en chiffre romain de I à V, contiennent du clinker à proportion variable (cf. Tableau II-1).

Tableau II-1. Composition en clinker pour chaque type de ciment.

Nom	Type de ciment	Teneur en clinker	Teneur en clinker selon indice A/B/C
CEM I	Ciment Portland	95 à 100%	Sans objet
CEM II	Ciment Portland composé	65 à 94%	A/ 80 à 94% B/ 65 à 79%
CEM III	Ciment de haut fourneau	5 à 64%	A/ 35 à 64% B/ 20 à 34% C/ 5 à 19%
CEM IV	Ciment pouzzolanique	45 à 89%	A/ 65 à 89% B/ 45 à 64%
CEM V	Ciment composé	20 à 64%	A/ 40 à 64% B/ 20 à 38%

Les ciments modernes sont alors complétés par des constituants secondaires tels que : du **calcaire (L ou LL)** ; des **laitiers granulés de haut fourneau (S)** ; des **cendres volantes siliceuses (V)** ; des **pouzzolanes naturelles (P)** ; du **schiste calciné (T)** ; de la **fumée de silice (D)** ; des **cendres volantes calciques (W)** ; ou encore des **pouzzolanes naturelles calcinées (Q)**. La composition des composés secondaires peut se représenter dans un diagramme de phases approximatif en mettant comme pôles purs les principaux oxydes CaO, SiO₂ et Al₂O₃, représenté par la Figure II-1.

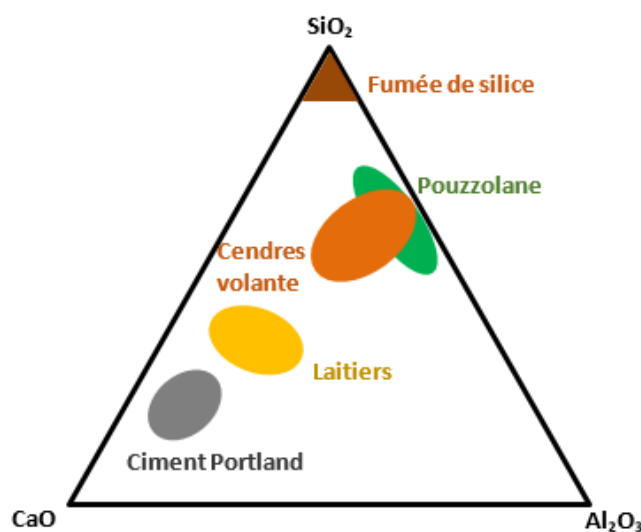


Figure II-1. Compositions approximatives du ciment Portland et des composés secondaires dans le système CaO/SiO₂/Al₂O₃, figure adaptée de Scrivener & Nonat (2011).

Ces ciments normalisés se caractérisent également par leur résistance à la compression minimale obtenue sur un échantillon normalisé à 28 jours qui se décline en trois niveaux, 32,5 ; 42,5 et 52,5 MPa et leur résistance à court terme (2 à 7 jours) notée sous forme de lettres « L » (lent), « N » (normal), « R » (rapide). L'ensemble de ces caractéristiques est précisé par la norme de référence européenne (NF EN 197-1, 2012) pour chaque ciment commercial de la manière suivante :

CEM II/A¹ – LL² 42.5³ N⁴ CE⁵ CP2⁶ NF⁷

1. Type de ciment

2. Constituants principaux autres que le clinker
3. Classe de résistance à la compression ;
4. Résistance à court terme
5. Conformité européenne
6. Caractéristiques complémentaires
7. Norme française

L'exemple proposé correspond à un ciment de type Portland composé (CEM II) comportant entre 80 et 94% de clinker (A), complété principalement par du calcaire (LL), avec une résistance de 42,5 MPa après 28 jours de cure (42.5), résistance considérée normale à court terme (N), présentant une teneur en sulfures limitée pour des applications en bétons précontraints (CP2) et répondant aux certifications européenne (CE) et française (NF).

II.1.2 Définition d'un granulat

Comme définit dans la norme de référence européenne (NF P18-545, 2021), le granulat peut être :

- **Naturel**, granulat d'origine minérale n'ayant subi aucune transformation autre que mécanique (e.g. calcaire) ;
- **Artificiel**, granulat d'origine minérale issu d'un procédé industriel comprenant des modifications thermiques entre autres (e.g. argile expansée) ;
- **Recyclé**, granulat issu de la transformation de matériaux inorganiques antérieurement utilisés en construction (e.g. béton concassé).

Il est caractérisé essentiellement par sa :

- **Nature minéralogique**, émanant du gisement dont il provient (e.g. les granulats siliceux ou carbonatés provenant de roches sédimentaires) ;
- **Granulométrie**, qui est la distribution dimensionnelle des grains. Elle est exprimée en pourcentage de masse passant au travers d'un ensemble spécifié de tamis. Les granulats des

bétons et mortiers sont définis selon la dimension inférieure (d) et supérieure (D) des tamis en millimètre, comme indiqué dans le Tableau II-2 (NF P18-545, 2021), et aussi exprimée par la dénomination d/D.

Tableau II-2. Dimensions des différents granulats.

Nom	d (mm)	D (mm)
Filler	grains passant au tamis de 0,063 mm	
Sable	= 0	≤ 4
Gravillon	≥ 2 (bétons) = 2 (mortiers)	4 ≤ D ≤ 63 (bétons) D = 4 (mortiers)
Grave	= 0	4 < D ≤ 45
Gravier	= 0	< 80

II.1.3 Terminologies employées

Les matériaux cimentaires sont constitués d'un mélange de ciment, d'eau, de granulats de tailles diverses et éventuellement d'adjuvants ou autres constituants secondaires, tels que des fibres métalliques ou des tiges en acier, par exemple. Le mélange obtenu juste après malaxage de tous ces constituants est appelé « gâchée ».

La présence ou l'absence de granulats et le rapport eau/ciment conduisent à distinguer :

- ✚ les **pâtes de ciment hydraté** (PCH) constituées uniquement de ciment et d'eau ;
- ✚ les **coulis**, très fluides comportant une pâte pure avec des granulats de taille inférieure à 4 mm de diamètre (filler/sable) ;
- ✚ les **mortiers**, renfermant également des granulats dont la taille peut atteindre 6,3 mm de diamètre (filler, sable, gravillon, et grave) ;

- ✚ les **bétons**, incluant aussi des granulats de grande taille, inférieure à 80 mm de diamètre (filler, sable, gravillon, grave et gravier). Pour accroître leur résistance à la traction, ils peuvent être armés par un ferrailage ou renforcés par des fibres métalliques courtes ou de polyéthylène (bétons fibrés).

Pour certains de ces matériaux cimentaires, des **adjuvants** sont ajoutés lors du malaxage. Ils se classent selon leur type d'action :

- ✚ les **(super)plastifiants** pour fluidifier le mélange afin de faciliter sa mise en place. Par ailleurs, ce sont généralement des réducteurs d'eau et/ou des retardateurs de prise ;
- ✚ les **agents viscosants** pour diminuer la ségrégation* et le ressuage[†] des bétons à l'état frais ;
- ✚ les **retardateurs ou accélérateurs de prise** pour modifier le temps de prise ;
- ✚ les **accélérateurs de durcissement** pour développer les résistances initiales ;
- ✚ les **hydrofuges de masse** pour réduire l'absorption capillaire donc la perméabilité à l'eau de ces matériaux ;
- ✚ les **entraîneurs d'air** pour stabiliser et disperser la quantité d'air dans la pâte ;
- ✚ les **réteuteurs d'eau** pour limiter le ressuage ;
- ✚ et les **pigments** pour modifier le rendu esthétique du matériau durci.

Les matériaux cimentaires sont évolutifs dès la fin du malaxage pendant le temps de **cure** (ou de maturation) qui comprend le temps de **prise** et de **durcissement**. La prise correspond au début

* La **ségrégation** est le terme utilisé lorsque les particules solides (agrégats) ont tendance à se séparer en raison de leur différence de taille, de densité et de forme.

† Le **ressuage** est une remontée d'eau à la surface d'un coulis de ciment, d'un mortier ou d'un béton après sa mise en place.

d'hydratation du matériau lors de l'ajout d'eau. Les matériaux cimentaires se caractérisent par leur formulation, ainsi que leurs spécificités « **au jeune âge**^{*} » et à l'état **durci**.

Les paramètres principaux à optimiser pour une formulation donnée sont : (i) la nature des différents constituants du mélange ; (ii) le rapport massique eau/ciment (noté **E/C**) ; (iii) la quantité de granulats ; (iv) la quantité d'adjuvant ; et (v) le temps optimal de cure. Certaines propriétés des matériaux cimentaires sont décrites par la norme européenne (NF EN 206, 2018) et peuvent être complétées par les spécifications suivantes : la maniabilité[†] ; la rhéologie[‡] du matériau ; la non-ségrégabilité ; la résistance mécanique ; le dégagement de chaleur en cours d'hydratation ; le retrait[§] et le fluage^{**}.

II.1.4 Hydratation du ciment Portland

Après ajout d'eau, le mélange eau-ciment forme la PCH constituée de plusieurs phases cimentaires hydratées cristallisées ou amorphes issues de réactions d'hydratation exothermiques des oxydes du ciment. Ces réactions plus ou moins complexes se produisent simultanément ou successivement. Ce sont ces réactions qui sont à l'origine des propriétés mécaniques des liants hydrauliques. Ces phénomènes sont suivis d'une **phase de prise** puis d'une **phase de durcissement** du mélange qui s'accompagnent d'un **dégagement de chaleur** plus ou moins important selon le type de ciment pour devenir

* Le matériau est dit « **au jeune âge** » lorsqu'il n'a pas entamé son processus de prise et de durcissement. Il a la capacité de se déformer et de s'écouler.

† La **maniabilité** ou l'ouvrabilité est la qualité rendant compte de l'aptitude d'un béton à être mis en œuvre. Cette caractéristique est appréciée par une valeur de consistance, qui est déterminée par l'affaissement au « cône d'Abrams ».

‡ La **rhéologie** est l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière sous l'effet d'une contrainte appliquée.

§ Le **retrait** est un phénomène provoquant une variation négative de volume après refroidissement. Dans le cas des matériaux cimentaires, les causes peuvent être thermique (dû, entre autres, à la chaleur d'hydratation), chimique (dû à l'hydratation avec, entre autres, la contraction Le Chatelier), hydrique (dû à un échange d'eau avec l'environnement) et mécanique (lié aux contraintes/forces).

** Le **fluage** est une déformation différée supplémentaire à la déformation élastique (due au retrait) provoquée par l'application d'un chargement à une pièce.

la PCH.

La **thermodynamique** permet de traiter des transferts d'énergie d'un état initial à un état final selon deux principes (Atkins *et al.*, 2017). Le 1^{er} principe concerne la loi de conservation de l'énergie et le 2^{ème} principe de l'évolution entre l'état initial et final par les échanges de chaleur. Les relations de Gibbs et de Van't Hoff permettent de mettre en équations certaines données thermodynamiques. Pour une pression P et une température T données, la Réaction II-1 de dissolution et de précipitation considérée est :



Dans ce cas, l'enthalpie libre (ou énergie de Gibbs) de réaction Δ_rG s'écrit :

$$\Delta_rG = -RT \ln K = \Delta_rH - T\Delta_rS \quad \text{Équation II-1}$$

avec :

Δ_rG , l'enthalpie libre de réaction ($J \text{ mol}^{-1}$) ;

R, la constante des gaz parfaits ($8,31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) ;

T : la température (K) ;

K, la constante d'équilibre ;

Δ_rH , l'enthalpie de réaction (dissolution) de la phase M_qX_n ($J \text{ mol}^{-1}$) ;

Δ_rS , l'entropie de réaction (dissolution) de la phase M_qX_n ($J \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

L'enthalpie libre de réaction, l'enthalpie de réaction et l'entropie de réaction sont notées, à l'état standard (à 1 bar et 25°C), ΔG_0 , ΔH_0 et ΔS_0 , respectivement.

La constante d'équilibre K s'écrit :

$$K = \frac{(M^{n+})^q (X^{q-})^n}{(M_q X_n)} \quad \text{Équation II-2}$$

avec (i), l'activité de l'espèce i

En considérant l'activité de la phase solide $M_q X_n$ égale à 1, la constante de solubilité K_s (dépendante de la température) est donnée par :

$$K_s = (M^{n+})^q (X^{q-})^n \quad \text{Équation II-3} \quad \text{avec } pK_s = -\log K_s \quad \text{Équation II-4}$$

Si $(M^{n+})^q (X^{q-})^n < K_s$, la limite de solubilité n'est pas atteinte, la solution est sous-saturée en ions constitutifs de la phase solide $M_q X_n$ donc il ne se forme pas de précipité. En revanche, si $(M^{n+})^q (X^{q-})^n \geq K_s$, la solution est à l'équilibre ou sursaturée en ions ou espèces constitutifs de la phase, la solubilité est atteinte et il peut y avoir formation d'un précipité du solide $M_q X_n$.

Il faut également noter que l'activité (i) d'une espèce i est égale à :

$$(i) = \gamma_i \frac{[i]}{C^\circ} \quad \text{Équation II-5}$$

avec :

γ_i , le coefficient d'activité, qui est sans unité ;

$[i]$, la concentration de l'espèce i (mol L^{-1}) ;

C° , la concentration de référence prise égale à 1 mol L^{-1} .

La concentration de l'espèce est considérée comme égale à l'activité ($\gamma_i = 1$) pour des corps purs, des solvants et/ou en milieu dilué (pour une force ionique inférieure à $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).

L'utilisation des données thermodynamiques des espèces impliquées dans les équilibres des phases cimentaires permet de calculer les compositions en ions et solides attendues à l'équilibre. Néanmoins, la complexité des mélanges obtenus, et la variété des éléments impliqués font qu'une résolution analytique de ces systèmes est particulièrement fastidieuse. L'utilisation de logiciels comportant des routines de résolution numérique est donc particulièrement adaptée. **PHREEQC**

(pH REdox EQUilibria in C) est un logiciel de calcul géochimique permettant de calculer des réactions d'oxydo-réduction en phase aqueuse, la précipitation ou dissolution de minéraux en solution et de proposer des solides à l'équilibre. Les réactions cinétiques peuvent être prises en compte, ainsi que la modélisation du transport en 1D (Parkhurst & Appelo, 1999, 2013). Cette simulation d'un système nécessite un fichier référençant les données thermodynamiques des espèces chimiques, comme par exemple ThermoChimie*, la base de données développée initialement par l'Andra (Giffaut *et al.*, 2014). Ce référentiel de données est maintenant commun aux agences de gestion des déchets radioactifs français, belge (ONDRAF-NIRAS) et anglaise (RWM). Les principales phases d'intérêt issues de la version 10a sont rappelées en Annexe 2†. D'autres bases de données thermodynamiques existent : citons celles de PSI/Nagra (Thoenen *et al.*, 2014) dans la version PSI/Nagra TDB 12/07‡. Il faut néanmoins rappeler que la qualité du résultat obtenu dépend grandement de la complétude des fichiers regroupant les données thermodynamiques des équilibres en solution, des précipitations/dissolutions des phases solides et gazeuses.

II.1.4.1 L'hydratation des différentes phases

L'hydratation exothermique des **oxydes alcalins** (K_2O et Na_2O), présents initialement dans le ciment, forme de la soude (NaOH) et de la potasse (KOH), respectivement. Au contact de l'eau contenue dans les pores, ils se dissocient en Na^+ , K^+ et OH^- , donnant ainsi à la solution porale son caractère basique.

L'hydratation de la **chaux vive** (CaO) qui n'a pas réagi lors de la clinkerisation pour former les silicates de calcium C_3S et C_2S , entraîne une réaction exothermique avec l'eau qui produit la **portlandite** — dihydroxyde de calcium cristallisé, $Ca(OH)_2$ ou CH en notation cimentière.

* www.thermochimie-tdb.com

† voir les données à l'URL <https://www.thermochimie-tdb.com/pages/view.php>

‡ <http://www.psi.ch/les/database>

L'hydratation des **silicates de calcium** (C_3S et C_2S) entraîne une réaction exothermique avec l'eau qui produit de la **portlandite** et une phase de **silicate de calcium hydraté** (CSH). Les CSH formés à température ambiante sont majoritairement amorphes. Ils se développent à la surface des grains et leur enchevêtrement donne sa solidité au matériau cimentaire.

L'hydratation des **aluminates de calcium** (C_3A et C_4AF) entraîne une réaction exothermique avec l'eau et/ou le sulfate de calcium ajouté dans le clinker sous forme de **gypse** ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$, CsH_2) pour retarder la prise. Cette réaction produit des aluminates de calcium hydratés (C_xAH_y), mais aussi des cristaux d'**ettringite** ($C_6As_3H_{32}$ ou trisulfoaluminat de calcium hydraté ou phase AFt) qui se dissolvent en partie avec l'aluminate excédentaire pour former le **monosulfoaluminat de calcium hydraté** (C_4AsH_{12} ou phase AFm).

II.1.4.2 La cinétique d'hydratation d'un ciment Portland

La description de l'hydratation du ciment Portland implique principalement les réactions d'hydratation des quatre phases minérales (C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF) qui le composent. Le temps de cure pour atteindre une hydratation optimale de la PCH issue du CEM I est d'environ un mois. En effet, c'est la succession de ces équilibres complexes d'hydratation ayant des vitesses réactionnelles différentes qui vont faire durer le processus dans le temps.

C'est le composé majoritaire C_3S qui contrôle la cinétique globale de l'hydratation :

- ✚ **Période I : réactions initiales ou de gâchage** (quelques minutes) correspond principalement à la dissolution des alcalins (Na_2O et K_2O) et des sulfates de calcium ($CaSO_4$) qui libère des ions de K^+ , Na^+ , OH^- , SO_4^{2-} et Ca^{2+} .
- ✚ **Période II : période dormante ou d'induction** est liée principalement à la formation d'une couche imperméable des hydrates (les CSH et l'ettringite) à la surface des particules du ciment.

- ✚ **Période III : période d'accélération** du processus d'hydratation ou période **de prise** provoque la dissolution, la nucléation* et la précipitation de différentes phases. La portlandite et l'ettringite sont formées.
- ✚ **Période IV : période de ralentissement ou de durcissement** où la quantité et l'accès aux phases non hydratées diminuent. Le développement d'hydratation est alors contrôlé par diffusion. Lorsque les sulfates sont consommés, la conversion d'ettringite en AFm peut avoir lieu.

II.1.5 Adjuvantation des matériaux cimentaires par un superplastifiant

L'adjuvantation est le fait d'ajouter un adjuvant lors du malaxage du matériau cimentaire pour favoriser des réactions et améliorer les qualités du produit fini. Les SPs sont des adjuvants et ont un mode d'action comparable et plus intense comparé aux plastifiants. Les SPs sont des polymères hydrosolubles et ont été élaborés pour :

- ✚ réduire très fortement la quantité d'eau de gâchage tout en maintenant la maniabilité du matériau ;
- ✚ augmenter la maniabilité du matériau tout en conservant les performances mécaniques ;
- ✚ réaliser des bétons à compacité élevée, permettant des gains de performance très importants en matière de résistances mécaniques, de diminution de la porosité et d'accroissement de la durabilité.

La norme de référence européenne (NF EN 934-2+A1, 2012) fixe les définitions et les exigences pour les adjuvants utilisés dans les bétons. Elle précise que les SPs sont ajoutés aux matériaux cimentaires dans des teneurs inférieures ou égales à 5%_m. de la quantité en ciment du

* La **nucléation** (ou germination) est l'apparition des premiers germes cristallins d'une phase solide ou d'un composé, aussi appelés nuclei.

béton ou mortier (noté généralement SP/C).

II.1.5.1 Les différentes familles de superplastifiants

Il existe différentes familles de SP qui se différencient par leur structure chimique et leur mécanisme d'action, comme le décrivent Flatt & Schober (2012) : les lignosulfonates, les polynaphtalènes sulfonates (PNS) et les polyméla mine sulfonates (PMS), la mono chaîne de polyéthylène glycol (PEG) avec un groupement phosphonate, le polycarboxylate (PC) ou l'éther de polycarboxylate (PCE). Cette liste n'est pas exhaustive et des évolutions sont liées à l'évolution des normes. De nouvelles formulations de SP voient également le jour comme les polyarylether (PAE) (Chernyshev *et al.*, 2018). Seules les familles d'intérêt, PNS et PCE, sont décrites ci-dessous.

- Polynaphtalène sulfonates (PNS)

Ces polymères sont anioniques linéaires et possèdent des fonctions sulfonates, $-SO_3^-$, (*cf.* Figure II-2). Le PNS résulte de la sulfonation du naphthalène ($C_{10}H_8$) puis de sa condensation en présence de formaldéhyde (CH_2O). Son efficacité en matière de réduction d'eau est comprise entre 10 et 25%. Les PNS donnent généralement un bon maintien de fluidité et un assez grand effet retard sur l'hydratation.

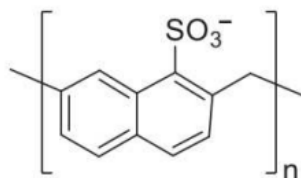


Figure II-2. Exemple de structure d'un polynaphtalène sulfonate (PNS).

- Ether de polycarboxylate (PCE)

Les PCE (*cf.* Figure II-3), bien plus efficaces que les précédentes générations de SP, permettent de réduire la teneur en eau d'un matériau cimentaire de 20 à 40%. Leur mode d'action est différent des autres familles de SP. Leurs chaînes latérales de polyéthylène glycol (PEG, $-(C_2H_4O)_x-$) garantissent une forte répulsion stérique entre les particules de ciment pour empêcher leur agglomération. *A contrario*, celui des composés sulfonés (PNS) repose essentiellement sur la

répulsion électrostatique pour écranter les forces de Van der Waals ce qui contribue à l'agglomération des particules minérales. Leur architecture macromoléculaire* est également différente, mais aussi très modulable. Il s'agit de copolymères possédant une structure en peigne, c'est-à-dire constitués d'un squelette portant des groupes carboxyliques sur lequel sont greffés des chaînes latérales neutres de PEG avec :

- des **masses molaires** variables ;
- différents **ratios acides méthacryliques/chaînes latérales** de PEG (cf. Figure II-3) ;
- une **répartition des unités** selon un mode statistique, selon un gradient ou par blocs ;
- des longueurs de chaînes latérales variables ;
- une variabilité de la nature chimique des fonctions d'accroche.

Hamada *et al.* (2000) ont observé que plus la proportion d'acide méthacrylique par rapport aux chaînes de PEG est importante, plus le SP entraîne un retard sur la cinétique d'hydratation du ciment.

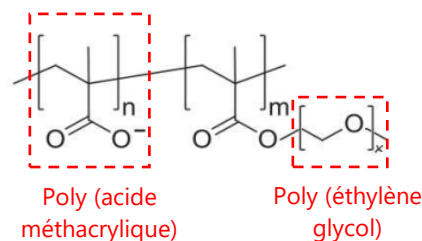


Figure II-3. Exemple de structure d'un éther de polycarboxylate (PCE).

II.1.5.2 Les caractéristiques des superplastifiants commerciaux

Les fiches produits associées indiquent la famille du SP, la masse volumique de la solution de SP, la valeur de pH (généralement neutre),

* **macromoléculaire** signifie relatif à une macromolécule, c'est-à-dire une molécule de masse molaire relativement élevée, dont la structure comprend essentiellement la répétition multiple d'unités (Jenkins *et al.*, 1996)

l'extrait sec (autour de 20 à 30%_m), la teneur totale en ions chlorure (généralement inférieur à 0,1%), l'équivalent oxyde de sodium (Na₂O généralement inférieur à 6,0%), le domaine d'application, les propriétés physiques et chimiques, le conditionnement, la durée de vie, le stockage recommandé et le dosage recommandé pour des bétons (généralement inférieur à 5%_m du ciment). Quel que soit le fournisseur, les solutions commerciales sont fournies avec très peu d'information concernant la nature chimique exacte et leur composition, protégées par des brevets industriels.

Comme décrit dans le brevet sur les additifs cimentaires (US5670578, 1997), ces solutions issues de la polymérisation peuvent contenir des résidus de synthèse, comme des traces de monomère (*e.g.* acide paratoluène sulfonique), mais aussi des initiateurs, des terminateurs et des catalyseurs de réaction (*e.g.* complexes hexacyanocobaltate). Ces solutions aqueuses peuvent aussi contenir plusieurs additifs organiques, dans des teneurs généralement inférieures à 1%, comme des bactéricides ou des fongicides aussi appelés « biocides » (comme le formol, méthanol ou les molécules de type « N,N-oléyl ») et des agents antimousse (*e.g.* tributylphosphate) (US5670578, 1997). Les molécules citées précédemment restent des exemples.

II.1.5.3 Les modes d'interaction

Lors de l'hydratation du ciment, les particules de ciment ont naturellement tendance à s'agglomérer et de ce fait à emprisonner une quantité plus ou moins importante d'eau. L'agglomération des grains de ciment est due aux interactions attractives s'exerçant entre les différentes phases des particules par interactions de Van der Waals ou interactions électrostatiques entre différents groupements ionisés, par exemple. En s'adsorbant à la surface des grains, les SPs s'opposent à ce phénomène d'agglomération. Les agglomérats sont ainsi dispersés, des particules de plus petites tailles ou unitaires sont générées et l'eau précédemment piégée devient à nouveau disponible pour la fluidification. Ce nouvel état de dispersion rend les grains plus distants les uns des autres ; macroscopiquement le matériau devient alors plus fluide, plus facile à mettre en œuvre.

Les SPs disposent tous de fonctions anioniques. Ils vont alors

s'adsorber préférentiellement sur les phases chargées positivement. Les grains de ciment quant à eux sont recouverts d'une couche multiphasique où se retrouvent majoritairement les phases de C_3S , de CSH et d'ettringite lors des premiers stades de l'hydratation. L'état de charge de surface de ces différentes phases va dépendre de la force ionique et du pH. Viallis-Terrisse *et al.* (2001) et Pointeau *et al.* (2006) ont montré l'évolution du potentiel zêta en fonction du pH pour différentes suspensions de PCH (CEM I et CEM V) et de phases cimentaires (portlandite, CSH ou ettringite). Ils ont observé que le potentiel zêta est positif entre des valeurs de pH 11,5 et 12,8 environ avec un maximum autour de pH 12,5 (*cf.* Figure II-4). Pour des valeurs de pH > 12,8, l'état de charge semble donc plutôt négatif et potentiellement moins réactif vis-à-vis des SPs comportant des fonctions anioniques.

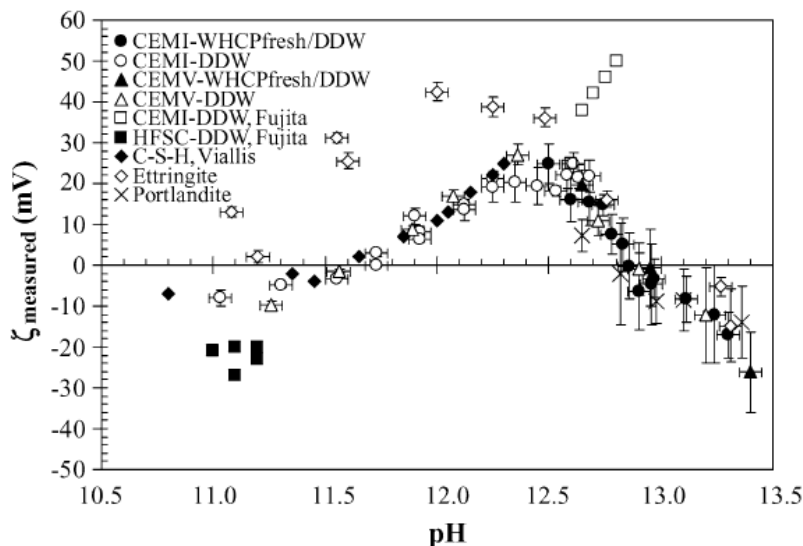
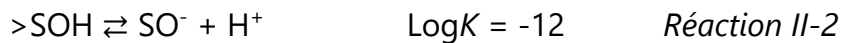


Figure II-4. Évolution du potentiel zêta de suspensions de PCH préparées à partir de CEM I ou CEM V comparée à celui de suspensions de phases cimentaires (portlandite, ettringite ou CSH) en fonction du pH de la solution d'équilibre (Pointeau, Reiller, *et al.*, 2006).

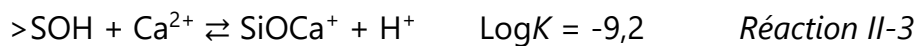
Néanmoins, Pointeau *et al.* (2008) ont montré que cette tendance n'empêche pas l'adsorption de ligands à pH 13,3. Ils proposent que l'acide iso-saccharinique (ISA, $C_6H_{12}O_6$) s'adsorbe sur les CSH par une réaction de complexation de surface (*cf.* Réaction II-4) ou une réaction

d'échange de ligand (cf. Réaction II-5), après l'équilibre chimique des CSH (cf. Réaction II-2 et Réaction II-3) :

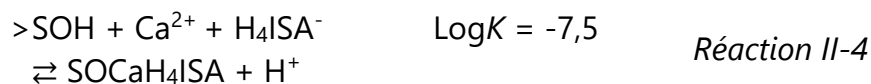
- Ionisation des sites de surface :



- Adsorption de Ca^{2+} sur les sites silanols



- Réaction de complexation de surface,



- Réaction d'échange de ligand



Pour écranter et compenser les interactions attractives entre les particules, deux mécanismes (cf. Figure II-5) sont possibles :

- la répulsion électrostatique ;

La présence de nombreuses charges électriques entraîne une force répulsive d'origine électrostatique. Ce mécanisme est généralement prépondérant dans le cas de macromolécules linéaires possédant des fonctions anioniques le long du squelette carboné, tels les polynaphtalènes sulfonates par exemple.

- la répulsion stérique ;

La répulsion stérique est dans ce cas générée par l'encombrement stérique entre les particules. Cette dernière provient des longues chaînes latérales de poly(éthylène glycol) dans le cas des copolymères en peigne, tels les polycarboxylates.

La distinction entre ces mécanismes est parfois floue, et le mode d'action des SPs est souvent une combinaison de ces deux derniers. La notion de répulsion d'origine « électrostérique » est utilisée.

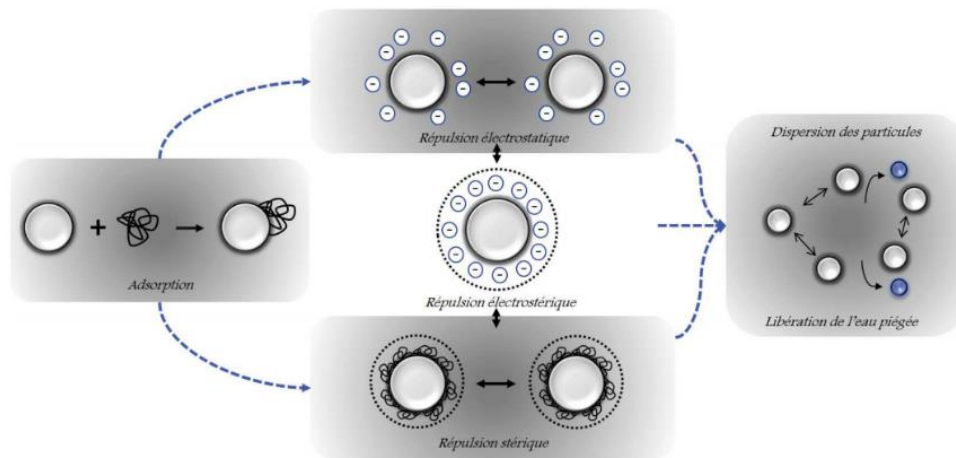


Figure II-5. Représentation schématique du mécanisme général d'action des SPs (Tramaux, 2018).

II.1.5.4 L'influence du superplastifiant sur l'hydratation

Certaines études ont porté plus particulièrement sur les phénomènes d'hydratation en présence de SP : l'hydratation des phases de clinker anhydre, la formation d'hydrates, la composition de la solution porale. Après l'hydratation de la pâte de ciment, le SP se répartit entre la phase minérale et la solution porale. Wieland *et al.* (2014) ont montré que l'ajout de SP n'influence pas, sur le long terme, la nature et l'assemblage des phases d'hydratation donc la composition en éléments inorganiques de la solution porale en équilibre avec le matériau cimentaire. Lors de l'ajout de PCE ou de PNS, par Lothenbach & Winnefeld (2007) et Mikanovic *et al.* (2000) respectivement, des retards de formation de la portlandite, des CSH et l'ettringite ont été observés. Ces différences deviennent négligeables au bout de 30 jours. La fixation du SP dans le matériau cimentaire est déterminée par bilan de matière entre la quantité mesurée et introduite d'organique et celle dans la solution interstitielle après équilibre : une faible quantité de carbone organique total (COT) dans l'eau interstitielle est mesurée, suggérant ainsi que le SP est majoritairement fixé par le solide. La fixation des SPs, quelle que soit leurs natures, sur le matériau cimentaire est donc significative, irréversible et comparable quel que soit le ciment utilisé pour préparer le matériau (*i.e.* CEM I ou ciments plus complexes). Il semble aussi que la quantité de COT mesuré en solution interstitielle corresponde à des molécules de plus faibles

masses molaires que celle du SP introduit lors de la gâchée, cependant sans caractérisation complémentaire, leur provenance reste hypothétique (Andersson *et al.*, 2008; Fujita *et al.*, 2008; Glaus *et al.*, 2006; Lezane, 1994; Pollet *et al.*, 1997).

II.1.6 Porosité et composition de l'eau porale de la pâte de ciment hydraté

L'eau est un des éléments essentiels du matériau cimentaire qui intervient à toutes les étapes de sa vie. Une norme spécifie les critères d'acceptation de l'eau pour une utilisation en eau de gâchage pour béton conforme à la norme de référence européenne (NF EN 1008, 2003). Elle décrit les méthodes permettant de mesurer les conditions physico-chimiques selon le type d'eau, et en particulier les concentrations à ne dépasser pour les espèces suivantes : chlorures $< 4,5 \text{ g L}^{-1}$, sulfates $< 2 \text{ g L}^{-1}$, alcalins avec une concentration en équivalent $\text{Na}_2\text{O} < 1,5 \text{ g L}^{-1}$, phosphates $< 0,1 \text{ g L}^{-1}$ et nitrates $< 0,5 \text{ g L}^{-1}$. L'eau potable est appropriée sans analyse complémentaire.

Introduite lors de sa fabrication, l'eau confère au matériau frais ses propriétés rhéologiques — permettant son écoulement et son moulage — puis participe au développement de la réaction d'hydratation lors de la cure, et contribue enfin aux propriétés de résistances mécaniques du matériau durci. Cependant l'excédent d'eau de gâchage présente un caractère néfaste, car elle induit une porosité capillaire (Taylor, 1997) plus importante. Elle est alors responsable du ressuage, du retrait de dessiccation, de dégradation en cas de gel et peut permettre le transport des agents agressifs tels que le CO_2 dissous. Il faut donc trouver un équilibre entre la quantité d'eau nécessaire aux mécanismes d'hydratation et celle nécessaire à la plasticité du matériau frais. A l'issue des différentes étapes d'hydratation, la PCH durcie est constituée en majorité d'un amalgame de phases de CSH. À l'échelle moléculaire, ces CSH sont constitués de feuillets, association d'octaèdres calciques et de tétraèdre de silice. La succession de ces feuillets forme un nanocristallite de forme lamellaire, puis l'assemblage de ces nanocristallites en des particules et des agrégats plus ou moins denses. Cet ensemble solide est associé à un autre espace : la porosité, notée ω_t .

La porosité est occupée par un fluide (air et eau) et se définit par l'équation suivante :

$$\text{Porosité} : \omega_t = \frac{V(\text{vide})}{V(\text{total})} \quad \text{Équation II-6}$$

avec $V(\text{total}) = V(\text{solide}) + V(\text{vide}) = V(\text{solide}) + V(\text{eau}) + V(\text{air})$

La porosité du matériau peut être composée de différents types de vides (cf. Figure II-6) présents dès la mise en place du matériau, la porosité primaire, ou formés après la mise en place du matériau, la porosité secondaire. Ils se différencient par leur localisation dans la matrice solide. La porosité totale englobe la **porosité accessible** qui correspond aux pores **interconnectés** entre eux et avec l'extérieur de l'échantillon et la **porosité fermée** qui correspond aux pores entièrement fermés.

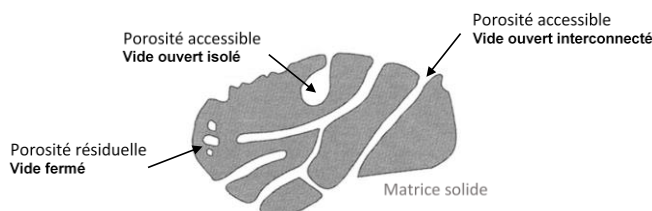


Figure II-6. Organisation des différents types de porosité dans le matériau, figure adaptée de (Vichot & Ollivier, 2008).

La porosité se différencie aussi par la taille des pores. Selon l'union internationale de chimie pure et appliquée* (IUPAC), trois types de pores se distinguent : les **macropores** (> 50 nm) dues à la présence de bulles d'air et de fissures, les **mésopores** ou pores intergranulaires (entre 2 et 50 nm) (Al-Bayati, 2016) et les **micropores** (< 2 nm) avec différents modèles de microstructure dont celui de Feldman-Sereda (1968) généralement admis pour décrire la porosité à l'échelle nanométrique avec les cristallites de CSH en lamelle (constituée de feuilletts) dont l'empilement provoque l'apparition des pores les plus petits.

* <https://iupac.org/>

La porosité se mesure selon différentes méthodes, dont la **méthode de saturation par l'eau sous vide** (ou porosité accessible à l'eau), et la **méthode de Purcell** (ou la porosité accessible au mercure). La deuxième méthode ne permet pas de mesurer la porosité totale pour tous les échantillons, car elle ne prend en compte que le spectre de pores qui est compris entre 50 Å et 100 µm, en fonction de l'appareil utilisé.

Certains paramètres influencent la porosité. Le **rapport E/C** est un facteur important puisque la porosité augmente avec le rapport E/C quels que soient la nature du ciment et l'âge de la pâte. L'**addition minérale**, comme l'ajout de cendres et laitiers au clinker dans les ciments CEM V/A et CEM V/B, entraîne quant à elle une augmentation de la porosité pour des matériaux à rapport E/C équivalent. L'ajout minéral par le biais de fumée de silice provoque une distribution différente de la porosité et la majeure partie du volume poreux se retrouve au niveau des nanopores. La présence de **granulats** modifie la structure de la pâte de ciment dans le béton/mortier. La zone de transition interfaciale, située près de l'interface entre les granulats et la pâte de ciment, est plus poreuse (Al-Bayati, 2016; Scrivener & Nonat, 2011).

La porosité de la PCH est plus ou moins remplie d'eau. Cet état hydrique dépend de l'humidité du milieu ambiant et du rapport E/C initial. Il est défini par la teneur en eau du matériau θ et le degré de saturation s .

$$\text{Teneur en eau : } \theta = \frac{V(\text{eau})}{V(\text{total})} \quad \text{Équation II-7}$$

$$\text{Degré de saturation : } s = \frac{V(\text{eau})}{V(\text{vide})} = \frac{\theta}{\omega_t} \quad \text{Équation II-8}$$

avec $V(\text{total}) = V(\text{solide}) + V(\text{vide}) = V(\text{solide}) + V(\text{eau}) + V(\text{air})$

L'eau contenue dans la PCH peut être classée en plusieurs catégories qui, mis à part l'eau chimiquement liée, sont fonction de la taille des vides dans lesquels elle se trouve. L'**eau libre** n'est pas soumise aux effets de surface des solides et se trouve dans les pores capillaires. L'**eau adsorbée** est soumise aux effets de surface des solides, elle peut

être adsorbée **physiquement** par les forces d'attraction de type Van der Waals ou **chimiquement** lorsque les électrons sont mis en commun entre l'eau et la surface solide. Lors de l'adsorption chimique, la structure de la molécule d'eau est donc modifiée par rupture de la liaison covalente O-H. Et enfin l'**eau de constitution** qui peut être chimiquement combinée. L'eau entre alors dans les réactions chimiques d'hydratation pour former en particulier les CSH, la portlandite ou l'ettringite.

II.2 ALTERATION DES MATERIAUX CIMENTAIRES EN FONCTION DES CONDITIONS PHYSICO-CHIMIQUES

Les matériaux cimentaires dédiés au stockage des déchets radioactifs subiront selon les scénarii proposés par l'Andra des sollicitations, en particulier chimiques et radiologiques, au cours du temps et en fonction de leur environnement. Ce chapitre détaille l'étape de maturation des matériaux cimentaires, mais aussi les différents types d'altérations auxquels ils peuvent être soumis comme l'hydrolyse, la carbonatation et la radiolyse.

II.2.1 Vieillessement/maturation du matériau cimentaire

En système fermé, tant que l'eau initialement introduite n'est pas consommée, le système PCH-eau porale évolue pendant la cure par dissolution/précipitation des phases cimentaires hydratées (Hewlett, 1998; Lothenbach & Winnefeld, 2006; Taylor, 1997). Les travaux de Stephant (2015) ont complété les éléments de compréhension sur la dissolution des différentes phases anhydres au cours du temps. Après **28 jours** de cure, le cortège minéralogique de la **PCH de ciment CEM I** cesse alors d'évoluer significativement dans le temps. Ainsi, il est communément préconisé pour une PCH fabriquée à partir de ciment CEM I, et pour un rapport E/C variant de 0,3 à 0,6, une cure de 28 jours pour atteindre un état optimal d'hydratation sans apport complémentaire d'eau. Selon Thomas (2017), les temps de cure sont plus longs pour une PCH à base de CEM III/A ou de CEM V/A. Il indique également que la dissolution du laitier et des cendres volantes est beaucoup plus lente que celle du clinker. Dans le milieu des cimentiers, le degré d'hydratation optimum est considéré comme atteint autour de **3 et 6 mois pour une PCH à base de CEM III/A et de CEM V/A**

respectivement. Pour une PCH à base de CEM III/C, la teneur en clinker étant inférieure à 20% une hydratation optimale de 6 mois est attendue.

II.2.2 Altération du matériau cimentaire sous eau

La phase liquide présente dans la porosité de la pâte de ciment durcie, appelée **eau interstitielle ou porale**, est directement liée aux équilibres de solubilité des phases cimentaires hydratées présentes dans l'assemblage, donc principalement à la nature du ciment utilisé, au rapport E/C et aux conditions de cure (*i.e.* température, humidité relative et durée de la cure). Dès le début de la cure, elle est essentiellement constituée des ions Na^+ , K^+ et OH^- , issus de la dissolution des alcalins (*e.g.* Na_2O et K_2O) présents initialement dans le ciment ; ce qui conduit à des valeurs de pH très élevées ($\text{pH} > 13$) et un assemblage solide composé de portlandite, de CSH et d'ettringite (*cf.* §II.1.4.1). En réacteur fermé et sous atmosphère exempte de CO_2 , cet équilibre solide/solution évolue peu dans le temps.

Dans le contexte du stockage des déchets radioactifs, la composition de cette solution et celle de l'assemblage associé de phases cimentaires constituant le solide vont varier en fonction du degré initial d'hydratation et des perturbations extérieures, telles que la lixiviation du matériau cimentaire par de l'eau de site ou par carbonatation atmosphérique. Ainsi, les travaux de Berner (1992) repris par Ochs *et al.* (2016) ont permis de simuler le comportement à long terme d'une matrice cimentaire au contact d'une eau souterraine marneuse.

La phénoménologie est résumée en Figure II-7 par 4 stades d'altération associés aux équilibres de solubilité suivants :

- **Stade I / Etat frais** : Dissolution des alcalins (*e.g.* Na_2O et K_2O) du ciment ($\text{pH} \sim 13,5$) puis lixiviation jusqu'à atteindre le tampon de la portlandite ($\text{pH} = 12,5$).
- **Stade II / Etat sain** : Dissolution de la portlandite : le pH est maintenu à 12,5 tant qu'il reste de la portlandite dans le solide.
- **Stade III / Etat altéré** : Dissolution par décalcification des CSH : $12,5 > \text{pH} > 10$.

- **Stade IV / Etat dégradé** : Dissolution des résidus minéraux, solution tamponnée par la présence de calcite, CaCO_3 : $\text{pH} < 10$.

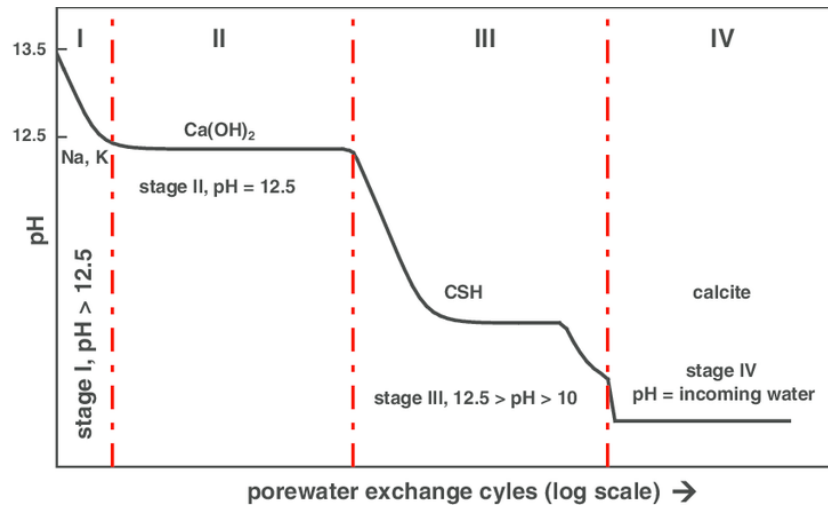


Figure II-7. Figure schématique illustrant l'évolution du pH, à 25 °C, dans le fluide interstitiel de PCH CEM I à la suite de sa dégradation par lixiviation. Le nombre de cycles d'échange d'eau interstitielle est en échelle arbitraire représentant le temps en milliers d'années. Cette représentation est indicative et dépendante de nombreux facteurs tels que le taux de remplacement du fluide interstitiel, l'agressivité de l'environnement et la température. Figure de Ochs et al. (2016) adaptée de Berner (1992).

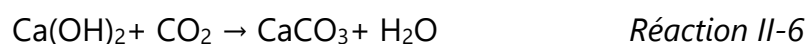
II.2.3 Altération du matériau cimentaire par carbonatation

Lors de l'hydratation du ciment, la carbonatation est un phénomène important qui doit être pris en compte. Elle dégrade les matériaux cimentaires entraînant des problèmes de durabilité, mais aussi des phénomènes de corrosion sur les structures en béton armé. La carbonatation est la réaction chimique entre le carbonate issu de la dissolution du gaz carbonique CO_2 et les hydrates contenus dans les matériaux cimentaires. La modification de l'équilibre chimique entre les hydrates de la matrice cimentaire et la solution interstitielle entraîne une dissolution de ces hydrates. Le nouvel équilibre chimique correspond alors à une solution plus acide qu'originellement. Les carbonates peuvent être présents initialement dans le ciment par des traces de calcite (CaCO_3) ou ils peuvent être apportés au cours du temps ; carbonatation par dissolution du CO_2 atmosphérique, par

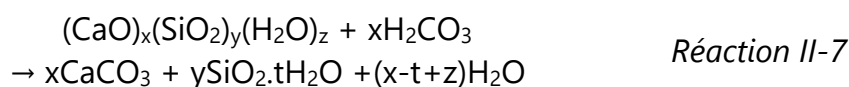
H₂CO₃ provenant de la dissolution du CO₂ dans l'eau ou apport de carbonates par les eaux de site.

Dans les études de rétention, les auteurs s'affranchissent fréquemment de cette « pollution » en travaillant sous atmosphère inerte (en boîte à gants sous azote ou argon, par exemple) et en utilisant de l'eau décarbonatée pour la préparation des solutions d'équilibre. Cependant, en conditions réelles (humidité relative proche de 100%, T = 25°C, teneur en CO₂ *a minima* celle de l'air soit 0,04%), ce phénomène est inévitable. C'est pourquoi il est important d'identifier les phases susceptibles d'être formées en présence de carbonates. Lors de la carbonatation, le principal composé qui se forme est la **calcite (CaCO₃)**, car plus stable thermodynamiquement en conditions standards de température et de pression (Plummer *et al.*, 1978). Des variétés allotropiques de CaCO₃ telles que l'aragonite ou la vaterite (*cf.* logK en Annexe 2) sont, sous certaines conditions, susceptibles de se former.

La portlandite est l'hydrate le plus sensible à cette réaction de formation de calcite (*cf.* Réaction II-6). Dans l'eau cimentaire, la portlandite est l'une des principales sources d'ions Ca²⁺, avec les phases de CSH. En milieu basique (pH > 10,3), les carbonates réagissent avec les ions Ca²⁺ pour former majoritairement de la calcite. La carbonatation entraîne alors une diminution de la concentration de calcium en solution.



La calcite est également un produit de la réaction entre les CSH et le carbonate issu de la dissolution de H₂CO₃ (*cf.* Réaction II-7). La carbonatation des CSH entraîne la formation de calcite et d'un gel siliceux amorphe plus ou moins riche en calcium, tout en libérant éventuellement de l'eau (Dunster *et al.*, 1990; Groves *et al.*, 1990; Suzuki *et al.*, 1985).



Enfin la réaction entre les aluminates et les carbonates produit également de la calcite qui formera de l'hémicarboaluminate de calcium (*cf.* Annexe 1) puis du monocarboaluminate de calcium (*cf.* Annexe 1) (Sauman & Lach, 1972).

II.2.4 Altération du matériau cimentaire par radiolyse

II.2.4.1 Les bétons de structure

Dans le milieu nucléaire, les matériaux cimentaires du génie civil sont exposés à principalement deux types de rayonnement (neutrons et gamma). Les effets de l'irradiation sur ces structures sont donc étudiés depuis longtemps, mais plus souvent **sous rayonnements neutroniques** dans le cadre du vieillissement des centrales nucléaires. Deux revues (Rosseel *et al.*, 2016; William *et al.*, 2013) détaillent l'état des connaissances sur les effets des rayonnements sur le béton dans le nucléaire. Elles montrent que les données relatives à l'effet des rayons gamma et des neutrons sur les propriétés mécaniques et physiques du béton sont très limitées, en particulier les données représentatives des conditions associées aux centrales à eau légère. Sous flux neutronique, la détérioration des propriétés mécaniques du béton est observée au-delà d'une fluence de l'ordre de 10^{19} n cm⁻² (Hilsdorf *et al.*, 1978) et le phénomène prépondérant, appelé RIVE (Acronyme anglais, Radiation Induced Volumetric Expansion) correspond à des variations de volume des granulats (Le Pape *et al.*, 2015). Cette variation, qui dépend de la composition chimique des granulats, est essentiellement observée pour des agrégats siliceux (Giorla *et al.*, 2015). Des modèles évoquent également un impact des rayonnements sur les liaisons Si-O dans les phases de CSH entraînant une modification de l'organisation de ces chaînes (Le Pape *et al.*, 2015). Ces conclusions sont observées en cas d'irradiation et principalement, dans le cas du rayonnement neutronique. Sous rayonnement gamma, des altérations rhéologiques du béton sont observées pour des doses élevées, de l'ordre de 200 MGy (Maruyama *et al.*, 2012).

II.2.4.2 Les matrices de conditionnement

Compte tenu de la grande variété de déchets MA-VL, les matériaux cimentaires de conditionnement seront soumis à des débits de dose

très variés. Les conditions d'irradiation dépendent du type de déchets conditionnés.

Ainsi, pour les colis MA-VL les plus irradiants du **CEA**, soit des fûts de 500 litres moyennement irradiants appelés « 500LMI », l'irradiation de la matrice cimentaire provient essentiellement d'émetteurs gamma, le ^{60}Co et le ^{137}Cs . A partir des activités moyennes déclarées, le débit de dose moyen ne dépasse pas $0,4 \text{ Gy h}^{-1}$ (Andra, n.d.). La dose intégrée dans ce type de colis est estimée à entre 17 et 140 kGy au bout de 100 ans d'entreposage et en prenant en compte les décroissances radioactives du ^{60}Co (γ , $t_{1/2} = 5,27$ ans) et du ^{137}Cs (β/γ , $t_{1/2} = 30,2$ ans).

Pour **Orano**, le colis le plus contraignant est le colis de fines* et résines du silo de l'atelier HAO (Haute Activité Oxyde). Les déchets de taille réduite étant dispersés au sein de la matrice cimentaire, cette dernière subit l'irradiation simultanée des particules alpha, beta et des rayonnements gamma. Les débits de dose estimés pour le colis moyen à la date de production des colis sont de 18 Gy h^{-1} pour les particules alpha, 6 Gy h^{-1} pour les particules beta et 3 Gy h^{-1} pour les rayonnements gamma (Andra, n.d.). La dose intégrée dans ce type de colis est estimée à 17 MGy au bout de 100 ans d'entreposage et en prenant en compte les décroissances radioactives des isotopes ^{239}Pu (α , $t_{1/2} = 24000$ ans), ^{90}Sr (β , $t_{1/2} = 7$ ans) et ^{60}Co .

Pour **EDF**, le débit dose initial dans le colis le plus pénalisant de type F2-2-03 est de 270 Gy h^{-1} pour les particules beta et le rayonnement gamma, répartis entre le ^{60}Co (45 Gy h^{-1}) et $^{108\text{m}}\text{Ag}$ (225 Gy h^{-1}) au moment du conditionnement et au plus proche du déchet (eau porale). Il n'y a pas d'émetteurs de particule alpha dans ce type de colis (Andra, n.d.). La dose intégrée dans ce type de colis est estimée à 190 MGy au bout de 100 ans d'entreposage et en prenant en compte les décroissances radioactives des isotopes $^{108\text{m}}\text{Ag}$ (γ , $t_{1/2} = 418$ ans) et ^{60}Co .

L'impact des irradiations γ sur les matrices cimentaires reste peu

* Les **fines** désignent pour le colis HAO les débris issus de la découpe du combustible avant dissolution. Il y a deux types de fines, les fines de cisailage qui sont des débris de zircaloy et les fines de dissolution qui proviennent des précipités formés lors de la phase de dissolution.

étudié. Néanmoins, Robira (2018) a étudié l'évolution de matériaux cimentaires (pâte de ciment et mortier) sous irradiation γ (250 kGy). Il a observé une différence significative du comportement mécanique des échantillons de matériaux cimentaires non irradiés et irradiés, probablement liée à une évolution de la porosité. Plusieurs études, dont celle de Gartner *et al.* (2001), se sont intéressées plus particulièrement à l'eau contenue en grande quantité dans ces matériaux cimentaires, plus précisément l'eau libre présente dans la porosité. Ils ont montré que la radiolyse de cette eau sous un rayonnement gamma entraîne la formation de nombreuses espèces qui peuvent réagir entre elles ou avec l'environnement pour produire des gaz, en particulier (Ershov & Gordeev, 2008). Bouniol & Bjergbakke (2008) indiquent que dans un système fermé sans espace gazeux, un équilibre gaz / solution se produit. Le H₂ formé peut soit s'évacuer, soit rester en solution pour réagir avec les autres radicaux selon le cycle d'Allen ou soit passer en phase gaz, créer des contraintes à l'intérieur du matériau et générer des fissures.

II.3 DEGRADATION DES SUPERPLASTIFIANTS PAR HYDROLYSE ET/OU RADIOLYSE

Aujourd'hui, il semble difficile de se passer de SP pour fabriquer des matériaux cimentaires, quelle que soit leur application. Bien que ces composés semblent se fixer significativement et irréversiblement sur le matériau cimentaire (Fujita *et al.*, 2008), ils sont susceptibles de se dégrader et de former des PDHs complexants des RNs. Le §II.3 s'intéresse donc tout particulièrement à l'aspect dégradation des SPs par hydrolyse alcaline et par radiolyse en milieu cimentaire.

Après un bref rappel des principaux phénomènes mis en jeu lors de l'irradiation de polymères en solution aqueuse, ce chapitre s'oriente vers les familles de SP concernées par ces travaux de thèse : les **éthers de polycarboxylates** (PCE) et les **polynaphtalènes sulfonates** (PNS), pour lesquelles seront abordés les deux phénomènes de dégradation, l'**hydrolyse basique** et la **radiolyse**.

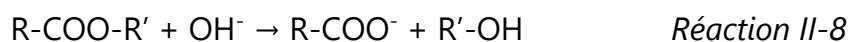
Récemment, García (2018) a publié ses travaux de thèse portant sur le rôle des SPs et de leurs produits de dégradation sur la mobilité des RNs. Il présente une large recherche documentaire sur la dégradation

hydrolytique, thermique, radiologique et microbienne des différentes familles de SP. Il note le manque d'études traitant de la dégradation des SPs et l'absence de données sur les produits de dégradation spécifiques issus de la dégradation de ces SPs.

II.3.1 Dégradation sous hydrolyse et radiolyse de polymères en solution

II.3.1.1 L'hydrolyse des polymères

En contact avec l'eau alcaline, les fonctions chimiques du polymère peuvent réagir et induire une dégradation du polymère. Le phénomène d'hydrolyse dépend des groupements fonctionnels du polymère et du pH de la solution aqueuse. En règle générale, l'hydrolyse favorise la coupure des chaînes et la formation de petites molécules organiques hydrosolubles. L'hydrolyse irréversible en milieu basique des fonctions esters à pH alcalin est très bien connue et produit un carboxylate et un alcool (Carey & Sundberg, 2007), selon la Réaction II-8.

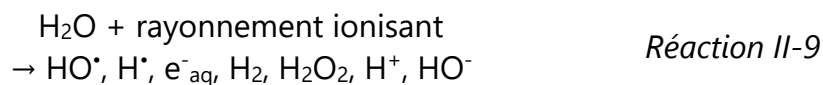


II.3.1.2 L'irradiation de polymère en solution aqueuse

Les phénomènes mis en jeu lors de l'irradiation de polymère en solution aqueuse, décrits par Von Sonntag (2003) sont résumés dans cette partie.

II.3.1.2.1 Formation des radicaux

Dans un premier temps, la radiolyse de l'eau entraîne la formation de nombreux radicaux principalement HO[•] et H[•] suivant la Réaction II-9. Ces derniers réagissent avec les polymères aliphatiques suivant la Réaction II-10 et la Réaction II-11 par arrachement d'un hydrogène pour former du dihydrogène ou de l'eau et des macro-radicaux P[•]. Pour les polymères aromatiques, les radicaux sont susceptibles également de s'ajouter sur le cycle. En présence d'oxygène, H[•] et P[•] sont convertis en radicaux hydroperoxy et peroxy selon respectivement la Réaction II-12 et Réaction II-13.

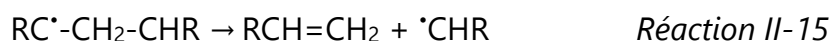


II.3.1.2.2 Réarrangement des macro-radicaux

Les macro-radicaux formés, qui correspondent aux radicaux sur une macromolécule, vont réagir avec les molécules présentes dans la solution, éventuellement subir des réorganisations et finalement disparaître par recombinaison. La nature des groupements présents sur la chaîne polymère et l'encombrement stérique influencent la stabilité des radicaux et, par conséquent, détermineront le processus de dégradation dominant.

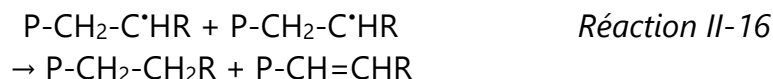
- En absence de dioxygène

Les radicaux peuvent se réorganiser par **transfert** (Réaction II-14) ou par **β -fragmentation** (Réaction II-15). Ce dernier entraîne une dépolymérisation (fragmentation par coupure de chaîne) des macromolécules.



Enfin, les macro-radicaux peuvent se réarranger selon deux processus de terminaison entraînant leur disparition : la **dismutation** entraîne la formation d'une double liaison (Réaction II-16) et la **réticulation** par voie intramoléculaire, avec un autre radical situé dans la même macromolécule, ou intermoléculaire, avec un radical sur une autre chaîne polymère (Réaction II-17). Dans le cas de la terminaison intermoléculaire, la masse molaire du polymère augmente. Cette voie sera privilégiée lorsque le nombre moyen par chaîne est faible et/ou le

débit de dose est faible entraînant la formation d'un gel amorphe, visqueux et parfois insoluble. La voie intramoléculaire formera quant à elle un nanogel.



- En présence de dioxygène

Les radicaux primaires réagissent avec O₂ pour former des radicaux peroxydes (Réaction II-13) qui amorcent des **réactions d'oxydation** du matériau (Réaction II-13 à Réaction II-18) et à la formation d'hydroperoxydes. Les réactions des radicaux entre eux (Réaction II-19 et Réaction II-20) entraînent la formation de produits d'oxydation (*e.g.* cétones, aldéhydes, acides, alcools, esters, *etc...*).



La réactivité des macro-radicaux sera influencée par la masse molaire du polymère, les fonctions chimiques présentes sur la chaîne du polymère, la concentration du polymère en solution, le pH, la présence d'oxygène, mais également le débit de dose. Kadlubowski *et al.* (2003) ont précisé les conditions favorisant les deux types de réticulation : la réticulation intramoléculaire (*intramolecular crosslinking* dans la Figure II-8b) et la réticulation intermoléculaire (*intermolecular crosslinking* dans la Figure II-8a). La réticulation intramoléculaire est privilégiée dans le cas d'une irradiation à fort débit de dose d'un polymère présent en faible concentration. Inversement, la réticulation intermoléculaire est privilégiée dans le cas d'une irradiation à faible débit de dose d'un polymère présent en forte concentration.

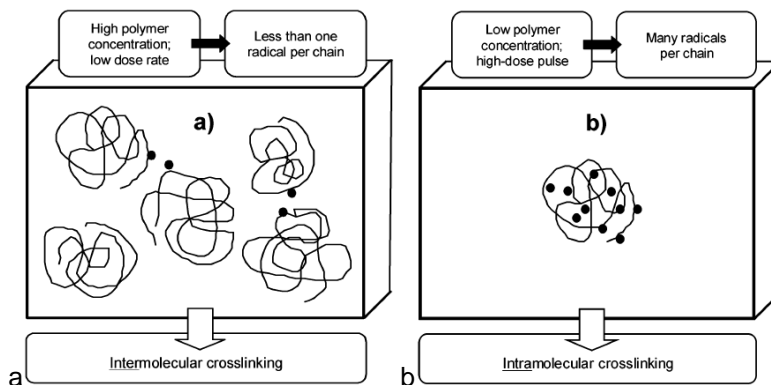


Figure II-8. Conditions d'irradiation favorisant les recombinaisons intermoléculaires (a) et intramoléculaires (b) des macro-radicaux en solution (Kadlubowski *et al.*, 2003).

II.3.2 Dégradation des superplastifiants sous hydrolyse

Lors de l'hydratation, les SPs présents dans les pores du matériau cimentaire sont soumis à un stress chimique à pH et force ionique élevés. Deux types d'études concernant la dégradation du SP en milieu cimentaire sont reportées dans la littérature, soit l'hydrolyse du SP en solution alcaline, soit la dégradation du SP dans le matériau cimentaire adjuvanté.

II.3.2.1 PCE

En solution alcaline synthétique ($\text{pH} > 11$), l'hydrolyse alcaline du PCE est favorisée lorsque la température et/ou le taux de greffage du polymère augmentent (Braunová *et al.*, 2004; Jain & Ni, 2008). Palacios & Puertas (2004) ont précisé que des changements apparaissent au-delà de pH 13 lors du détachement des chaînes latérales de type polyéther de la chaîne carbonée principale, mais selon une cinétique relativement lente. Baston *et al.* (2019), García (2018) et le rapport de NDA (2015) n'ont mis en évidence aucune dégradation du matériau lors de leur étude réalisée à des pH inférieurs à 13 et pour du PCE introduit en solution à une concentration massique faible ($< 1\%_m$).

Felekoğlu & Sarıkahya (2008) ont étudié l'effet des PCE sur le temps de prise des pâtes de ciment pures. Ils ont associé la source du retard du temps de prise à l'hydrolyse irréversible des groupements esters du PCE formant un carboxylate et un alcool (*cf.* Figure II-9). Ils ont montré

que la perte de ces chaînes latérales, conférant un pouvoir réducteur d'eau plus important, peut annuler les capacités de répulsion stérique et abaisser le caractère défloculant*.

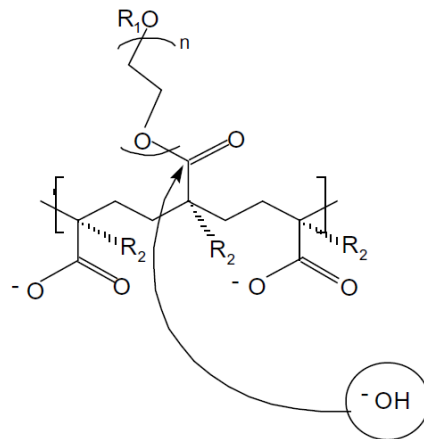


Figure II-9. Hydrolyse alcaline de la fonction ester d'un PCE (Felekoğlu & Sarıkahya, 2008).

Guérandel *et al.* (2011) ont étudié des solutions issues de la lixiviation de pâtes de ciment durcies, adjuvantées en SP (1,2% PCE), au contact d'une eau déminéralisée pendant 500 h en mode dynamique. Ce mode permet le renouvellement continu de la solution pour maintenir le pH initial. Le protocole utilisé est fondé sur le principe de l'« extracteur de Soxhlet »[†] permettant d'accumuler les composés lixiviés. Les auteurs montrent que la technique MALDI-TOF-MS (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization- Time Of Flight- Mass spectrometry) est inadéquate pour détecter le copolymère PCE. Par contre, ils ont réussi à mettre au point la détection du PCE, par l'intermédiaire d'un de ses dérivés, dans les solutions synthétiques grâce à la technique Py-THM-MS (Pyrolysis - Thermally assisted Hydrolysis/Methylation- Mass Spectrometry) avec une limite de détection de 10 mg L⁻¹. Les analyses menées sur les lixiviats n'ont pas révélé de molécules de SP en solution.

* **défloculant** signifie qui ne forme pas de flocons volumineux (par emprisonnement des matières colloïdales agglomérées) qui se déposent par sédimentation et peuvent être plus facilement arrêtés par les filtres.

[†] L'**extracteur de Soxhlet** est une pièce de verrerie qui permet de faire l'extraction par solvant en continu d'une espèce chimique contenue dans une poudre solide.

D'après cette étude, le PCE n'est pas sensible à l'hydrolyse.

II.3.2.2 PNS

Palacios & Puertas (2004) ont montré que le PNS est stable aux pH supérieurs à 13 contrairement au PCE. Yilmaz *et al.* (1993) ont observé quant à eux une dégradation du PNS de 10% au bout de 20 jours dans des solutions hautement alcalines (pH 14). Ils ont jugé le PNS résistant au regard du PolyMélamine Sulfonates (PMS) qui se dégrade à hauteur de 65% dans les mêmes conditions pour former dans ce cas un précipité en solution. Yilmaz *et al.* (1993) n'ont donné aucune donnée obtenue à des pH inférieurs à 14, ce qui n'a pas permis l'extrapolation de ces résultats pour les pH d'intérêt de cette thèse.

II.3.3 Dégradation des superplastifiants sous radiolyse

Les études menées sur la radiolyse des SPs ont été menées sous rayonnements gamma pour des doses inférieures à 250 kGy. Comme pour les études s'intéressant à l'hydrolyse des SP, les différents essais sont menés en solution ou dans le matériau cimentaire adjuvanté. Dans certains cas, les essais de radiolyse sont menés directement sur le SP sous forme solide.

Les études de Baston *et al.* (2019) et García (2018), citées précédemment pour leurs études sur l'hydrolyse du PCE, ont également traité de la dégradation du PCE sous radiolyse alors que les travaux de thèse de Lezane (1994) ont porté sur le PNS.

II.3.3.1 PCE

Ulanski *et al.* (1999) ont étudié indirectement le PCE, en travaillant sur la chaîne principale d'un copolymère, l'acide polyméthacrylique (PMAA), et ont mis en évidence une réticulation du polymère à pH acide et inversement une dépolymérisation à pH basique. Il semble intéressant de regarder les études portant sur l'ensemble du PCE : chaîne principale et chaînes latérales en PEG qui sont plus sensibles à la radiolyse. García (2018) a étudié l'effet de l'irradiation sur un PCE modèle synthétisé (sans additif) et un PCE commercial (MasterGlenium 27) après lyophilisation. Ils ont conclu que l'irradiation génère la réticulation partielle des matériaux et que les

macromolécules s'accrochent par les segments de PEG. Les résultats de cette étude sont difficilement transposables aux SPs incorporés dans la matrice cimentaire. En présence d'eau, l'effet direct des rayonnements ionisants est minoritaire par rapport aux réactions avec les espèces issues de la radiolyse de l'eau : les mécanismes de dégradation sont différents. Cette étude n'a donc pas permis de confirmer la stabilité de cet adjuvant dans des matériaux cimentaires dans les conditions de stockage.

Baston *et al.* (2019) ont complété leur étude sur l'hydrolyse du PCE « modèle » (soit le polymère pur sans additif) en soumettant différentes solutions de PCE (1% SP dans une solution $\text{Ca}(\text{OH})_2$; pH 12,4) à l'irradiation (10 à 200 kGy). Les analyses ont montré une diminution de la concentration de COT avec la dose d'irradiation. La filtration a mis en évidence que la partie du COT correspondant aux plus faibles masses molaires (<10 kDa NMWCO*) augmente avec la dose. Ces résultats ont montré que le polymère se fragmente sous l'effet de la radiolyse. La diminution du COT a été interprétée soit par la formation de composés organiques volatils, soit par la formation de $\text{CO}_2(\text{g})$. Les analyses SEC ont montré également une très nette diminution de la masse molaire moyenne des échantillons irradiés et l'analyse qualitative a permis d'identifier des alcools parmi les composés formés après irradiation.

II.3.3.2 PNS

Lezane (1994) a étudié la radiolyse d'un PNS sous forme liquide à température ambiante et sous air en système fermé. Lors de l'analyse des gaz émis, elle a observé une diminution de H_2 en présence de SP qui est attribuée à l'aromaticité du PNS qui a un effet de protection vis-à-vis des rayonnements ionisants. Elle a fait l'hypothèse que les cycles aromatiques du PNS captent une partie des radicaux H^* sans être décomposés par cette addition. Ces radicaux seraient alors moins disponibles pour la radiolyse de l'eau et donc de la production de H_2 .

* Le seuil de poids moléculaire nominal ou **NMWCO** (Nominal Molecular Weight Cut Off) correspond à la masse molaire minimale (en daltons, Da) d'un soluté retenu à 90% par la membrane. Cela signifie que pour un NMWCO de 10 kDa, 90% des molécules possédant une masse molaire supérieure à 10 kDa sont retenues dans la membrane.

En solution, elle a observé également une coupure des chaînes du PNS jusqu'à 100 kGy.

II.4 TRANSFERT REACTIF DE RADIONUCLEIDES D'INTERET EN MILIEU CIMENTAIRE ADJUVANTE

Le concept multi-barrière a été dimensionné pour permettre une optimisation du confinement des RNs présents dans les déchets radioactifs. Ces barrières permettront de limiter le transport d'espèces chimiques potentiellement contaminantes à travers les différents milieux poreux qui les constituent. Le **transfert réactif** permettrait, dans le contexte de cette étude, de caractériser l'aptitude d'un matériau cimentaire à relarguer des espèces initialement confinées au sein de la matrice.

L'américium (symbole chimique Am) a été choisi pour cet état de l'art puisqu'il est présent dans les colis de déchets MA-VL et fait partie des RNs d'intérêt pour l'Andra. Il s'agit d'un actinide principalement au degré d'oxydation +III en solution aqueuse, noté Am(III). Il n'existe pas à l'état naturel, mais il est produit artificiellement par désintégration du plutonium 241, lui-même produit dans les réacteurs nucléaires (cf. Annexe 3.1.). L'euporium (symbole chimique Eu) est également retenu pour cet état de l'art. Cet élément fait partie des terres rares et de la famille des lanthanides. Son degré d'oxydation principal en solution est +III, noté Eu(III). Sa chimie vis-à-vis des fonctions oxygénées est analogue à celle de Am(III) (Pearson, 1963), même si le rayon ionique de Eu^{3+} ($r = 0,95 \text{ \AA}$) est plus faible que celui de Am^{3+} ($r = 1,07 \text{ \AA}$) (Shannon, 1976) (cf. Annexe 3.2.).

Dans un premier temps, ce chapitre fait un état de l'art des phénomènes de transfert de ces RNs en milieu cimentaire ; les aspects de spéciation (solubilité et complexation), de rétention puis de diffusion sont abordés afin de savoir quelles sont les connaissances actuelles sur l'impact de la dégradation des SPs sur le transfert des RNs. Ce paragraphe traite du transfert des RNs en matériau cimentaire non adjuvanté, en milieu cimentaire contenant des ligands organiques, mais aussi en milieu cimentaire adjuvanté de SPs dégradés ou non par radiolyse. Seuls les SPs de la famille des PCE et PNS seront traités ici.

II.4.1 Spéciation de Am/Eu : solubilité et complexation dans les milieux d'intérêt

II.4.1.1 Quelques notions de spéciation

La **spéciation** d'un élément désigne sa distribution sous différentes espèces chimiques définies dans un système (Cooper & Fujishiro, 2017).

La **solubilité** est la capacité d'une substance, appelée soluté, à se dissoudre dans une autre substance, appelée solvant, pour former un mélange homogène appelé solution.

La **complexation** (Rahier, 2012) est la formation de complexes. Un complexe est un édifice polyatomique M_xL_y constitué d'un **atome** ou d'un cation central M (polynucléaire, si $x > 1$) entouré de y molécules ou ions L appelés **ligands**.

L'atome est lié au ligand par **coordination**, c'est-à-dire formation d'une liaison ayant un caractère plus ou moins covalent par réaction acide base de Lewis. L'atome accepte les doublets (acide de Lewis) et le ligand donne des doublets (base de Lewis). Le complexe peut être chargé ou non. Le nombre de liaisons formées par le cation est appelé **indice de coordination** (IC).

Les différents types de ligands sont classés selon leur structure et le nombre d'atomes donneurs, soit leur nombre d'atomes formant des liaisons avec le métal. Un complexe est dit **homoleptique** lorsque tous les ligands liés au métal sont identiques. Les ligands **monodentés**, **bidentés**, **polydentés** et **macrocyliques** se distinguent par leur denticité qui correspond au nombre d'atomes donneurs du ligand. Les ligands liés à deux ions métalliques différents sont appelés des coordinats **pontants**. Un coordinat polydenté est **chélatant** quand il est lié à un seul atome métallique ; il forme alors un cycle de chélation. Les propriétés chimiques de l'assemblage qui en résulte dépendent de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands (ion – dipôle ou ionique), mais aussi de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central, lui-même contrôlé par les propriétés électroniques de l'ion et des ligands. Différents types d'**isoméries** peuvent être considérées, par exemple l'isométrie d'ionisation

(échange d'ions ou de molécules entre la sphère interne et la sphère externe de coordination) ou **l'isomérisation d'hydratation** (ligand échangé est la molécule d'eau). Dans le cas qui nous intéresse, les complexes sont formés en solution aqueuse. Il faut donc considérer le remplacement d'une molécule d'eau par un ligand.

La stabilité des complexes est étudiée par les grandeurs caractérisant les **équilibres de formation** des complexes. La réaction de formation d'un complexe noté ML_n peut s'écrire :



avec :

M, le métal ;

L, le ligand ;

n, le nombre de ligand.

La constante de cet équilibre notée β_n est appelée constante de formation cumulative du complexe. Elle est notée K constante successive de complexation pour $n = 1$.

$$\beta_n = \frac{[ML_n]_{eq}}{[M]_{eq}[L]_{eq}^n} \quad \text{Équation II-9}$$

Les constantes de formation sont liées aux **grandeurs thermodynamiques** caractérisant l'équilibre (cf. §II.1.4). Le complexe ML est stable si $\Delta G_0 < 0$. Sa formation est favorisée si :

- ✚ $\Delta H_0 < 0$ donc si la liaison M-L est plus stable que la liaison M-solvant. C'est la stabilité enthalpique ;
- ✚ $\Delta S_0 > 0$ augmentation du désordre au cours de la formation de la liaison M-L. La stabilité du complexe est influencée par la nature des ligands et de l'ion métallique.

Les complexes sont nommés selon une nomenclature spécifique : Nom = ion + préfixe numérateur + nom des ligands + nom du métal (+ suffixe « ate » pour un anion) + nombre d'oxydation du métal. Par

exemple le complexe NiF_6^{2-} , noté $[\text{ML}_6]^{2-}$, se nomme l'ion hexafluoronickelate IV. Il a un IC=6 et sa constante est notée β_6 .

II.4.1.2 Spéciation de Am/Eu dans différents milieux

Les données thermodynamiques de **Am** ont fait l'objet de revues critiques (Guillaumont *et al.*, 2003; Silva *et al.*, 1995) commissionnées par le projet Thermochemical Data Base de l'OCDE-AEN* (Mompean & Wanner, 2003; Ragoussi & Brassinnes, 2015; Wanner, 1988). Am, principalement à l'état d'oxydation +III dans l'eau, est également connu pour s'hydrolyser facilement en solution aqueuse ; l'ion libre Am^{3+} forme des complexes en présence de groupement OH^- ($\text{Am}(\text{OH})_n^{(3-n)+}$, avec $n = \{1,2,3\}$) (Guillaumont *et al.*, 2003; Silva *et al.*, 1995). A $\text{pH} > 11$, l'espèce majoritaire en solution est $\text{Am}(\text{OH})_3$ (*cf.* Annexe 3.1.2). Les données thermodynamiques permettent également de tracer le diagramme de solubilité pour représenter les espèces prédominantes dans l'eau, mais cette fois pour des concentrations totales en Am allant de 10^{-10} à 10^{-4} mol L^{-1} et sur la gamme de pH de 4 à 12 (Guillaumont *et al.*, 2003). Les données reportées en Annexe 3.1.2 confirment la prédominance du complexe aqueux $\text{Am}(\text{OH})_3$ à partir de pH 11,2 et pour des concentrations totales en Am inférieures à 10^{-9} mol L^{-1} .

Comme Am, **Eu** existe principalement à l'état d'oxydation +III et s'hydrolyse facilement. Le diagramme de solubilité tracé à partir des constantes thermodynamiques de Nagra/PSI (Thoenen *et al.*, 2014) est représenté en Figure II-10. Une analogie entre Am et Eu peut être réalisée pour des $\text{pH} > 11,2$. Bien que l'espèce $\text{Eu}(\text{OH})_3^{2+}$ ne soit pas représentée dans le diagramme en Figure II-10, elle existe bien, mais pas de manière prédominante comme le montre la Figure II-11. Dans ces conditions, la limite de solubilité de $\text{Eu}(\text{OH})_3$ amorphe en milieu basique est de l'ordre de 10^{-6} mol L^{-1} .

* L'OCDE-AEN est l'Organisation pour la Coopération et le Développement Economique– Agence pour l'Energie Nucléaire

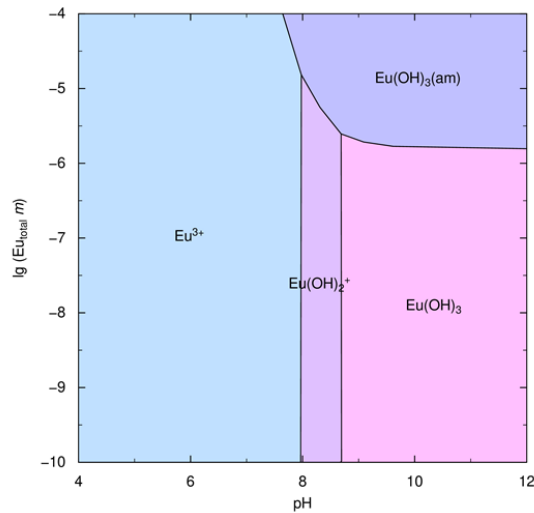


Figure II-10. Diagramme de solubilité de Eu(III) en fonction du pH ($T=25^{\circ}\text{C}$; $I=0,1 \text{ mol/kg}_{\text{eau}}$) réalisé à partir des données thermodynamiques de (Thoenen et al., 2014).

La spéciation de Eu dans l'eau est représentée en Figure II-11. Il faut noter que l'existence de l'espèce $\text{Eu}(\text{OH})_4^-$ a été remise en cause par Hummel et al. (2002). Sa spéciation varie en fonction du pH de la solution. Sa solubilité est limitée dans ces conditions par la précipitation de $\text{Eu}(\text{OH})_{3(\text{am})}$.

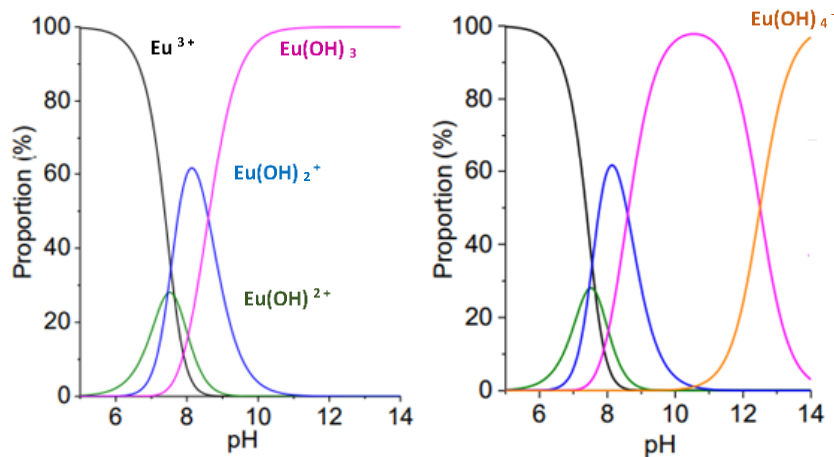


Figure II-11. Spéciation de Eu(III) en solution aqueuse en fonction du pH en considérant ou pas l'espèce $\text{Eu}(\text{OH})_4^-$ ($T = 25^{\circ}\text{C}$; milieu NaOH ; $[\text{Eu(III)}] = \text{inférieure à la limite de solubilité de } \text{Eu}(\text{OH})_{3(\text{am})}$; $I = 0$ (Fromentin, 2017).

En l'absence de composés organiques, Schott *et al.*(2012) a proposé une spéciation de Eu(III) dans une eau interstitielle issue d'une argile naturelle (argile à Opalinus), en Figure II-12. Les complexes formés en présence de carbonate, EuCO_3^+ , sont alors prépondérants.

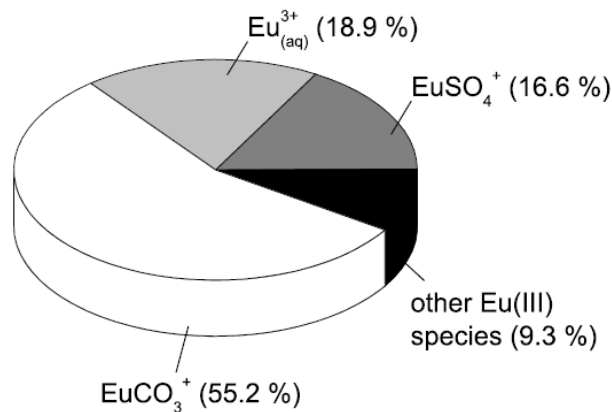


Figure II-12. Spéciation Eu(III) en eau synthétique représentative d'une eau interstitielle d'une argile à Opalinus : $\text{pH} = 7,6$, $[\text{Eu(III)}] = 2 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ (Schott *et al.*, 2012).

L'ajout de CO_2 en solution entraîne la formation de H_2CO_3 puis de carbonate CO_3^{2-} , tout en relâchant deux protons qui entraînent la diminution du pH. La spéciation de Eu en solution en présence croissante de H_2CO_3 est représentée en Figure II-13. En présence de CO_2 , une baisse de pH et la formation de différents complexes de carbonate sont bien observées. A des $\text{pH} > 12$, Eu(OH)_3 sera largement majoritaire, mais une faible quantité de carbonates pourrait être présente. Or les complexes $\text{Eu(CO}_3)_n^{3-2n}$ ont des propriétés de fluorescence très importantes (Vercouter, 2005) et une faible quantité pourrait suffire à cacher les signaux de Eu(III) complexés par des ligands organiques. Il est donc préférable de travailler en milieu non carbonaté pour étudier les phénomènes de complexation Eu-organiques. A noter qu'en milieu cimentaire, les phénomènes attendus sont différents car le CO_2 forme des carbonates CO_3^{2-} qui réagissent avec le calcium des CSH et de la portlandite pour former de la calcite au détriment de la formation de complexe Eu-carbonates. Il faudrait un apport très important de carbonate pour former des complexes EuCO_3^+ .

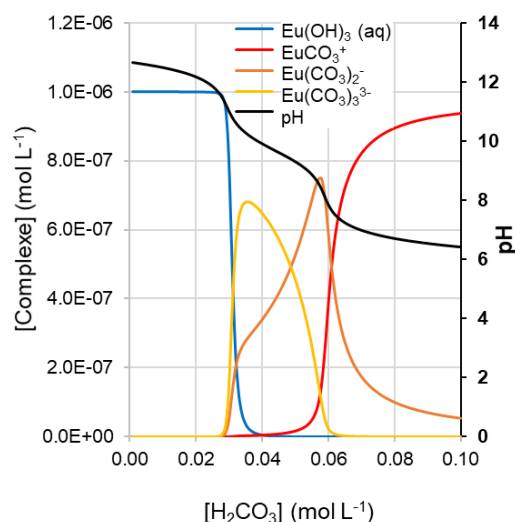


Figure II-13. Spéciation de Eu en solution aqueuse en fonction de la concentration de H_2CO_3 ($T = 22^\circ C$; milieu NaOH, $[Eu(III)] =$ inférieure à la limite de solubilité de $Eu(OH)_3(am)$; P_{atm} , $I = 0$) – Calcul PHREEQC à partir de la base de données PSI/Nagra TDB 12/07.

II.4.1.3 Spéciation Am/Eu en présence de ligands organiques

La complexation des lanthanides par des molécules organiques a, quant à elle, été très étudiée pour des valeurs de pH neutres ou acides. L'ensemble des études repose sur l'utilisation des techniques de titrages potentiométriques, calorimétriques ou de la spectroscopie de luminescence et d'absorption (Barthelemy & Choppin, 1989; Degischer & Choppin, 1972; Horrocks *et al.*, 1977; Horrocks & Sudnick, 1979; Kitano *et al.*, 2006; Lajunen *et al.*, 1988; Moreau *et al.*, 2015; Sasaki *et al.*, 2006; Supkowski & Horrocks, 2002; Z. M. Wang *et al.*, 2000; Z.-M. Wang *et al.*, 1999).

Les études de spectroscopies de Am/Eu réalisées à des conditions de **pH élevés** sont un peu plus rares. Cette problématique est essentiellement retrouvée dans les travaux portant sur la dégradation de polymère sous hydrolyse basique en vue du stockage de déchets nucléaires. Fromentin & Reiller (2018) ont étudié la complexation de Eu(III) par l'acide adipique (PDH du polyuréthane) en milieu NaClO₄ ($[Eu] = 10^{-6} \text{ mol kg}_{\text{eau}}^{-1}$; $I = 0,1 \text{ mol kg}_{\text{eau}}^{-1}$; $[NaClO_4] = 0,5 \text{ mol kg}^{-1}$; $P(CO_2) = 10^{-12} \text{ atm}$). Les auteurs ont montré que cet acide peut

contrôler la spéciation Eu(III) dans des conditions proches de la neutralité, voire légèrement acides, ou basiques, mais pas dans des solutions hautement basiques caractéristiques des eaux interstitielles de matrices cimentaires. Vercammen *et al.* (2001) se sont attachés plus particulièrement à la complexation de Eu(III) par l'ISA (PDH de la cellulose), dans la gamme de pH de 10,7 à 13,3 ($[Eu(III)]_{total} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$; $[^{152}Eu] = 500 \text{ Bq L}^{-1}$; $[ISA] = 10^{-8} - 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; $I = 0,3 \text{ mol L}^{-1}$; $T = 23^\circ\text{C}$; sous N_2 ; $CO_2 < 1 \text{ ppm}$). Dans ces conditions et en présence de calcium, il n'y a aucune indication que le calcium participe à des complexes entre cet acide et Eu. Plus tard, Van Loon *et al.* (2004) ont montré la présence d'un complexe Ca-ISA à pH d'environ 6 ($[^{45}Ca]$ à l'état de traces; $[ISA] < 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $I = 0,2 \text{ mol L}^{-1} (NaClO_4)$; $T = 22^\circ\text{C}$).

Diesen *et al.* (2017) ont réalisé des expériences de solubilité de Eu(III) en présence des produits de dégradation issus de l'hydrolyse alcaline (pH 12,5) de la cellulose à température ambiante. Pour cela, ils ont ajouté de Eu(III) (jusqu'à formation d'un précipité qui sera ensuite filtré) à une solution alcaline équilibrée 24 h avec $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de $Ca(OH)_2$ (pH 12,5) et des produits de dégradation ($[COT] = 0 \text{ à } 1100 \text{ mg}_{COT} \text{ L}^{-1}$). Eu(III) est ensuite dosé dans les solutions par ICP-OES. Ils ont montré que la présence de produits de dégradation des matériaux cellulosiques formés augmente la concentration et la solubilité de Eu dans la phase aqueuse (*cf.* Figure II-14).

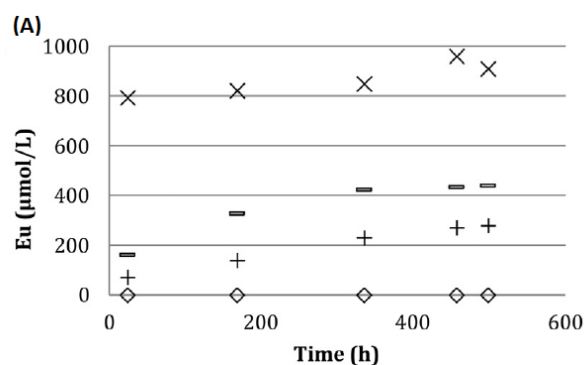


Figure II-14. Évolution de la concentration de Eu en solution en fonction du temps de contact et en fonction de la teneur en mélange de produits de dégradation cellulosiques (0% (◇), 33% (+), 50% (-) et 100% (x)) en solution alcaline sous condition anaérobie (Diesen *et al.*, 2017).

Fromentin *et al.* (2020) ont étudié l'influence du pH sur la complexation de Eu ($[Eu(III)] = 10^{-6} \text{ mol kg}^{-1}$) avec des PDHs ($[PDH] = 30 \text{ mol}_C \text{ kg}_{\text{polymere}}^{-1}$) sont issus de l'irradiation d'un polyesteruréthane non formulé (1 MGy ; rayons γ ; T_{amb}) puis de sa lixiviation en milieu alcalin (31 jours à 60°C par une solution à pH 13,3 préparée à 25°C). Comme le montre la Figure II-15, le rapport des bandes ${}^7F_2/{}^7F_1$ obtenu par analyses SLRT (cf. Annexe 6.15) varie entre pH 5,5 et 13,3 ; ce qui indique la formation de complexes Eu-PDH. Deux types de spéciation sont observés. Une identification des complexes est alors proposée. Des analyses par spectrométrie de masse ont permis de mettre en évidence des complexes formés entre Eu(III) et l'acide adipique ainsi que des oligomères issus des segments souples du polymère aux pH les plus basiques.

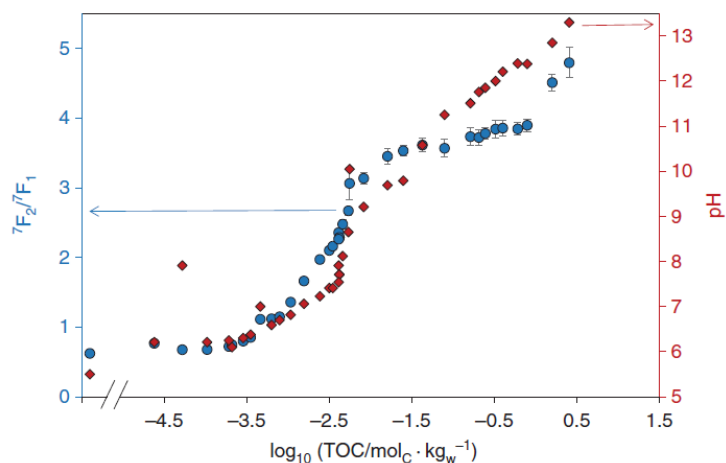


Figure II-15. Isotherme de complexation Eu(III)-PDH représentant l'évolution du rapport ${}^7F_2/{}^7F_1$ en fonction de la quantité en COT et du pH (Fromentin *et al.*, 2020).

Par contre en Figure II-16, la comparaison des spectres d'excitation de fluorescence de Eu^{3+} , obtenus à des valeurs de pH plus acides, et des complexes Eu-PDH vers pH 13, a montré que si Eu^{3+} présente la bande d'excitation de fluorescence autour de 394 nm – correspondant à la transition ${}^5L_6 \leftarrow {}^7F_0$ (Carnall *et al.*, 1968) –, les complexes Eu(III)-PDH présentent un continuum d'excitation autour de 394 nm (aussi appelé effet d'antenne) qui peut correspondre à la présence de structures aromatiques, aussi suggérées par les spectres d'absorption UV-Visible des PDHs.

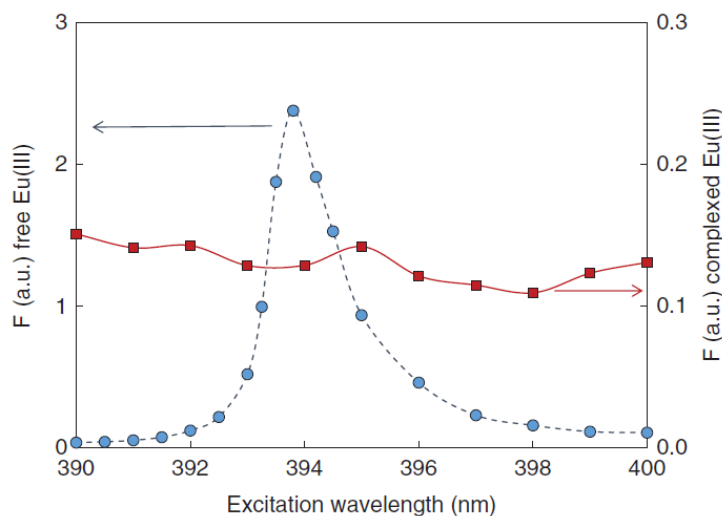


Figure II-16 : Spectres d'excitation de $[Eu] = 10^{-6} \text{ mol kg}_{\text{eau}}^{-1}$ à pH 4,1 (cercles bleus, ligne pointillée) et complexés par les PDHs ($1,6 \text{ mol kg}_{\text{eau}}^{-1}$) (carrés rouges, trait plein) (Fromentin et al., 2020).

Reiller *et al.* (2017) ont abordé les complexes formés par dégradation de polymères organiques dans le contexte du nucléaire. Ils ont mis en évidence la formation de complexes de Eu(III) avec les PDHs issus d'une hydrolyse alcaline d'un chlorure de polyvinyle irradié à 10 MGy. Les conditions opératoires sont $[PDH] < 1 \text{ mol}_C \text{ kg}_{\text{eau}}^{-1}$, $T = 22^\circ\text{C}$ et $[Eu(III)]_{\text{total}} = 10^{-6} \text{ mol kg}^{-1}$. La Figure II-17 rassemble des données théoriques, mais aussi des résultats expérimentaux. Les calculs théoriques sont représentés par des lignes et les incertitudes par la zone de même couleur. Ainsi la Figure II-17 fait apparaître la solubilité théorique de $\text{Eu}(\text{OH})_{3(\text{am})}$ basée sur des constantes thermodynamiques (ligne/zone bleues) et les courbes de solubilité opérationnelles tenant compte de la formation respectivement de $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{PDH})$ (ligne/zone rouges) et de $\text{Eu}(\text{OH})_2(\text{PDH})_3$ (ligne/zone vertes). Les résultats expérimentaux sur la dissolution de $\text{Eu}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ sont quant à eux obtenus dans une solution alcaline synthétique ($\text{KOH} = 0,3 \text{ mol L}^{-1}$ et $\text{NaOH} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) contenant différentes concentrations de carbone organique. Le dosage de Eu a été réalisé soit par ICP-OES (cercles) soit par SLRT (carrés). La Figure II-17 différencie les valeurs de dissolution de Eu sans ajout de matière organique (symboles bleus), avec ajout de carbone organique issu de mélange d'acides à chaîne courte (symboles blancs), d'ajout d'acide phtalique seul (symboles vides) et

d'ajout de PDH provenant d'un PVC irradié, noté γ -PVC-HDP (symbole orange). Les solutions après ajout d'acides organiques n'ont pas montré d'augmentation significative de la solubilité de Eu. En revanche, un impact significatif sur l'augmentation de la dissolution de $\text{Eu}(\text{OH})_{3(s)}$ pour des concentrations importantes de PDH a été observé.

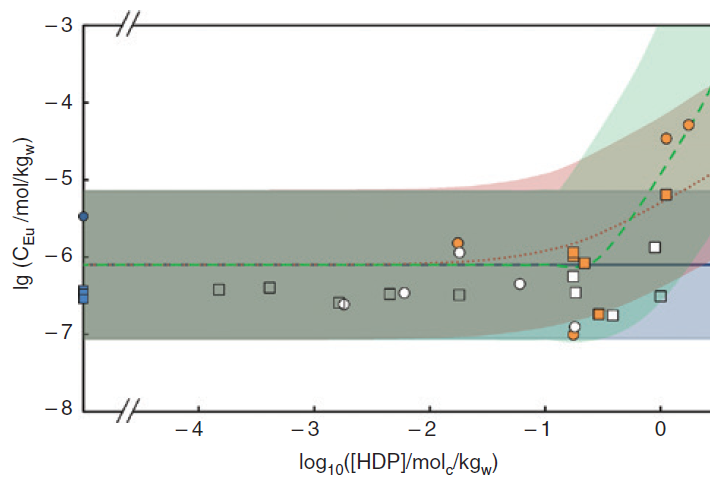


Figure II-17. Données théoriques et résultats expérimentaux sur la dissolution $\text{Eu}(\text{OH})_{3(s)}$ (Reiller et al., 2017).

II.4.1.4 Effet du superplastifiant sur la spéciation de Am/Eu en milieu cimentaire

Des études ont porté sur les **complexes formés** entre le SP et le calcium (Plank & Sachsenhauser, 2009) ou Am/Eu (Fröhlich et al., 2017, 2019). Plank & Sachsenhauser (2009) ont étudié la densité de charge* anionique spécifique de plusieurs SPs de type polycarboxylates (PC). Ils ont mis en évidence, en Figure II-18, la complexation de type monodentée et bidentée de Ca^{2+} par deux souches de PC possédant respectivement une faible densité de chaîne latérale dans des solutions à pH 7 et une forte densité de chaînes latérales dans des solutions à pH 12,6 (PCH de CEM I ; $[\text{Ca}^{2+}] = 1 \text{ g L}^{-1}$ soit 22 mmol L^{-1}).

* La **densité de charge** électrique désigne la quantité de charges électriques par unité d'espace.

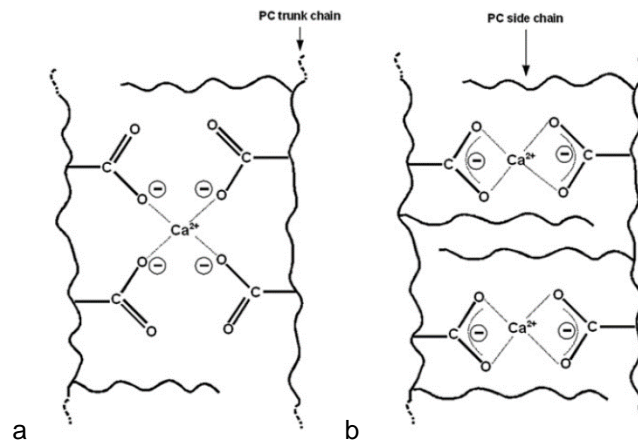


Figure II-18. Illustration schématique de la complexation monodentée et bidentée de Ca^{2+} par deux couches de PC possédant respectivement une faible densité de chaîne latérale (a) et une forte densité de chaînes latérales (b) (Plank & Sachsenhauser, 2009).

Clacher *et al.* (2013), Greenfield *et al.* (1998), et Kitamura *et al.* (2013) ont observé la **solubilité de Am en présence** de **PCE** introduit en solution dans des teneurs habituellement utilisées (5%_m. SP en solution) ou plus faibles (<0,1%_m. SP en solution).

Greenfield *et al.* (1998) ont regardé l'effet de deux SP sur la solubilité de Am à pH 12. Pour cela, Am(III) ($9 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; milieu HNO_3) a été mis en contact avec de l'eau équilibrée avec du broyat de mortier (CEM I/eau/SP). Deux SPs ont été étudiés dont un PCE (HS-700). La concentration de SP relâché en solution n'était pas mesurable. Afin de maîtriser la concentration de SP dans cette eau équilibrée, le PCE a été ajouté directement dans l'eau équilibrée dans des concentrations caractéristiques des mélanges cimentaires soit $50 \text{ g}_{\text{SP}} \text{ kg}_{\text{eau}}^{-1}$ (5%_m. SP en solution). Ils ont observé également l'influence de la concentration de PCE en diluant cette solution par 100. Sans ajout de PCE, la solubilité mesurée est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$. Après ajout de PCE, la solubilité de Am augmente significativement et est déterminée à $1 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ pour 0,5%_m. SP en solution et à $8 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ pour 5%_m. SP en solution. Ces travaux ont montré qu'il n'est pas pertinent de prédire la solubilité des RNs dans les eaux interstitielles par des expériences ajoutant le SP directement en solution, car les SPs peuvent être liés dans les phases de PCH, et non remis en solution.

Clacher *et al.* (2013) ont évalué l'effet du PCE (ADVAST Cast 551) sur la solubilité de Am en milieu basique. Pour ces expériences de solubilité, Am ($[Am(III)] = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$) a été introduit en solution basique contenant le PCE pour des teneurs variant de 0,001 à 0,1%_m. de SP en solution. La solution basique correspondait à une solution filtrée après saturation à température ambiante en $Ca(OH)_2$. Ces essais ont duré jusqu'à une centaine de jours et ont été menés à température ambiante en boîte à gants sous atmosphère inerte. Le pH s'est maintenu autour de 12,5. L'activité de ^{241}Am a été mesurée par spectrométrie gamma pour des prélèvements réguliers et pour lesquels deux filtrations successives ont été réalisées : la première à $0,45 \mu\text{m}$ et la seconde à 10 000 NMWCO, équivalent à une taille de pores inférieure à 2 nm. Dans ces conditions, la solubilité de Am augmente significativement en présence de PCE même en faibles concentrations. Plus de la moitié de la concentration de Am passe la filtration à 10 000 NMWCO. Cette observation a amené à supposer que soit Am n'est pas complexé, donc sous forme $Am(OH)_3$, soit il est complexé par des molécules de petite taille, de type colloïdale*, ce qui ne correspond pas à la taille d'un PCE (M_w 10 000-20 000 Da). Cette hypothèse reste à confirmer, car ce type d'ultrafiltre est calibré pour des protéines et le passage des plus grandes chaînes polymère du SP n'est pas à exclure. La forme adoptée par la molécule en solution dépend du pH ; elle peut être soit « déployée » avec un encombrement stérique maximum ($\text{pH} > 7$) sous forme de « pelote » ($\text{pH} \leq 7$). Or en milieu biologique, les pH sont neutres donc les seuils de coupures indiquées peuvent ne pas correspondre à ceux d'une chaîne de PCE étudiée à pH alcalin.

Kitamura *et al.* (2013) ont étudié l'influence d'un SP, de type PCE sur la solubilité de Am dans de l'eau interstitielle durant 90 jours et sous azote. Ces expériences ont été réalisées avec ajout en excès de

* Un **colloïde** est une particule de taille suffisamment petite pour pouvoir rester en suspension dans un solvant sous l'effet de son mouvement Brownien. Une suspension colloïdale d'une ou plusieurs substances, dispersées régulièrement dans une autre substance, formant un système à deux phases séparées. Les suspensions colloïdales sont intermédiaires entre les suspensions de particules de taille supérieure au micromètre et les solutions vraies pour des particules de taille inférieure au nanomètre. La séparation des colloïdes de la solution peut se faire par ultracentrifugation (entre 50 000 et 100 000 g) ou ultracentrifugation séquentielle.

$10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Am en contact de l'eau interstitielle obtenue par pressage d'une PCH adjuvantée en SP ou non, fabriquée à partir de CEM I (rapport E/C = 55 et SP/C = 0 ou 1%_m) et conservée à 20°C pendant 28 jours. *Nota bene* : le rapport E/C de 55 indiqué dans l'article doit résulter d'une faute de frappe, car ce ratio ne permet pas d'obtenir une PCH durcie. Il devrait s'agir d'un E/C de 0,55. La concentration mesurée en COT dans l'eau interstitielle après pressage de la PCH adjuvantée est 10 fois plus grande ([COT] = 10^3 mg L^{-1}) que dans celle obtenue par pressage de la PCH non adjuvantée ([COT] = 10^2 mg L^{-1}). A pH alcalin, la formation de phases insolubles, telles que des particules colloïdales cristallisées de type $\text{Am}(\text{OH})_{3(\text{cr})}$, a été envisagée. Ainsi, les échantillons ont été filtrés de 5 manières différentes : 0,45 μm , 0,22 μm , 0,02 μm , 100 kDa et 10 kDa. La répartition de la taille des espèces colloïdales contenant Am dans les solutions alcalines n'est pas causée par le SP, mais peut s'expliquer par la chimie de Am. La Figure II-19 montre que l'adjuvantation de la PCH en PCE à hauteur de 1%_m. n'influence pas de manière significative la solubilité de Am dans de l'eau interstitielle (notée PW dans la Figure II-19).

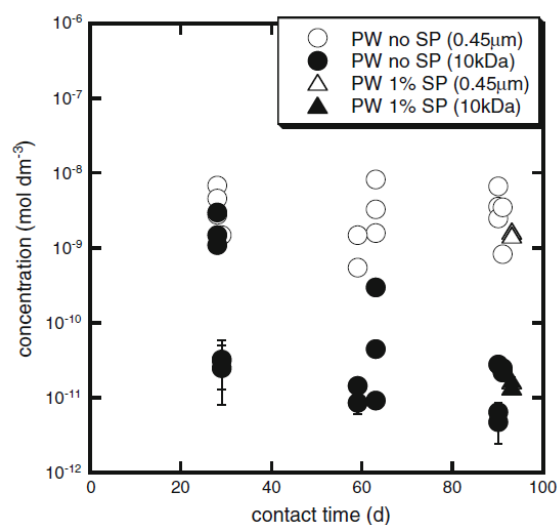


Figure II-19. Solubilité de Am dans l'eau interstitielle obtenue par pressage d'une PCH (notée PW) avec et sans SP, le Rheobuild SP8LS de BASF Japan (noté SP) en fonction du temps de contact (Kitamura et al., 2013).

Deux études (Greenfield et al., 1998; Lezane, 1994) ont traité de cette problématique pour une autre famille de SP, les **PNS**. Dans les deux

cas, les PNS ont été introduits directement en solution. Greenfield *et al.* (1998), dont l'étude sur le PCE a été détaillée au début de ce paragraphe, ont observé parallèlement l'effet d'un PNS (HS-100) sur la solubilité de Am à pH 12. Après ajout de PNS, la solubilité de Am augmente significativement, soit $3 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ pour 0,3%_{m.}% SP en solution et $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ pour 3%_{m.} SP en solution. Les résultats sont cohérents avec ceux obtenus pour le PCE, bien qu'ils observent une diminution de la solubilité après dilution plus marquée pour le PCE que pour le PNS. Cette observation n'a pas été expliquée.

Lezane (1994) a observé l'impact sur la solubilité de Am en fonction de la concentration de SP et du temps de contact dans une solution cimentaire. Le SP est un PNS ajouté à hauteur variable jusqu'à 20 g L^{-1} de solution cimentaire préalablement filtrée, obtenue par contact entre de l'eau déminéralisée et du ciment de type CLC 45 (un ciment au laitier et aux cendres volantes, équivalent au CEM V/A avec la nomenclature actuelle). La solubilité apparente de Am dans la solution cimentaire, sans SP, a été atteinte au bout d'un mois ($10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$) et elle a augmenté significativement, d'un facteur 200, pour la concentration de SP à 1 g L^{-1} .

II.4.2 Rétention de Am/Eu en milieu cimentaire en présence ou non de matière organique

II.4.2.1 Quelques notions de rétention

La **rétention** est la capacité d'une phase solide à fixer une espèce soluble. Cette thèse traite plus particulièrement de la rétention d'une espèce métallique ou d'un complexe organique/métallique soluble par un solide, ici la matrice cimentaire.

La rétention est généralement exprimée par le **coefficient de distribution** noté K_d , exprimant la distribution à l'équilibre réversible de l'espèce étudiée entre la phase solide et la phase liquide soit le rapport entre l'activité de l'espèce M contenue dans solide (mol kg^{-1}) et l'activité à l'équilibre en solution de cette même espèce M (mol m^{-3}). Une définition du K_d et les procédures normalisées permettant d'en déterminer la valeur par la méthode « *batch* » sont proposées par la méthode ASTM C1733-10 (2010).

$$K_d = \frac{(M)_{\text{solide}}}{(M)_{\text{solution}}} \quad \text{Équation II-10}$$

avec :

$(M)_{\text{solide}}$, l'activité de M dans le solide à l'équilibre (kg mol^{-1}) ;

$(M)_{\text{solution}}$, l'activité de M dans la solution à l'équilibre (mol m^{-3}).

L'unité du K_d s'exprime dans le système international en $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$, mais plus généralement en L kg^{-1} .

Plus la valeur de ce coefficient est élevée, plus la rétention par le solide est importante ou plus l'espèce a d'affinité pour ce solide. Cette valeur ne donne néanmoins pas d'indication sur les mécanismes d'interaction à l'interface solide/solution.

L'activité d'une espèce adsorbée sur un solide n'étant pas aisée à définir, elle sera déterminée selon l'Équation II-11.

$$(M)_{\text{solide}} = [(M)_{\text{initiale}} - (M)_{\text{solution}}] \frac{V}{m} \quad \text{Équation II-11}$$

Le coefficient d'activité est couramment considéré comme étant égal à 1, lorsque la force ionique de la solution d'équilibre est suffisamment faible. Ainsi, il est possible d'assimiler l'activité de M et sa concentration en solution. L'Équation II-10 s'écrit alors :

$$K_d = \left(\frac{[M]_{\text{initiale}}}{[M]_{\text{solution}}} - 1 \right) \frac{V}{m} \quad \text{Équation II-12}$$

avec :

$[M]_{\text{initiale}}$, la concentration initiale de M en solution (mol m^{-3}) ;

$[M]_{\text{solution}}$, la concentration de M en solution à l'équilibre (mol m^{-3}) ;

V, le volume total de solution, comprenant la quantité d'eau présente dans le solide (m^3) ;

m, la masse sèche de solide calculée en déduisant la teneur en eau du solide (kg).

Dans la pratique, le rapport V/m (ou son inverse m/V , aussi couramment noté rapport solide/liquide, ou S/L) est un paramètre expérimental à optimiser puisqu'il conditionne pour une valeur de K_d donnée et une concentration initiale de M donnée, la valeur attendue de la concentration de M dans la solution à l'équilibre, et peut ainsi permettre d'optimiser la méthode analytique associée à la détermination de ces concentrations. L'utilisation d'un traceur radioactif permet par dilution isotopique de mesurer des concentrations en solution avec une limite de détection faible. Par exemple, ^{152}Eu (cf. Annexe 3.2.) est utilisé et la détermination de son activité en solution permet alors de calculer la concentration en solution de Eu total.

En toute rigueur, la rétention devrait être exprimée par le K_d lorsque les trois conditions suivantes sont réunies :

- ✚ une **adsorption réversible** ;
- ✚ un **équilibre thermodynamique atteint rapidement** ;
- ✚ et **une espèce présente en faible concentration** (pour être en dessous de la limite de solubilité et éviter la précipitation).

Ainsi, les résultats de rétention peuvent être exprimés par des valeurs de **R_d (rapport de distribution)** lorsque les essais menés ne permettent pas de satisfaire un de ces 3 critères. La valeur R_d se calcule à partir de la même équation (Équation II-12). C'est le cas des études de rétention impliquant des matériaux cimentaires où la cinétique peut être lente et l'équilibre thermodynamique n'est pas vérifié pour les temps de contact généralement investigués, soit < 30 jours. La distinction entre ces deux notations n'est pas unanime dans la littérature. Dès lors que les auteurs ne précisent pas les conditions d'acquisition de ces valeurs, la notation R_d sera privilégiée dans ce document.

Deschamps *et al.* (2006) ont présenté les principaux mécanismes physico-chimiques à l'interface solide/liquide responsables de la rétention des métaux dans les solides, illustrés en Figure II-20. Les interactions entre un atome (ou une molécule) et un solide, permettant de retenir des métaux lourds, sont :

- ✚ **L'adsorption** : phénomène de surface par lequel des atomes (ou molécules) se piègent à la surface d'un solide selon divers processus. Deux types d'adsorption se distinguent : la physisorption et la chimisorption. L'adsorption physique ou la **physisorption** est générée par l'attraction électrostatique d'une substance par une surface polarisée, afin de maintenir l'électroneutralité. Les énergies de liaisons de type force de Van der Waals sont relativement faibles donc réversibles. Plusieurs couches sont possibles. L'adsorption chimique ou la **chimisorption** correspond à l'apparition de liaisons ioniques ou covalentes entre une molécule et la surface du solide soit des liaisons plus fortes entraînant une adsorption quasiment irréversible et uniquement des mono-couches. La notion de **complexation de surface** est utilisée lorsqu'un ion métallique réagit avec un groupement anionique qui fonctionne comme un ligand inorganique (comme OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}). Réciproquement, la **désorption** caractérise la transformation inverse pendant laquelle les atomes adsorbés sont libérés du solide vers la solution ;
- ✚ **La précipitation** : c'est le passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide quand la constante de solubilité K_s est dépassée (cf. §II.1.4) ;
- ✚ **La substitution** dans le réseau cristallin : un atome peut se substituer à un autre de charge et de taille similaire dans un réseau cristallin ;
- ✚ **L'inclusion** : il s'agit d'impuretés piégées mécaniquement dans des pores fermés (cf. §II.1.6) lors de la croissance des minéraux.

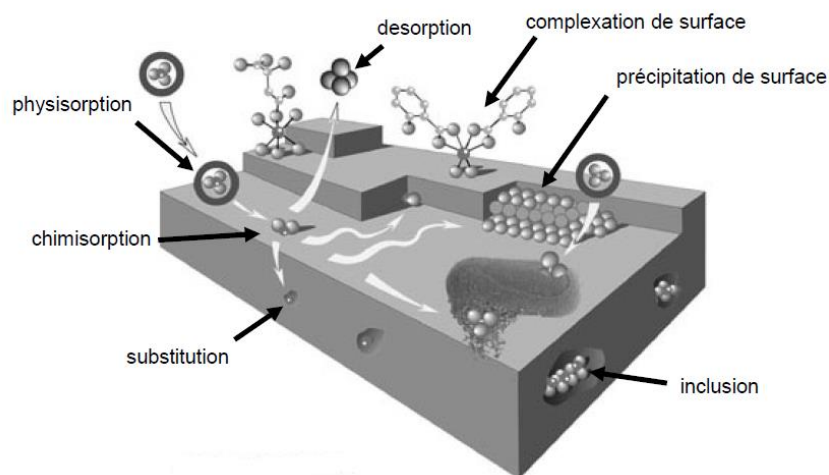


Figure II-20. Principales interactions entre une espèce et un solide à l'interface solide/liquide, figure adaptée de Manceau et al. (2002).

II.4.2.2 Rétention de Am/Eu(III) en milieu cimentaire

Ochs *et al.* (2016) ont regroupé l'ensemble des valeurs de R_d disponibles dans la littérature (de 1998 à 2006) et les mécanismes de rétention associés mis en jeu pour Am et Eu en milieu cimentaire sur la Figure II-21. Elle représente les valeurs de R_d obtenues en fonction du pH, donc de l'état de dégradation du matériau cimentaire (*cf.* §II.2.2). Les séries de données entourées en orange sur la Figure II-21 permettent de distinguer les études réalisées en présence de Eu. Les valeurs de R_d de Am et Eu sont comprises entre 10^2 et 10^7 L kg⁻¹; ces valeurs sont comprises dans la même gamme que les autres RNs (U(VI), Pu(IV), Np(IV,V), Th(IV)). Bien que Eu(III) soit un analogue chimique reconnu de Am(III), sa rétention semble plus élevée que celle de Am(III) dans les PCH.

D'un point de vue pratique, les valeurs R_d pour Eu(III) peuvent être surestimées, car il est rarement mentionné dans ces études la prise en compte ou non dans le calcul du K_d (ou R_d) de la rétention sur les parois des tubes utilisés lors des expériences de rétention (Holgersson, 2012).

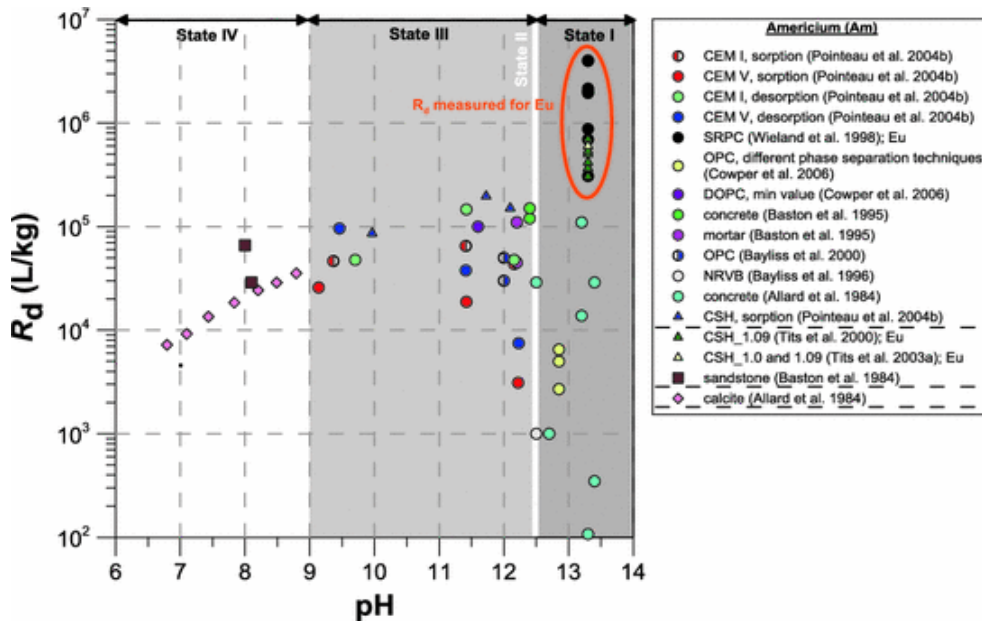


Figure II-21. Rapport de distribution (R_d) de Am et Eu en fonction du pH dans les systèmes cimentaires (Ochs *et al.*, 2016).

A pH > 12,5 (Etat I ou état frais), les valeurs de R_d obtenues par Allard *et al.* (1984) (Série « concrete », *cf.* Figure II-21) sont données à titre indicatif. Dans le cas des matériaux composites tels que le béton, le principe d'additivité devrait s'appliquer. En effet, ce principe consiste à calculer la valeur de R_d du matériau composite par la somme pondérée des valeurs de R_d des phases individuelles en tenant compte de leur proportion massique. Dans l'étude de Allard *et al.* (1984), il semble difficile de l'appliquer puisque les proportions massiques des phases individuelles ne sont pas indiquées.

Wieland *et al.* (1998) (Série « SRPC », *cf.* Figure II-21) et Tits *et al.* (2000; 2003) (séries « CSH », *cf.* Figure II-21) ont réalisé des études sur la rétention de Eu(III) sur des PCH et des CSH dans cette gamme de pH. Leurs travaux ont indiqué une forte rétention de Eu(III) ($[Eu] < 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$) sur les PCH. Les valeurs de R_d déterminées, pour un rapport m/V de 10^{-4} - $10^{-5} \text{ kg L}^{-1}$, sont importantes ($R_d > 10^5 \text{ L kg}^{-1}$), obtenus à temps court (1 jour) et linéaires (pour une gamme de 10^{-12} à $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Eu initiale en solution). Ils ont observé que la valeur de R_d tend à diminuer lorsque le rapport m/V augmente ($R_d \sim 10^6$ et 10^5 L kg^{-1} pour m/V à 10^{-5} et $10^{-4} \text{ kg L}^{-1}$, respectivement). Cette tendance est comparable à celle observée dans les études menées par

Tits *et al.* (2005) sur la rétention de Eu(III) à 10^{-9} mol L⁻¹ et Am(III) à 10^{-11} mol L⁻¹ dans une solution à pH 13,3 en présence de calcite. Les R_d sont de $2 \cdot 10^5$ et $8 \cdot 10^4$ L kg⁻¹ pour un rapport de m/V $4 \cdot 10^{-4}$ et $4 \cdot 10^{-3}$ kg L⁻¹ respectivement et un R_d de $8 \cdot 10^5$ L kg⁻¹ pour un rapport m/V de $7 \cdot 10^{-5}$ kg L⁻¹ pour Am. Dans ces études, la mise en suspension de la poudre peut être remise en question, car la quantité de poudre introduite est extrêmement faible pour obtenir les rapports m/V étudiés, soit entre 2 et 0,2 mg dans 20 mL de solution. De plus, la rétention de Eu(III) sur les parois des tubes utilisés lors des expériences ne semble pas clairement avoir été prise en compte dans le calcul du R_d .

Young *et al.* (2013) ont également réalisé une étude sur des PCH (CEM I avec cendres volantes ou CEM I avec laitiers de haut fourneau), de rapport E/C = 0,36 ($[Eu]_{initiale} = 10^{-9}$ mol L⁻¹ avec 150 kBq L⁻¹ ¹⁵²Eu ; m/V = 0,025 kg L⁻¹ ; 28 jours de contact ; pH 12,5). La rétention de Eu(III) est complète et irréversible pour ces deux PCH.

Cowper *et al.* (2006) (série « OPC », cf. Figure II-21) ont montré que les valeurs de R_d de Am(III) sont plus faibles à l'état frais d'une PCH de CEM I par rapport celles obtenues à l'état dégradé où la proportion massique en CSH est plus importante, suggérant les CSH comme phase principale responsable de la rétention de Am(III).

Schlegel *et al.* (2004) ont proposé un modèle structural de l'environnement cristallographique de Eu(III) adsorbé. Ils ont montré les phénomènes de rétention de Eu(III) sur les CSH où Eu(III) peut être situé soit dans la structure solide par substitution à un Ca (indiqué par « solid solution ») soit à la surface des CSH par substitution des Ca ou adsorption en formant un complexe avec les sites silanols.

Les différents mécanismes de rétention de Eu(III) sur les CSH ont été résumés par :

- ✚ substitution de Eu(III) par Ca(II) ($r = 0,99 \text{ \AA}$) en surface, mais aussi après diffusion en couche interfoliaire * ;
- ✚ adsorption chimique ou complexation sur les sites silanols $>\text{SiOH}$, en surface uniquement.

Schlegel *et al.* (2004) ont noté que la formation de $\text{Eu(OH)}_{3(s)}$ en surface du CSH est exclue, car sa solubilité est supérieure à la concentration de Eu(III) en solution. Ils ont déterminé une solubilité de Eu(III) $< 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ (pH 10-12, 22°C) ; soit la concentration de Eu(III) en solution, en tenant compte des différents mécanismes de rétention (et notamment la rétention en interfoliaire). Dans ce cas, l'ensemble constitué des feuillets de silicate et du Ca (ou Eu) à l'interfoliaire du CSH est considéré comme une phase dans lequel Eu(III) est dissous.

II.4.2.3 Rétention de Am/Eu(III) en présence de matière organique en milieu cimentaire

Ce paragraphe résume plus particulièrement les principales tendances proposées dans la littérature concernant la rétention de Am/Eu(III) en présence de divers composés organiques en milieu cimentaire. Certains auteurs traitent aussi de la rétention de molécules organiques marquées au ^{14}C en milieu cimentaire.

Wieland *et al.* (2016), par exemple, ont étudié l'adsorption de composés organiques de faibles poids moléculaires (méthanol CH_3OH , éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, formaldéhyde CH_2O , acétaldéhyde CH_3CHO , acide formique HCOOH et acide acétique CH_3COOH) par une PCH de SRPC (Sulphate Resisting ordinary Portland Cement), soit un CEM I à haute teneur en silice. En règle générale, ces études ont montré une adsorption faible ($R_d < 1 \text{ L kg}^{-1}$) et des écarts selon le type de molécules étudiées.

* La **couche interfoliaire** est une succession de feuillets (association d'octaèdres calciques et de tétraèdre de silice) constituant les CSH à l'échelle moléculaire

La rétention de Am(III) et Eu(III) en présence de composés organiques (de petite taille ou de produits de dégradation) a été étudiée par Ait-Mouheb *et al.* (2021), Buresova *et al.* (2022), Diesen *et al.* (2017), Karimzadeh *et al.* (2020), Telchadder *et al.* (2012) et Tits *et al.* (2005). Ils ont observé l'influence du type de molécule, de la concentration de matière organique, de la valeur du pH et du rapport m/V, dans les conditions explicitées dans le Tableau II-3. Diesen *et al.* (2017) n'ont montré aucune tendance significative quel que soit le rapport m/V étudié, les différences observées sont faibles et sont peut-être comprises dans les incertitudes de mesure. Les études de Karimzadeh *et al.* (2020), Telchadder *et al.* (2012) et Tits *et al.* (2005) ont montré une réduction de la rétention de Eu(III) en présence d'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA) et ISA, respectivement. Karimzadeh *et al.* (2020) ont fait varier le pH en solution. Aux pH les plus basiques, ils ont observé que plus la concentration de DTPA est importante, plus le pourcentage de Eu(III) retenu en solution est faible : le DTPA réduit donc la rétention de Eu(III), et un complexe Eu(III)-ligand se forme en solution à des pH basiques. Sur une semaine de contact, Ait-Mouheb *et al.* (2021) ont observé également une diminution de R_d de Am(III) et Eu(III) pour des concentrations d'acide phtalique supérieures à 10^{-4} mol L⁻¹, attribuée à la complexation de Am(III) et Eu(III) par l'acide phtalique. Buresova *et al.* (2022) ont réalisé des cinétiques de rétention et montrent que la rétention de Eu(III) sur ces matériaux cimentaires est très rapide en atteignant un équilibre au bout de 24 h. Les R_d déterminés à l'équilibre sont affectés par le type et la concentration des composés organiques présents.

Tableau II-3. Conditions expérimentales utilisées lors des essais de rétention par les différents auteurs.

Auteurs	[EU] _{initiale} (mol L ⁻¹)	Solution	Solide	m/V (kg L ⁻¹)	Composés organiques	[COT] (mol L ⁻¹)
(Diesen <i>et al.</i> , 2017)	3 à 4.10 ⁻⁴	Solution synthétique de Ca(OH) ₂ (pH 12,5)	PCH CEM I	0 à 3.10 ⁻³	PDH cellulose	5.10 ⁻²
(Telchadder <i>et al.</i> , 2012)	8.10 ⁻¹⁰	-	Remblai NRVB	5.10 ⁻³ à 3.10 ⁻²	EDTA	10 ⁻³ à 10 ⁻¹
(Karimzadeh <i>et al.</i> , 2020)	10 ⁻⁶	Solution HClO ₄ et NaOH (pH variable)	Quartz	10 ⁻²	DTPA	[DTPA]/[Eu] de 0,5 à 30
(Tits <i>et al.</i> , 2005)	10 ⁻⁹ Eu 10 ⁻¹¹ Am	solution porale synthétique (pH 13,3)	Calcite	4.10 ⁻⁴ à 4.10 ⁻³ Eu 7.10 ⁻⁵ Am	ISA	0 à 10 ⁻²
(Ait-Mouheb <i>et al.</i> , 2021)	5.10 ⁻¹⁰ à 6.10 ⁻¹¹ Eu 2.10 ⁻⁹ à 2.10 ⁻¹⁰ Am	pH 12,2	PCH CEM V CSH Ca/Si 1.6	5.10 ⁻⁴	Ac. phtalique	0 à 10 ⁻¹
(Buresova <i>et al.</i> , 2022)	3.10 ⁻⁹	solution Ca(OH) ₂ ou solution saturée de CSH	PCH CEM I PCH CEM V CSH Ca/Si 1	10 ⁻³ à 10 ⁻²	Ac. Adipique, Ac. Phtalique, EDTA	-

II.4.2.4 Rétention de Am/Eu(III) en présence de superplastifiant en milieu cimentaire

Glaus *et al.* (2003) ont proposé une procédure de criblage pour l'évaluation de l'effet des SPs sur la rétention de RN par une PCH. Les auteurs ont conclu que les effets fortement néfastes sur la rétention

des RNs testés sont observés que dans des cas isolés et dans des conditions extrêmes, c'est-à-dire en présence de fortes concentrations de SP (0,2 à 0,02%_{vol.}) et pour des faibles rapports m/V. Dans des conditions plus réalistes de stockage (faible concentration de SP en solution et rapport m/V élevé), la rétention de Eu n'est pas affectée par la présence du SP qui semble avoir une forte affinité avec la pâte de ciment.

Young *et al.* (2013) ont observé l'effet d'un SP de type PCE (ADVA Cast 5551) sur la rétention de Eu en contact avec une PCH broyée. Les PCH ont été préparées avec du CEM I, contenant des cendres volantes ou du laitier de haut fourneau (rapport E/C = 0,36), adjuvantées ou non en SP. Après 28 jours de cure (> 90% en humidité relative), les matériaux ont été broyés et mis en suspension (m/V = 0,025 kg L⁻¹) dans une solution contenant soit uniquement Eu à 10⁻⁹ mol L⁻¹ (¹⁵²Eu à 150 kBq L⁻¹) dans le cas d'une PCH adjuvantée en SP (0,5%_{m.} du PCH), soit Eu avec du SP (0 à 1%_{m.} en solution) dans le cas d'une PCH non adjuvantée en SP. Le but était d'étudier la rétention de Eu(III) en présence de PCE, qu'il soit en solution ou dans la phase solide. Ils ont montré que lorsque le PCE est intégré directement dans la PCH, Eu est retenu à plus de 98% et le PCE n'affecte pas cette rétention. Dans ce cas, les interactions entre le PCE et la PCH pendant les premiers stades d'hydratation semblent conduire à l'incorporation du polymère dans les phases hydratées, le rendant ainsi indisponible pour interagir avec Eu(III). Par contre, les auteurs ont observé que la rétention de Eu diminue lorsque la concentration de PCE est ajoutée en solution. La Figure II-22 représente le pourcentage de rétention et de désorption de Eu sur une PCH de type CEM I, contenant soit des cendres volantes, noté PFA:OPC (a) soit du laitier de haut fourneau, noté BSF:OPC (b) en fonction du pourcentage de PCE (ADVA Cast 551) en solution. Sans ajout de PCE en solution, la rétention de Eu est totale et irréversible pour les deux formulations de PCH. Après ajout de PCE en solution, la rétention de Eu est fortement réduite par rapport à un R_d de référence autour 10⁶ L kg⁻¹ (cf. §II.4.2.2). Seulement 0,2%_{m.} de PCE en solution est suffisant pour réduire la rétention de Eu dans les deux formulations de PCH. Le pourcentage de Eu retenu se stabilise autour de 40% pour le ciment CEM I contenant des cendres volantes, soit un R_d de 27 L kg⁻¹. Il atteint 20% avec 1%_{m.} de PCE en solution en présence de CEM I

contenant du laitier haut fourneau, soit un R_d de 10 L kg^{-1} . Les auteurs ont suggéré que la formation du complexe mixte avec le PCE, sous forme $\text{Eu}(\text{OH})_n\text{L}$ entraîne une augmentation de la solubilité de Eu. Par contre, les résultats de désorption sont différents pour les deux types de PCH. Dans le cas de la PCH contenant du laitier haut fourneau, la rétention est quasiment réversible, puisqu'environ 100% de $\text{Eu}(\text{III})$ est désorbé.

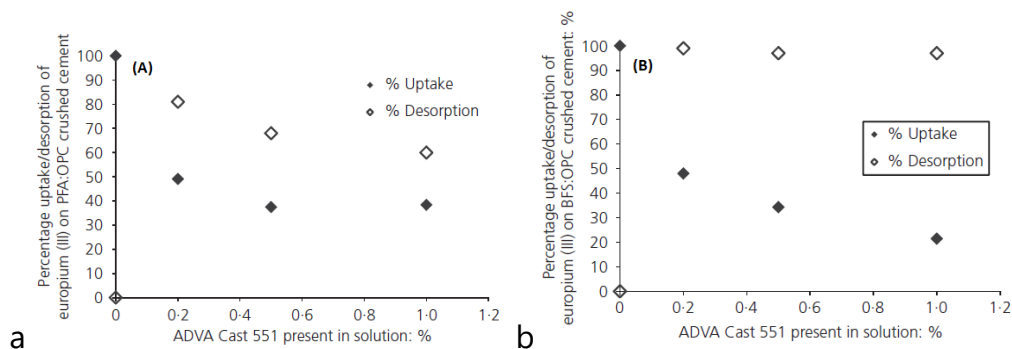


Figure II-22 : Pourcentage de rétention (symbole ◆) et de désorption (symboles ◇) de Eu provenant d'une PCH de type CEM I, contenant soit des cendres volantes, noté PFA:OPC (a) soit du laitier de haut fourneau, noté BSF:OPC (b) en fonction du pourcentage de PCE (ADVA Cast 551) en solution (Young *et al.*, 2013).

L'effet des différents ciments a également été abordé dans l'étude de rétention très complète réalisée par Wieland *et al.* (2014). Ils ont travaillé sur deux types de SP (le MasterGlenium 51, un PCE, et le Rheobuild 1000, un PNS), pour 3 ciments différents (un CEM I, un mélange CEM III/nanosilice et un mélange CEM I/fumées de silice/accélérateur de prise) et quatre temps de cure du matériau (1 h, 28, 360 et 1310 jours). Plusieurs cations dont Eu ont été étudiés. Aucun effet mesurable sur la rétention de Eu n'a été observé quelle que soit la PCH ; la matière organique (additifs ou produits de dégradation) ne modifie pas la rétention de Eu et les phases hydratées observées par diffraction des rayons X (DRX) et analyse thermogravimétrique (ATG) sont inchangées.

II.4.3 Transfert des radionucléides d'intérêt en milieu cimentaire

A l'heure actuelle, aucune étude n'a traité de la diffusion de Am/Eu en

milieu cimentaire adjuvanté et en fonction de l'irradiation. Ce paragraphe s'oriente donc vers deux traceurs de référence *i.e.* sans interaction forte avec la matrice (eau tritiée, HTO et les ions chlorure) et les molécules organiques marquées au ^{14}C .

II.4.3.1 Quelques notions de diffusion

La **diffusion** correspond à un mécanisme de transport à l'échelle moléculaire sous gradient de concentration (Crank, 1975).

La **diffusion moléculaire** désigne le processus de transport d'un constituant dans un milieu donné sous l'effet de son agitation aléatoire à l'échelle moléculaire. S'il existe une différence de concentration entre deux points du milieu, ce phénomène engendre un transport global du constituant considéré, orienté de la zone la plus concentrée vers la zone la moins concentrée jusqu'à ce qu'il y ait équilibre des concentrations (*cf.* Figure II-23). Les transports par diffusion moléculaire peuvent alors intervenir sous deux formes : en phase liquide ou en phase gazeuse.

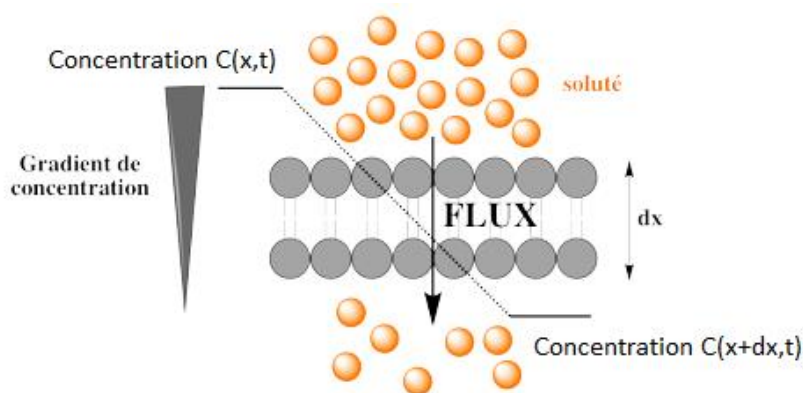


Figure II-23. Le phénomène de diffusion moléculaire (Jaspard, 2012).

Il existe également la **diffusion ionique**, qui a lieu dans les matériaux poreux tels que les bétons puisque la solution interstitielle est fortement concentrée en espèces ioniques : c'est un électrolyte. Les ions étant eux-mêmes électriquement chargés, leur mouvement dans la solution interstitielle n'est pas seulement gouverné par le gradient de concentration, mais aussi par le gradient de potentiel local dû aux autres ions et connu sous le nom de potentiel de membrane.

La **cinétique de pénétration** d'une espèce par diffusion est décrite par la première et la deuxième loi de Fick qui décrivent la diffusion de la matière dans un milieu binaire. L'application de la première loi de Fick nécessite deux hypothèses : la solution est idéale (infiniment diluée) et les espèces chimiques sont considérées comme des particules électriquement neutres. La deuxième loi de Fick est une loi de conservation qui fait intervenir les notions d'espace et de temps.

$$\text{Flux (1}^{\text{ère}} \text{ loi de Fick) : } \varphi = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Équation II-13}$$

Relation de proportionnalité (2^{ème} loi de Fick) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Équation II-14}$$

avec :

φ , le flux de matière (mol s^{-1}) ;

D , le coefficient de diffusion ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) ;

C , la concentration de l'espèce ionique en solution (mol m^{-3}) ;

x , la longueur de diffusion (m) ;

t , le temps de diffusion (s).

En solution aqueuse, la première loi de Fick s'applique à un système binaire isotherme et isobare, soumis à un gradient de concentration sans aucun mouvement de convection. Dans le cas d'un transport unidirectionnel, le **flux de matière** φ s'écrit alors :

$$\varphi = -D_0 \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Équation II-15}$$

avec D_0 , le coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce ionique diffusante ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$).

Les valeurs du **coefficient de diffusion moléculaire D_0** , dans l'eau libre, peuvent être déduites de la formule de Nernst, qui traduit les relations entre la diffusion et les mécanismes de conductivité électrique, et varie avec la température selon la loi de Stokes-

Einstein :

$$D_0 = \frac{RT \lambda_i}{|z|F^2} = \frac{RT}{6\pi N\eta r} \quad \text{Équation II-16}$$

avec :

R, la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ;

T, la température absolue (K) ;

λ_i , la conductivité équivalente limite de la solution ($\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$) ;

z, la valence de l'espèce ionique diffusante (-) ;

F, la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}) ;

N, le nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) ;

η , la viscosité dynamique de la solution ($\text{kg m}^{-1} \text{ s}$) ;

r, le rayon hydraté de l'ion (m).

Les coefficients de diffusion moléculaire des espèces d'intérêt pour cette thèse sont donnés, à 25°C dans H_2O , dans le Tableau II-4. Plus la masse atomique de l'élément est importante, plus la diffusion sera lente.

Tableau II-4. D_0 de différentes espèces à 25°C dans H_2O (Horvath, 1985; Mills & Lobo, 1989; Richet, 1992; Tyrrell & Harris, 1984).

Espèce	D_0 ($10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)
HTO	2,24
HDO	2,27
Eu	0,602

En milieu poreux, la diffusion des espèces en phase aqueuse est rendue plus ou moins accessible selon la porosité accessible à la

diffusion ω , la constrictivité δ et la tortuosité τ (cf. Figure II-24). Dans ce cas, la notion de **coefficient de diffusion effectif D_e** sera utilisée et s'exprime le plus couramment par :

$$D_e = D_0 \omega \frac{\delta}{\tau^2} \quad \text{Équation II-17}$$

La porosité accessible à la diffusion ω comme d'autres porosités régulièrement définies dans la littérature (cf. Figure II-6 du §II.1.6), se distinguent de la porosité totale de la roche ω_t .

La tortuosité et la constrictivité sont quant à elles des facteurs purement géométriques qui corrigent la diffusion dans l'eau libre respectivement lors d'un allongement du chemin diffusionnel et d'une variation de la section du pore.

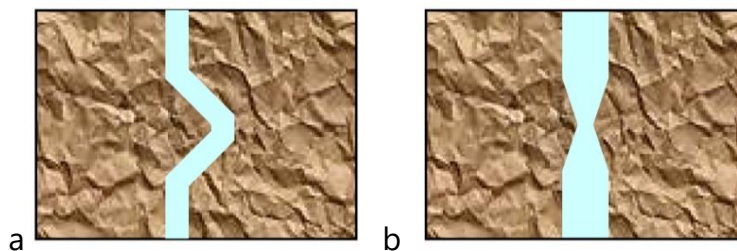


Figure II-24 : Schémas conceptuels de la tortuosité (a) et la constrictivité (b) – en marron est représenté le solide et en bleu la solution porale (Bazer-Bachi, 2005).

En milieu poreux, un **bilan différentiel** sur ce volume entre les temps t et $t+\Delta t$ permet, en considérant un coefficient de diffusion effectif constant, d'obtenir l'équation suivante nommée seconde loi de Fick.

$$\omega \frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Équation II-18}$$

Dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle **avec réaction chimique de l'espèce sur le milieu poreux**, l'interaction d'une fraction de la masse diffusante avec le solide est prise en compte en utilisant un **coefficient de distribution K_d** ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$) tel que, pour un milieu poreux de masse volumique sèche ρ_s (kg m^{-3}) :

$$\omega \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_s K_d \frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Équation II-19}$$

Dans ce cas, le **coefficient de diffusion apparent** D_a , avec α , le facteur de capacité, sont définis par :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Équation II-20}$$

$$D_a = \frac{D_e}{\omega + \rho_s K_d} = \frac{D_e}{\alpha} \quad \text{Équation II-21}$$

Shackelford & Moore (2013) ont réalisé une étude bibliographique pour montrer la complexité des données obtenues dans la littérature. Les auteurs ont identifié différents coefficients de diffusion avec des notations inhomogènes selon les auteurs dont, entre autres, les coefficients de diffusion effectif, D_e , ou apparent D_a , pour régir la diffusion macroscopique à travers des milieux poreux. En milieu poreux, les lois de Fick prennent en compte l'existence des particules solides qui conduisent à des voies de diffusion plus tortueuses que celles qui existent en l'absence de milieu poreux. Les ordres de grandeur du coefficient de diffusion effectif, D_e , varient alors selon l'élément chimique et son éventuel interaction avec la phase solide. En cas, d'adsorption, le **facteur retard**, R , augmente et impacte ainsi selon l'Équation II-22, la valeur du D_e . La porosité totale, ω_t , prend en compte la porosité accessible à la diffusion, ω , et les pores non connectés.

$$D_e = \alpha D_a = \omega_t R D_a \quad \text{Équation II-22}$$

Cette tortuosité accrue réduit le gradient de concentration macroscopique en augmentant la distance sur laquelle la différence de concentration est appliquée. Par conséquent, elle réduit le flux massique diffusif par rapport à ce qui existerait en l'absence du milieu poreux. Le flux se voit également diminué, car les espèces chimiques ne peuvent pas migrer à travers le solide puisque la section à travers laquelle le flux se produit par rapport à la surface totale est réduite. Les espèces chimiques peuvent même interagir avec ce solide en affectant

directement la masse d'espèces diffusantes en solution aqueuse par adsorption. Shackelford & Moore (2013) ont mis en évidence la difficulté de comparer les études entre elles puisque certains facteurs affectent le coefficient de diffusion des RNs dans les barrières de confinement. Ils ont noté 3 points : i) la géochimie du système avec les conditions redox, la température et la durée du test sur la diffusion ; ii) les effets de diffusion en surface et/ou intercouche entraînant une diffusion des cations, et une diminution de la diffusion des anions, relative à la diffusion de traceurs neutres tels que HTO et HDO (cas des argiles à haute capacité d'échange cationique, compactées à des masses volumiques sèches) ; et iii) le comportement de membrane semi-perméable résultant de l'exclusion d'anions (cas de la bentonite).

Dans les cas où plusieurs espèces d'un RN donné et/ou différents RNs existent, une modélisation multi-espèces est indispensable pour interpréter les essais. Dans le cas du transfert des ions dans un milieu poreux, deux autres approches peuvent être citées pour décrire le transport en condition saturée : une approche « multi-espèces » prenant en compte les interactions électriques entre les espèces ioniques principales présentes dans la solution interstitielle et une approche « géochimique » prenant en compte les réactions entre les espèces ioniques avec les phases minérales existantes dans le milieu (code PHREEQC pour modéliser le phénomène de lixiviation des PCH).

II.4.3.2 Les paramètres influençant la diffusion dans le corps poreux des matériaux cimentaires

Le **corps poreux** se compose de la matrice solide et de son complément géométrique, l'espace poreux. Ce dernier peut être occupé par un ou des fluides. Les fluides qui habitent l'espace poreux peuvent être liquides ou gazeux. La **saturation** correspond à l'état du corps poreux dont les vides interstitiels sont complètement remplis d'eau (Daïan, 2013). Il est mesuré par le degré de saturation (cf. Équation II-8 du §II.1.6).

Le degré de saturation influence les propriétés de transport du matériau. Poyet (2021) a indiqué que lorsque toute la porosité est remplie d'eau, le transport d'eau dans les matériaux cimentaires saturés est relativement simple. Le transport peut être décrit par la loi

de Darcy, où le débit d'eau liquide est proportionnel au différentiel de pression totale appliquée. Par contre, en conditions insaturées, un mélange d'air sec et de vapeur d'eau apparaît dans la porosité et l'eau peut alors être transportée de trois différentes manières au sein du réseau poreux :

- les gradients de pression totale dans la phase liquide induisant le transport d'eau par perméation* de l'eau liquide ;
- les gradients de pression totale dans la phase gazeuse induisant le transport par perméation de la phase gazeuse (incluant la vapeur d'eau) ;
- les gradients de pression partielle (*i.e.* concentrations) de la vapeur d'eau dans la phase gazeuse induisant le transport par diffusion gazeuse.

L'état hydrique conditionne les paramètres et la cinétique de transfert comme la perméabilité, ce qui a une grande influence sur la pénétration d'agents agressifs gazeux donc sur la durabilité des matériaux cimentaires (Villain *et al.*, 2011). Il a également une forte influence sur la carbonatation et Verbeck (1958) ont montré qu'un matériau cimentaire saturé en eau se carbonate très peu, car la diffusion du CO₂ est empêchée. Savoye *et al.* (2010) et Vichot & Ollivier (2008) ont montré que la diffusion des ions dans les échantillons non saturés est plus lente que dans les échantillons complètement saturés. Les ions sont contraints de diffuser d'abord dans les plus gros pores affectés par la désaturation et qui jouent un rôle sur la connectivité du milieu poreux. Les processus complexes qui régissent les propriétés de transport dans les matériaux cimentaires insaturés ont fait l'objet d'une revue bibliographique (Zhang & Zhang, 2014). Les auteurs ont noté que la diffusivité ionique et la perméabilité au gaz dépendent de la teneur en eau des matériaux cimentaires testés. Chacun possède un niveau critique de saturation en dessous duquel il n'y a pas de chemin de pore connecté pour le transport d'ions ou de gaz.

* La **perméation** est le processus par lequel un matériau se laisse traverser par un fluide sous un gradient de pression (Vichot & Ollivier, 2008)

Le transport de matière à travers le réseau poreux des matériaux cimentaires dépend donc :

- ✚ du **rapport eau/ciment** : le coefficient de diffusion effectif augmente avec le rapport eau/ciment quelle que soit la nature du liant. Les espèces ioniques ne peuvent diffuser dans le béton que par le liquide interstitiel contenu dans les pores alors que le dioxyde de carbone diffuse beaucoup plus vite en phase gazeuse que dissous dans l'eau.
- ✚ de la **nature du liant** : le coefficient de diffusion effectif est plus élevé dans un CEM I que dans une CEM V. Les pâtes pures à base de CEM V sont moins perméables (pores plus fins, mais porosité plus élevée) (Richet *et al.*, 2004).
- ✚ De la **teneur en granulats** : la présence de granulats provoque une diminution de la fraction de pâte donc de phase poreuse (effet de dilution), augmente la tortuosité du réseau et diminue la porosité par rapport à la pâte de ciment (pour un même rapport eau/ciment) ce qui implique une augmentation du volume occupé par la zone de transition interfaciale (*cf.* Figure II-25), plus poreuse que la phase cimentaire.
- ✚ De la **distribution granulométrique** : plus la taille des granulats est grande, plus le coefficient de diffusion effectif diminue avec la fraction de sable (*cf.* Figure II-25).

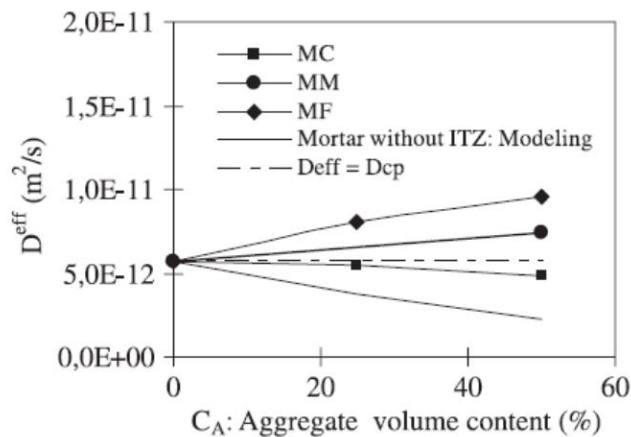


Figure II-25. Influence de la granulométrie sur le coefficient de diffusion effectif des mortiers (1 mois ; E/C = 0,45) - MC désigne le mortier fabriqué avec du sable grossier (2/4 mm), MM avec du sable moyen (0,315 / 2 mm) et MF avec du sable fin 0,315 / 1 mm) (Caré, 2003).

II.4.3.3 Quelques données de diffusion des ions chlorure et HTO dans les matériaux cimentaires

Dans les argilites du COx, le traceur anionique $^{36}\text{Cl}^-$ est considéré comme le traceur de référence non réactif pour tous les anions (Descostes *et al.*, 2008). En milieu cimentaire le Cl^- est faiblement retenu par la matrice (Elfmarkova *et al.*, 2015), mais cet anion de chimie très simple est d'intérêt pour les études de durabilité. En effet, la piqûration des armatures métalliques par interaction avec les ions Cl^- est un phénomène qui est largement étudié dans le domaine de la corrosion (Frankel, 1998). Les résultats des essais de diffusion reportés dans la littérature pour Cl^- à travers des PCH de type CEM I en fonction du rapport E/C ont montré une corrélation entre l'augmentation de la valeur du D_e et celle du ratio E/C (Jakob *et al.*, 1999; Johnston & Wilmot, 1992; Page *et al.*, 1981; Richet, 1992; Sarott *et al.*, 1992).

L'eau tritiée (HTO) est utilisée comme traceur de référence de la porosité accessible à la diffusion de l'eau. La Figure II-26 reporte les données pour des essais de diffusion HTO, pour des ciments CEM I et CEM V. En extrapolant les tendances de cette figure, des coefficients de diffusion du Cl^- inférieur d'un facteur environ 10 pourraient donc être attendus pour les PCH CEM V.

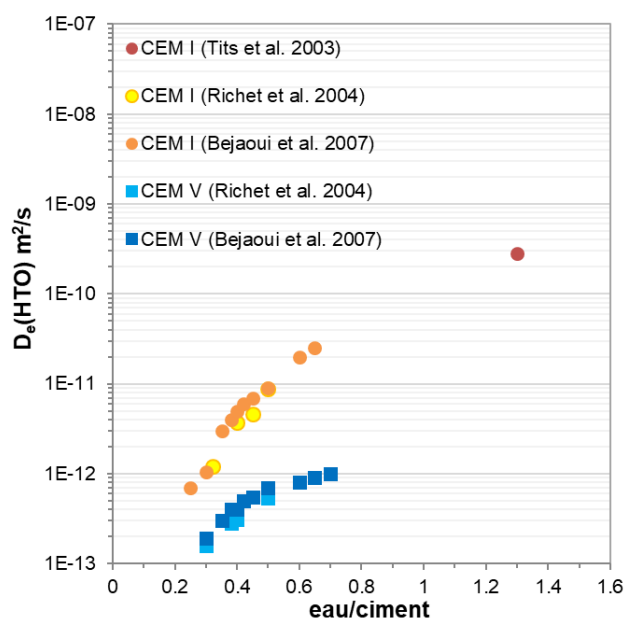


Figure II-26 : Comparaison des coefficients de diffusion de l'eau tritiée (HTO) en fonction du rapport E/C et de la nature du ciment (Bejaoui & Bary, 2007; Richet et al., 2004; Tits, Jakob, et al., 2003).

II.4.3.4 La diffusion de la matière organique marquée au ^{14}C dans les matériaux cimentaires

A l'heure actuelle, aucune étude de diffusion de Eu(III) n'a été réalisée en présence de matrice cimentaire adjuvantée de SP en prenant en compte les effets éventuels de la radiolyse. Seules quelques études ont été réalisées sur des molécules organiques marquées au ^{14}C à travers des PCH. Des petites molécules organiques s'apparentant à des produits de dégradation hydrosolubles ont été étudiées par Chida & Sugiyama (2008) et Wieland *et al.* (2016).

Chida & Sugiyama (2008) ont examiné la diffusion de l'acétate marqué au ^{14}C dans les pâtes de ciment durcies (CEM I avec 30% cendre volante) par des expériences de diffusion. Deux périodes se distinguent. Au début des expériences de diffusion, la valeur de D_e est estimée à environ $10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Après quelques mois, la valeur de D_e est plutôt de l'ordre de $10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Cela est probablement dû à la modification de la microstructure de PCH à la suite d'une réaction

pouzzolanique*. Ces résultats suggèrent que le type de barrière étudié joue correctement son rôle en limitant la migration des RNs.

Wieland *et al.* (2016) ont réalisé des essais de diffusion sur le formiate ou l'acétate marqué ^{14}C à travers une PCH (type CEM I avec haute teneur en silice préparée avec rapport E/C = 1,3 ; $\omega = 0,65 \pm 0,05$) afin de déterminer l'interaction de ces anions avec la matrice de ciment. Des tests préliminaires ont montré qu'il n'y a pas d'anion retenu sur les parois. Les valeurs de D_e obtenues sont de l'ordre de $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pour les deux molécules marquées. Les données obtenues pour le formiate marqué au ^{14}C sont beaucoup plus complexes : deux types de sites de rétention ont été observés. La majorité des sites des PCH ne retient que faiblement ces espèces (site de forte capacité et faible affinité) alors qu'une plus petite quantité (~ 1,8%) des sites en retient beaucoup plus (site de forte affinité et faible capacité). Cela suggère que le formiate, de plus petite taille que l'acétate, a accès à d'autres parties de l'espace des pores qui n'est pas disponible pour l'acétate.

II.5 BILAN

L'utilisation de matériaux cimentaires adjuvantés dans le contexte du stockage des déchets de type moyenne activité-vie longue nécessite de connaître leur comportement en situation de stockage géologique. En effet, ils subiront différentes altérations sous eau, sous air et sous radiolyse au cours du temps. L'adjuvantation de ces matériaux cimentaires comprend l'incorporation de SPs à hauteur maximale de 5%_m de la quantité de ciment. Ces macromolécules organiques sont utilisées afin de réduire la quantité d'eau à apporter au mélange eau/ciment et d'augmenter l'ouvrabilité du matériau préparé. Ces SPs subiront l'effet couplé de la radiolyse et de l'hydrolyse en milieu alcalin (pH > 12,5), tel qu'attendu dans la solution porale d'une matrice cimentaire. Ces conditions conduiraient au relâchement de PDHs potentiellement complexants de certains RNs. La compréhension du

* Les **pouzzolanes** sont des matériaux siliceux ou silico-alumineux, qui ne possèdent pas eux-mêmes de propriétés liantes, mais qui, sous forme finement divisée et en présence d'humidité, réagissent chimiquement avec l'hydroxyde de calcium à température ordinaire pour former des composés possédant des propriétés liantes (ASTM C125-07, n.d.). Exemple de **réaction pouzzolanique**: $\text{CaO} + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CSH}$

(des) mécanisme(s) de dégradation des SPs et du comportement des PDHs vis-à-vis des RNs restent de première importance pour définir l'acceptation de ces colis de déchets dans le stockage profond. En effet, les matériaux cimentaires font partie des barrières dont les fonctions principales sont de confiner la contamination et/ou de constituer une protection biologique pour une partie des rayonnements émis par les RNs présents dans ces déchets. L'orientation proposée pour cette étude est donc l'amélioration de la compréhension globale des interactions RN/PDH/matrice cimentaire sous irradiation. Après avoir défini la notion de matériau cimentaire adjuvanté, l'état de l'art a permis de synthétiser, dans trois grandes parties, les études de la littérature menées sur la dégradation des matériaux cimentaires, la dégradation des SPs par hydrolyse basique et/ou radiolyse et le transfert réactif de RN d'intérêt en milieu cimentaire adjuvanté.

Pendant la période de cure, le système ciment – eau évolue par dissolution/précipitation des phases cimentaires hydratées jusqu'à trouver un équilibre entre la PCH et son eau porale. Le SP n'influence pas, sur le long terme, les phases d'hydratation et la composition en éléments inorganiques de la solution porale du matériau cimentaire. Les principales phases cimentaires hydratées formées d'une PCH de CEM I, avec un ratio E/C de 0,45, sont principalement les CSH avec un rapport C/S proche de 1,5 à l'état frais du matériau (environ 60-70%), la portlandite (environ 20-10%) et l'ettringite (maximum 10%). La complexité de l'assemblage des phases cimentaires hydratées est mise en évidence ; elles dépendent du type de constituants incorporés (ciment simple ou composé), de la formulation (rapport E/C), mais aussi du temps d'hydratation. Par la suite, ce matériau cimentaire dédié au stockage des déchets radioactifs va subir des altérations. Premièrement, lors de l'hydratation du ciment, de l'entreposage à l'air et de la période de réversibilité du stockage, un phénomène de carbonatation de la matrice cimentaire peut avoir lieu, formant *in fine* de la calcite. Ensuite, sous rayonnement ionisant, le matériau cimentaire est susceptible de se modifier par un phénomène de gonflement des agrégats et une modification de l'organisation des chaînes de CSH. Ces effets sont prouvés à fortes doses d'irradiation (> 2 MGy), mais encore très peu connus et compris pour les plus faibles

doses. Puis, au contact d'une eau souterraine marneuse, le matériau cimentaire passe par 4 stades entraînant des évolutions physico-chimiques associées aux équilibres de solubilité et des modifications de pH de la solution interstitielle.

En ce qui concerne plus particulièrement **l'adjuvantation des matériaux cimentaires** par des SPs, cette bibliographie s'intéresse à deux familles : les éthers de polycarboxylate (PCE) et des polynaphtalènes sulfonates (PNS). Leur fixation sur le matériau cimentaire se révèle être significative et irréversible. Les effets de l'hydrolyse alcaline sur le PCE (Baston *et al.*, 2019; Felekoğlu & Sarikahya, 2008; García, 2018; Guérandel *et al.*, 2011; NDA, 2015; Palacios & Puertas, 2004) et le PNS (Palacios & Puertas, 2004; Yilmaz *et al.*, 1993), ont été plus étudiés que ceux de la radiolyse. Les études portant sur l'hydrolyse de ces SPs en solution ou ajoutés dans les matériaux cimentaires montrent des effets pour des pH au-delà de 13. Les études sur leur radiolyse, quant à elles, laissent entrevoir une dégradation complexe et différente selon la forme du matériau irradié (Baston *et al.*, 2019) ; les phénomènes observés sont différents après irradiation d'un SP sous forme solide, en solution ou ajouté dans le matériau cimentaire ; cela est dû à des conditions faisant varier fortement la quantité de SP, la teneur en eau, le pH et la teneur en oxygène. Cette dégradation est également très dépendante de la nature du SP et la dose appliquée. Sous forme solide, les études ne montrent aucune dégradation significative des SPs. En solution alcaline, il semble que le SP sous rayonnement subisse peu de dommage à de très faibles doses (< 10 kGy), que celui-ci dépolymérise aux doses intermédiaires (de 10 à 250 kGy) et voit sa structure réticulée aux doses plus importantes (> 250 kGy). Les chaînes latérales de polyéthylène glycol (PEG) des PCE semblent fragiles (Baston *et al.*, 2019; García, 2018) alors que la structure aromatique du PNS semble résistante (Lezane, 1994) vis-à-vis de la radiolyse. Les études portant sur les matrices cimentaires adjuvantées en SP restent manquantes. Bien que certaines études montrent une évolution du SP, aucun inventaire exhaustif des PDHs formés n'a été proposé (Baston *et al.*, 2019), ou n'a pu être atteint. Le débit de dose ne semble pas être le facteur le plus impactant dans les mécanismes mis en jeu. **Les données de dégradation sous radiolyse alcaline des SPs restent**

incomplètes surtout pour le PNS. L'étude présentée dans la suite de ce document devrait apporter des éléments de réponse aux questions suivantes :

- Quel est l'impact de la radiolyse sur la structure du PCE et du PNS en solution alcaline?
- Quel le taux dégradation des SPs en solution alcaline jusqu'à 250 kGy ?

La dernière partie permet d'aborder la **spéciation (complexation et solubilité)** des RNs d'intérêt (Am/Eu), leur rétention et leur diffusion en milieu cimentaire adjuvanté. En milieu cimentaire, les complexes formés sont très diversifiés et le pH a une grande influence sur le type de complexes formés. La présence de molécules organiques tend à augmenter la solubilité de Eu(III). Certaines études ont traité plus particulièrement de molécules organiques de type SP. Les auteurs montrent que, si le SP est introduit en solution, il va augmenter la solubilité de Am/Eu(III) même lorsque le SP est présent en très faible concentration. Cette observation est valable pour les deux familles de SP étudiées, les PCE et les PNS, et quel que soit l'élément étudié, Am ou Eu. Par contre il est mis en évidence que cette augmentation de la solubilité n'est pas observée lorsque des études de solubilité sont réalisées en présence d'eau mise en contact avec une PCH adjuvantée ou de l'eau interstitielle issue d'une PCH adjuvantée (Clacher *et al.*, 2013; Greenfield *et al.*, 1998; Kitamura *et al.*, 2013; Lezane, 1994). Ces observations tendent à montrer que la totalité du mélange de phases organiques que constitue une solution de SP commerciale n'est pas retrouvée en solution porale, et peut-être seulement les molécules de plus faibles masses molaires ou les additifs ; cette hypothèse reste à confirmer. Les effets obtenus par ajout de SP en solution ne semblent donc pas représentatifs de ceux observés en solution interstitielle. **Il est difficile de prédire la solubilité des RNs dans les eaux porales des matériaux cimentaires adjuvantés irradiés ou non à partir de ces travaux**, mais l'étude présentée dans la suite de ce document devrait apporter des éléments de réponse aux questions suivantes :

- Quelle est la solubilité de Eu en présence de SP et des PDHs formés après irradiation ?

- A quelle différence de solubilité s'attendre en solution alcaline additionnée de SP et en solution porale après dégradation sous radiolyse alcaline?

L'ensemble des études citées montre une **réten**tion importante, rapide et irréversible de Am/Eu par les matériaux cimentaires préférentiellement par les CSH quel que soit le rapport C/S, à des pH supérieurs à 12,5 (état frais) et pour des concentrations de Am ou Eu inférieures à 10^{-9} mol L⁻¹. En l'absence de molécules organiques, les valeurs de R_d de Eu sont comprises entre 10^5 et 10^7 L kg⁻¹ (Ochs *et al.*, 2016). Cette affinité est modifiée en présence de molécules organiques. Des études montrent que la présence de composés organiques divers tend à diminuer la rétention de Eu(III), suggérant que les complexes Eu-Orga formés ont moins d'affinité avec le matériau cimentaire que les espèces hydrolysées de Eu (Ait-Mouheb *et al.*, 2021; Buresova *et al.*, 2022; Diesen *et al.*, 2017; Karimzadeh *et al.*, 2020; Telchadder *et al.*, 2012; Tits *et al.*, 2005). Ce phénomène est observé lorsque de grandes quantités de composés organiques sont ajoutées dans le système. Cette quantité est également dépendante de la molécule. Certains paramètres vont également influencer sur cette rétention : la valeur de R_d croît quand le pH décroît (Karimzadeh *et al.*, 2020) ou quand le rapport m/V décroît (Tits *et al.*, 2005). L'ajout de molécules de type SP est également traité dans certaines études (Glaus *et al.*, 2003; Young *et al.*, 2013). Des effets sur la rétention des RNs en présence de SP sont observés en cas de fortes concentrations de SP et/ou de faibles rapports m/V. Dans des conditions de stockage plus réalistes, la rétention de Am/Eu(III) ne semble pas affectée par la présence de SP pour des concentrations faibles en SP et des rapports m/V élevés.

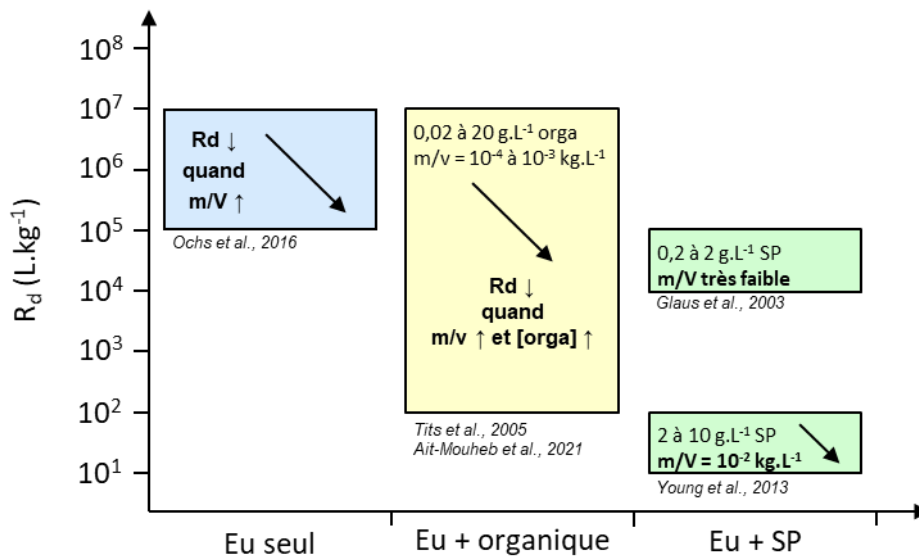


Figure II-27. Valeurs de R_d de Eu obtenues dans la littérature en présence ou non de composés organiques ou de SP - $[EU]_{initiale} < 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$.

Peu d'études ont traité du transfert des RNs d'intérêt en milieu cimentaire. Dans l'état actuel des connaissances, aucune étude n'a reporté les paramètres de diffusion de Am/Eu(III) en milieu cimentaire. Cela peut être expliqué par le retard à la diffusion liée à la forte affinité de ces RNs. Au regard de la littérature, la valeur de $K_d(\text{Eu})$ de 10^4 L kg^{-1} obtenue par (Glaus *et al.*, 2003) et la valeur de $D_e(\text{HTO})$ de $3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, pour une porosité de la matrice de 0,63, obtenue par (Tits, Jakob, et al., 2003), permettent de calculer une valeur majorée de $D_a(\text{Eu})$ à $10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. **Aucune étude de migration de Eu ne semble avoir été réalisée pour des matériaux cimentaires adjuvantés de SP dégradé ou non par radiolyse.** L'étude présentée dans la suite de document devrait apporter des éléments de réponse aux questions suivantes :

- La formulation (ciment, SP, E/C) et l'irradiation du matériau cimentaire (250 kGy) influencent-ils la diffusion de Eu ?
- Quels sont les paramètres de diffusion de Am/Eu à prendre en compte pour simuler leur migration dans les conditions de stockage ?

II.6 DEFINITION DU PROGRAMME D'ETUDE

Cette étude bibliographique a permis de préciser la démarche scientifique vis-à-vis du problème posé et en particulier de définir les conditions expérimentales : le choix du RN, les types de matériau cimentaire, les doses d'irradiation, les conditions de dégradation...

L'**europium(III)** a été retenu, car il a une chimie analogue à celle de Am(III), radionucléide présent dans les colis de déchets MA-VL. À ce jour, aucune étude de solubilité de Am/Eu(III) ne semble être publiée dans la littérature dans des solutions interstitielles issues des matériaux cimentaires adjuvantés irradiés ou en solution cimentaire irradiée contenant initialement du PCE ou PNS. Il en est de même pour les essais de transport réactif.

Les producteurs de déchets utilisant des matrices cimentaires variées, il était intéressant d'étudier l'impact des différents ciments sur l'affinité de Eu(III) pour les PCH correspondants. Trois ciments ont été choisis : un **CEM I** (ciment Portland de référence), un **CEM III/C** (ciment à base de laitier) et un **CEM V/A** (ciment composé contenant du laitier, mais aussi des cendres volantes). Les études ont été réalisées sur des mortiers et des coulis constitués de sable et/ou filler à l'échelle millimétrique. L'utilisation d'un sable/filler siliceux et non calcaire est préférée afin d'éviter d'ajouter des carbonates et la visualisation des complexes de Eu(III) associés par SLRT.

Les SPs de type **polynaphtalène sulfonate** (PNS) très peu étudiés et **éther de polycarboxylate** (PCE) de nouvelle génération ont été retenus pour compléter les informations de la littérature. Ils ont été étudiés sous leur forme commerciale (avec les additifs) afin d'apporter des réponses opérationnelles aux industriels quant à leur réactivité vis-à-vis de la dégradation sous hydrolyse et radiolyse et leur interaction avec Eu en milieu cimentaire.

Dans le contexte de cette étude axée sur le stockage des déchets radioactifs, il était primordial d'intégrer le couplage entre **l'hydrolyse alcaline et la radiolyse** à la dégradation des SP. A l'heure actuelle, l'identification des PDHs issus de la dégradation des SPs sous radiolyse/hydrolyse reste complexe. L'hydrolyse alcaline des SPs

commerciaux a été étudiée en solution à des pH supérieurs à 12,5 représentatifs d'un état sain du matériau. La radiolyse de ces solutions a été faite par irradiation gamma jusqu'à 250 kGy, à température ambiante et sous atmosphère inerte, pour un débit de dose de l'ordre de 1 kGy h⁻¹. Les doses appliquées aux échantillons permettent à terme de représenter une large gamme de temps à l'échelle du colis, allant de quelques mois à plusieurs dizaines d'années, selon le type de colis considéré. En parallèle et dans des conditions comparables, l'irradiation de matériaux cimentaires adjuvantés en SP commerciaux a été réalisée pour permettre l'étude du transfert réactif de Eu(III) par des essais de rétention en milieu dispersé et des essais de diffusion en système compact.

Les principaux objectifs de la thèse sont d'accéder à une meilleure compréhension :

- ✚ de la sensibilité des SPs à l'effet couplé de la radiolyse et de l'hydrolyse basique ;
- ✚ des interactions entre RN et ligands potentiellement complexant issus du SP et des produits de dégradation ;
- ✚ de l'impact de ces interactions sur le transport réactif des RNs en milieu cimentaire.

Ces travaux de thèse ont été menés dans **une démarche expérimentale dite « générique »**. Ainsi une sélection de 5 coulis à base de 3 ciments (CEM I, CEM III/C et CEM V/A), de 2 mortiers de CEM I, de 2 SPs commercialisés (un éther de polycarboxylate PCE, MasterGlenium 201 et un polynaphtalène sulfonate, PNS, SikaFluid) et de 5 doses d'irradiation (0, 25, 50, 100 et 250 kGy) ont été mis en œuvre. L'objectif était d'obtenir des données expérimentales de migration pour deux RNs modèles (¹⁵²Eu et HTO) pour ces systèmes d'étude, afin de fournir des éléments clés de réponses concernant l'effet de la radiolyse sur le transfert et la spéciation des RNs en milieu cimentaire adjuvanté.

L'irradiation des matériaux cimentaires adjuvantés et l'obtention de solution porale extraite par pressage en quantité suffisante, pour réaliser des essais de migration et de diffusion sont les deux

originalités principales de cette thèse. Cette démarche permet de s'approcher au mieux du contexte de stockage, et ainsi de combler les données manquantes de la littérature.

III. PRESENTATION DES SYSTEMES ETUDIES ET DES ESSAIS MIS EN ŒUVRE

Pour répondre aux différents objectifs, des essais expérimentaux ont été menés, après dégradation par hydrolyse basique avec ou sans radiolyse sur :

- ✚ des éprouvettes de matériaux cimentaires adjuvantés en SP ;
- ✚ des solutions porales extraites par pressage de ces mêmes matériaux cimentaires ;
- ✚ des solutions alcalines additionnées de SP mises en équilibre avec du matériau cimentaire.

Les **éprouvettes de matériaux cimentaires** adjuvantés en SP ont été découpées sous forme de disques ou de blocs et respectivement dédiées aux essais de migration (rétention et diffusion) et aux extractions de solution porale par pressage.

Les **solutions porales extraites** des éprouvettes ont servi à réaliser l'ensemble des essais de spéciation et de migration.

Les **solutions alcalines additionnées de SP** ont visé, quant à elles, à caractériser les PDHs issus de la radiolyse et de l'hydrolyse basique des molécules de SP. Les solutions ont été préparées en quantité suffisante pour réaliser des essais de spéciation et de migration en solution porale simulée.

Ce chapitre détaille les différentes matières premières utilisées (ciments, agrégats, eau et SPs) pour la fabrication des différents matériaux cimentaires utilisés dans cette étude. Il précise ensuite les éléments obtenus sur la caractérisation des deux solutions commerciales de SP étudiées. Il énonce ensuite les étapes de préparation (formulation, critère évaluation, fabrication, conditions de stockage) des systèmes étudiés. Les systèmes cimentaires à base de CEM I (mortier, coulis et solutions alcalines additionnées de SP), ceux à base de CEM III/A et CEM V/C (coulis) et les conditions de dégradation (hydrolyse basique avec ou sans radiolyse) sont détaillés. Les échantillons retenus pour la suite de l'étude sont récapitulés à la fin de ce chapitre.

III.1 MATIERES PREMIERES

III.1.1 Ciments, agrégats, eau et superplastifiants

Le Tableau III-1 présente les matières premières utilisées lors des gâchées de coulis et de mortiers préparées à partir des ciments CEM I, CEM III/C et CEM V/A. Une quantité de 100 kg de chaque ciment et 10 L de chaque SP a été approvisionnée. Les fiches produits sont données en Annexe 4 et Annexe 5, respectivement.

Dans l'ensemble des figures et tableaux de ce document, les informations ou résultats correspondants au **MG** et au **SK** seront écrits en **bleu** et en **rouge**, respectivement.

Tableau III-1. Matières premières utilisées pour la formulation des mortiers et des coulis.

Matière première	Descriptif	Abréviation
CEM I	CEM I 52,5 N - SR 5 CE PM-CP2 NF HTS (Lafarge-Holcim, usine de Le Teil)	C
CEM III/C	CEM III/C 32,5N-SR-PM (Calcia, usine de Rombas)	
CEM V/A	CEM V/A (S-V) 42,5 N CE PM-ES-CP1 NF (Calcia, usine de Rombas)	
Filler	Sibelco E600 - Ø = 0,05 mm	F
Sable	Mios - Ø = 0,1-1,2 mm	S
Eau	Eau ultrapure (Milli-Q Millipore)	E
SP n°1	MasterGlenium 201 famille des PCE (BASF)	MG
SP n°2	SikaFluid – famille des PNS (Sika)	SK

III.1.2 Caractérisation des solutions commerciales de superplastifiant

III.1.2.1 Analyse chimique élémentaire en solution

Les deux solutions commerciales de SP ont été analysées par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES) (cf. Protocole en Annexe 6.4) afin de doser simultanément les éléments majoritaires présents en solution. Les concentrations, en mmol L^{-1} , des éléments dosés sont données en Figure III-1.

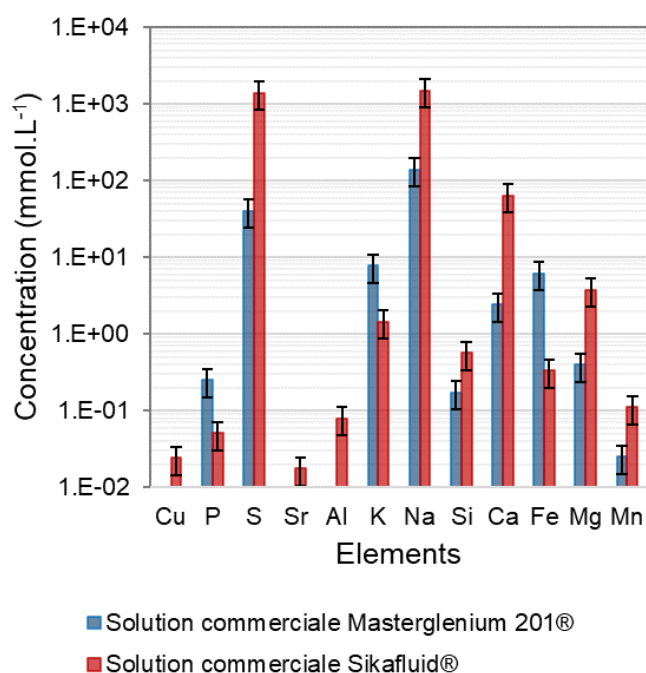


Figure III-1. Résultats obtenus par ICP-AES des deux solutions commerciales de SP.

Dans les deux solutions commerciales de SP, les concentrations les plus élevées ($> 30 \text{ mmol L}^{-1}$) sont celles obtenues pour le soufre (S), le sodium (Na) et le calcium (Ca).

Dans la solution commerciale de SK, les concentrations de soufre ($[\text{S}] = 1,4 \pm 0,6 \text{ mol L}^{-1}$) et en sodium ($[\text{Na}] = 1,4 \pm 0,6 \text{ mol L}^{-1}$) s'expliquent par la structure chimique du polymère. Il s'agit d'un PNS contenant des fonctions sulfonates R-SO_3^- associées au contre-ion Na^+ . En ce qui concerne la concentration de calcium ($[\text{Ca}] = 64 \pm 26 \text{ mmol L}^{-1}$), elle

reste inexpliquée.

Dans la solution commerciale de MG, les concentrations de soufre ($[S] = 41 \pm 16 \text{ mmol L}^{-1}$), sodium ($[Na] = 138 \pm 55 \text{ mmol L}^{-1}$) et calcium ($[Ca] = 2 \pm 1 \text{ mmol L}^{-1}$) sont beaucoup plus faibles que celles obtenues pour la solution SK. Chernyshev *et al.* (2018) indiquent que le soufre provient uniquement des résidus de catalyseurs de polymérisation et que le sodium est très probablement observé, car les groupements chargés du PCE ne sont que partiellement neutralisés.

III.1.2.2 Détermination de la concentration de carbone organique total (COT)

Les concentrations de COT ($\text{mg}_C \text{ L}^{-1}$) dues aux molécules de SP contenues dans les solutions commerciales ont été estimées *via* l'Équation III-1. La masse volumique ρ_{vol} (g L^{-1}), le pourcentage d'extrait sec $\%_{sec}$, la masse molaire moyenne en poids du monomère \overline{M}_w (198 et 243 g mol^{-1} pour le PCE et le PNS, respectivement), le nombre de carbone *nbreC* contenus dans un monomère (10 et 11 pour PCE et PNS, respectivement) et la masse molaire du carbone – $M_C = 12,0107 \text{ g mol}^{-1}$, (Wieser, 2006) – sont utilisées pour les calculs.

$$\text{COT}_{\text{calc}} = \frac{\rho_{vol} \%_{sec}}{\overline{M}_w} \text{nbreC } M_C \quad \text{Équation III-1}$$

Les valeurs de COT_{calc} sont ainsi estimées à 127,3 et 199,9 $\text{g}_C \cdot \text{L}^{-1}$ pour le MG et le SK, respectivement.

Des mesures de COT (*cf.* Protocole en Annexe 6.2) sont ensuite réalisées sur les deux solutions commerciales de SP. Les concentrations, $\text{g}_C \text{ L}^{-1}$, sont présentées dans le Tableau III-2. Les concentrations de CIT sont inférieures à la limite de détection ($\text{LQ} < 0,5 \text{ mg}_C \text{ L}^{-1}$).

Tableau III-2. Concentrations de COT ($\text{g}_C \text{L}^{-1}$) dans les deux solutions commerciales de SP

Solution commerciale	COT _{mes} ($\text{g}_C \text{L}^{-1}$)
MG	105,1 ± 18,2
SK	169,9 ± 17,8

Les valeurs de COT estimé par le calcul sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par la mesure ; cela permet de conforter les données de la fiche produit (M_{vol} et $\%_{\text{sec}}$), mais aussi la structure du monomère (\overline{M}_w et nbreC).

III.1.2.3 Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Les solutions commerciales de SP ont été analysées par IRTF (cf. Protocole en Annexe 6.6). Les spectres IRTF et les bandes identifiées correspondantes sont présentés en Figure III-2 et dans le Tableau III-3 pour le PCE, puis en Figure III-3 et dans le Tableau III-4 pour le SK.

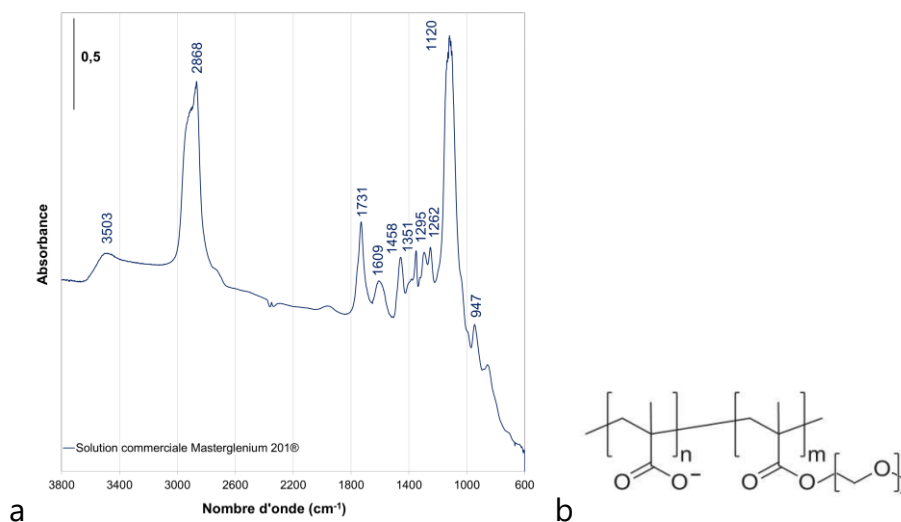


Figure III-2. Spectre IRTF de la solution commerciale de MG (a) et exemple de structure d'un PCE (b)

Tableau III-3. Bandes d'absorption identifiées sur le spectre IRTF de la solution commerciale de MG.

Bandes	Vibrations
3 503 cm^{-1}	vibrations d'élongation de $-\text{OH}$
2 868 cm^{-1}	vibrations d'élongation $\text{C}-\text{H}$
1 731 cm^{-1}	vibrations d'élongation $\text{C}=\text{O}$
1 458 cm^{-1}	vibrations de déformation CH_2
1 120 cm^{-1}	vibrations d'élongation $\text{C}-\text{O}$

Ces bandes d'absorption sont cohérentes avec la structure polymérique du PCE (cf. Figure II-24). La comparaison du spectre obtenu avec ceux observés dans la littérature reste délicate, car l'architecture de cette famille de SP est très variable avec, notamment, une grande diversité de la nature des fonctions d'accroche. Ran *et al.* (2017) ont synthétisé plusieurs PCE avec différents groupes hydrophobes qu'ils ont caractérisés ensuite par IRTF. Leur structure est assez proche de celle proposée en Figure II-24, bien que la proportion de fonctions méthacryliques soit plus faible. Ils ont observé les mêmes bandes d'absorption des vibrations d'élongation de $-\text{OH}$ ($3\,400\text{ cm}^{-1}$), des vibrations d'élongation $\text{C}-\text{H}$ ($2\,880\text{ cm}^{-1}$) et la présence de groupements carbonyle ($1\,750\text{ cm}^{-1}$).

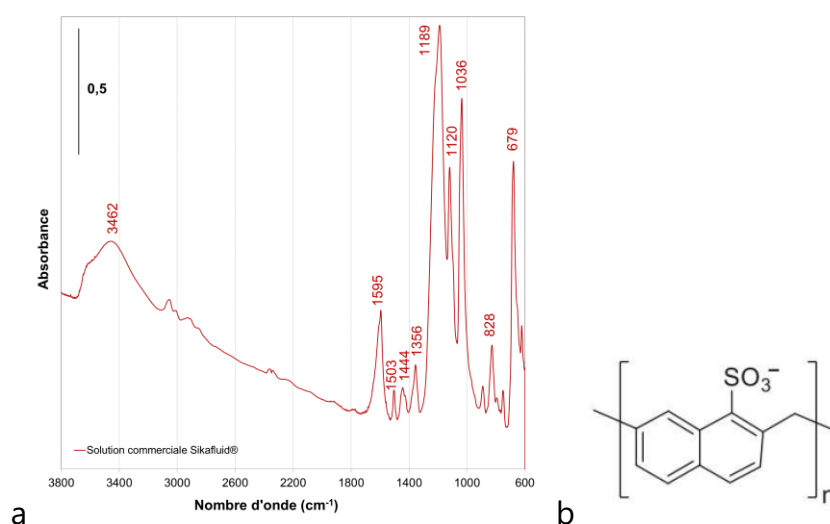


Figure III-3. Spectre IRTF de la solution commerciale de SK (a) et exemple de structure d'un PNS (b).

Tableau III-4. Bandes d'absorption identifiées sur le spectre IRTF de la solution commerciale de SK.

Bandes	Vibrations
3 462 cm ⁻¹	vibrations d'élongation de -OH
entre 3 100 et 3 000 cm ⁻¹	vibrations d'élongation de C-H aromatique
entre 3 000 et 2 800 cm ⁻¹	vibrations d'élongation de C-H aliphatique
1 595 cm ⁻¹	vibrations d'élongation de C=C aromatique
1 503/1 444/1 356(forte) cm ⁻¹	vibrations d'élongation S=O asymétrique
1 189(forte)/1 120/1 036 cm ⁻¹	vibrations d'élongation S=O symétrique
828 cm ⁻¹	vibrations d'élongation C-H du benzène para-substitué
679 cm ⁻¹	vibrations d'élongation S-O

Ces bandes d'absorption sont cohérentes avec la structure polymérique du PNS (*cf.* Figure II-24). L'architecture du PNS est sensiblement la même quelles que soient les études, mais peu d'articles traitent de l'analyse IRTF de cette famille de SP. Pérez-Nicolàs *et al.* (2016) ont analysé un PNS dans le cadre de leur étude sur son efficacité dans des pâtes de ciment hydraté ou mortiers préparés sous air et à base de Ca(OH)₂. Ils ont identifié également la bande d'absorption des vibrations d'élongation C-H aromatique (3 060 cm⁻¹), des modes de cycles aromatiques (1 595 cm⁻¹), des vibrations d'élongation S=O (1 355 cm⁻¹), des fonctions sulfonates (1 177 et 1 030 cm⁻¹) et des liaisons S-O (677 cm⁻¹).

Les spectres IRTF obtenus et ceux observés dans la littérature confirment la structure des deux SPs étudiés. Les bandes obtenues sont cohérentes avec les structures polymériques évoquées (*cf.* Figure II-24), soit du PNS pour le SK et du PCE pour le MG.

III.1.2.4 UV-Visible

Les deux solutions commerciales ont été analysées par spectroscopie UV-Visible (*cf.* Protocole en Annexe 6.6) pour caractériser leurs réponses spectrales en vue des analyses par SEC couplée à un détecteur UV-Visible. Les spectres UV-Visible sont présentés en Figure III-4a pour la solution commerciale de MG et Figure III-4b pour la

solution commerciale de SK.

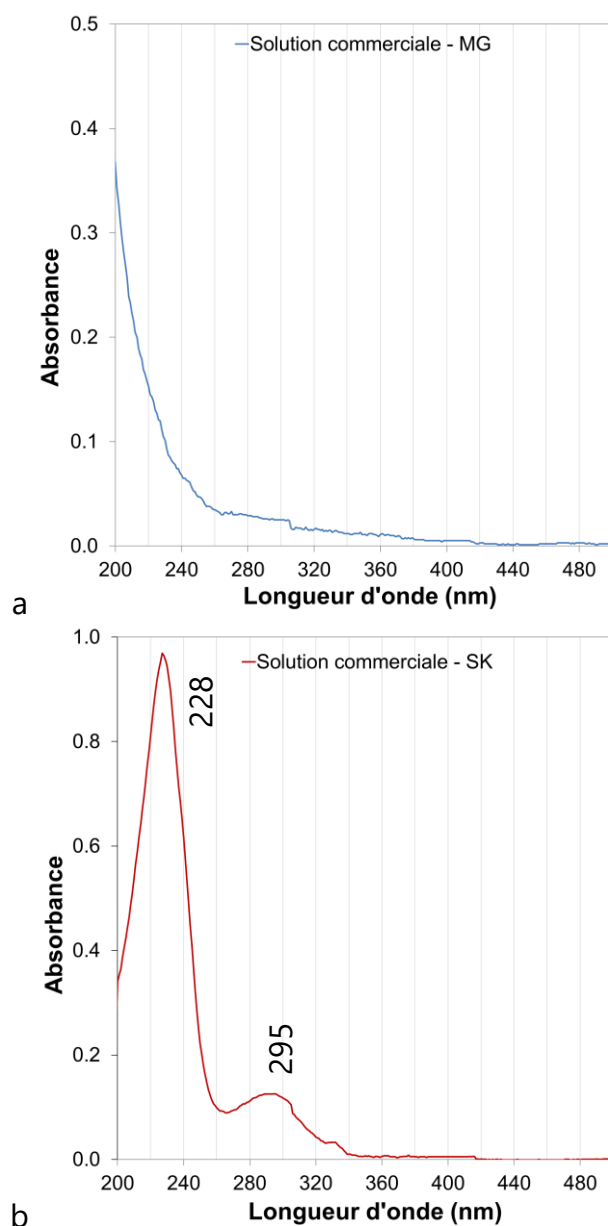


Figure III-4. Spectres UV-Visible de la solution commerciale de MG diluée par 800 (a) et SK diluée par 51 200 (b) dans l'eau Milli-Q.

Le spectre UV-Visible de la solution commerciale de MG ne révèle, comme attendu, aucun pic UV significatif mais une décroissance monotone. Par contre, le spectre de la solution commerciale de SK fait apparaître deux bandes caractéristiques à 228 et 295 nm liées au caractère aromatique du naphthalène, présent dans la structure

polymérique du PNS (*cf.* Figure II-24). Chebbi *et al.* (2018) ont mis en évidence deux bandes d'absorption à 220 et 276 nm lors de l'analyse UV-Visible du naphthalène dissous dans l'éthanol. Dans leur étude, les bandes d'absorption UV-Visible observées étaient légèrement décalées vers des longueurs d'onde plus basses. Cet écart est principalement dû à la présence des groupements de différentes fonctions (Friedel *et al.*, 1948; Scott, 1964), comme les sulfonates, dans la structure du PNS. Lors de son étude portant sur le polynaphthalène sulfonate formaldéhyde (NSF) Lezane (1994) observait effectivement des bandes d'absorption UV-Visible plus proches de celles du PNS, à 225 et 290 nm.

III.1.2.5 SEC

Les deux solutions commerciales de SP ont été analysées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) avec des détections UV-Visible et réfractométriques (RI pour réfractive index) (*cf.* Protocole en Annexe 6.9) pour estimer la masse molaire moyenne, \overline{M}_w en g mol^{-1} , en équivalence PEG (polyéthylène glycol) pour le MG et en équivalence PSS (polystyrène sulfonate) pour le SK.

La Figure III-5 présente les chromatogrammes SEC obtenus avec la détection RI pour la solution commerciale de MG (a) et à l'aide du détecteur UV-Visible pour la solution commerciale de SK (b). La détection RI est retenue pour la solution commerciale de MG, car ne répondant pas en UV. La détection UV-visible est fixée à la longueur d'onde la plus sélective, 295 nm, pour la solution commerciale de SK.

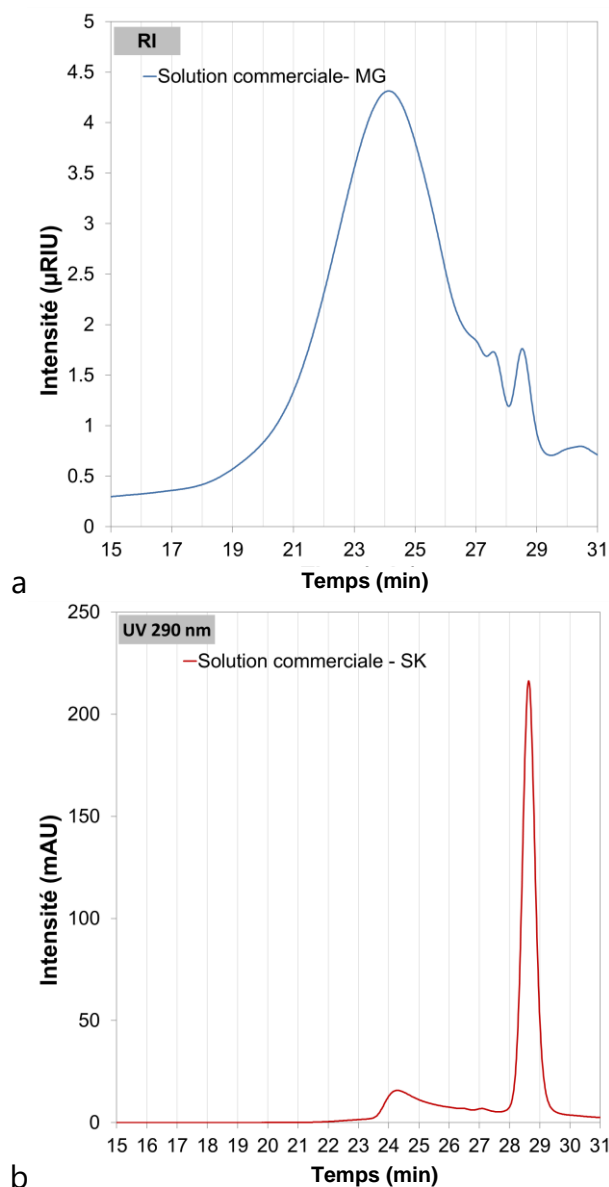


Figure III-5. Chromatogrammes SEC de la solution commerciale de MG (a) et SK (b) diluées à $1 \text{ g}_{SP} \text{ L}^{-1}$ dans l'éluant ($10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COONH}_4$).

Le chromatogramme SEC de la solution commerciale de MG révèle un large pic correspondant à des valeurs de \overline{M}_w comprises entre $5\,000$ et $80\,000 \text{ g mol}^{-1}$ ($t_R = 24 \text{ min}$) ainsi que des pics de plus faibles intensités correspondant à des valeurs de \overline{M}_w inférieures à $5\,000 \text{ g mol}^{-1}$ ($27 < t_R < 31 \text{ min}$), en équivalent PEG. Le chromatogramme SEC de la solution commerciale de SK fait apparaître deux pics correspondant à des

valeurs de \overline{M}_w autour de $1\ 000\ \text{g mol}^{-1}$ ($t_R = 28,5\ \text{min}$) et $4\ 000\ \text{g mol}^{-1}$ ($t_R = 24\ \text{min}$), en équivalent PSS.

III.1.2.6 Bilan sur la caractérisation des solutions commerciales de SP

Les analyses élémentaires réalisées sur les solutions commerciales de SP ont permis d'obtenir des informations sur les éléments chimiques présents en solution. Si nécessaire, elles pourront servir à affiner des calculs PHREEQC (S, K, Na, Ca, Fe, Mg, *etc.*). La mesure de pH pour ces solutions n'a pas été réalisée puisque les valeurs sont mentionnées dans les fiches produits des SPs (*cf.* Annexe 5). La comparaison du COT mesuré et estimé par calcul conforte les données du fournisseur (M_{vol} et $\%_{sec}$) et la structure du monomère (\overline{M}_w et nbreC). Sans surprise, les analyses IRTF confirment les structures polymériques des SPs : PCE pour le MG et PNS pour le SK. Les analyses SEC ont permis de déterminer les \overline{M}_w des SPs : $5\ 000 < \overline{M}_w < 80\ 000\ \text{g mol}^{-1}$ pour le MG et $\overline{M}_w = 1\ 000$ et $4\ 000\ \text{g mol}^{-1}$ pour le SK.

III.2 PREPARATION DES MATRICES CIMENTAIRES

Les gâchées ont été réalisées selon les protocoles décrits en Annexe 7.

III.2.1 Formulation des mortiers

III.2.1.1 Préparation des mortiers à base de CEM I

Le développement a été réalisé à partir du CEM I. Huit formulations de mortier ont été réalisées en faisant varier le rapport S/C et le pourcentage de SP (*cf.* Annexe 8.1). Le choix de deux formulations (une par SP) est fait sur la base d'un compromis entre les différents paramètres (ressuage faible à 24 h, une homogénéité du matériau et la présence limitée de grosses bulles). Les mortiers « FM1-MG » et « FM1-SK » en CEM I, avec MasterGlenium 201 et SikaFluid, respectivement, ont été sélectionnés en première intention pour la suite des caractérisations.

Tableau III-5. Formulation des mortiers à base de CEM I.

NOM	FM1-MG	FM1-SK
Ciment	CEM I	CEM I
E/C	0,4	0,4
S/C	2,52	2,50
SP-MG / E (% _m .)	2,51	-
SP-SK / E (% _m .)	-	5,03

Pour chacune des 2 formulations, dix gâchées comparables de 1 litre ont été réalisées puis coulées dans 20 éprouvettes en verre de 500 mL (48 mm de diamètre interne, 300 mm de haut).

III.2.1.2 Récupération des solutions porales par pressage des mortiers à base de CEM I

Après 28 jours de cure, les deux échantillons issus des mortiers FM1-MG et FM1-SK en CEM I sélectionnés ont été pressés afin d'extraire leur solution porale. Les résultats sont donnés dans le Tableau III-6.

Tableau III-6. Masse d'eau porale extraite et rendement d'extraction pour les échantillons de mortiers FM1-MG et FM1-SK.

Formulation	Masse bloc mortier (g/bloc)	Masse solution porale extraite (g/bloc)	Rendement (%)
FM1-MG	363	0,8	0,22
FM1-SK	380	1,2	0,32

Les quantités récupérées sont faibles. Le rendement d'extraction est de l'ordre de 0,3%. La quantité d'eau porale récupérable dans ces matrices est donc insuffisante et non adaptée à la réalisation des essais en solution porale réelle. L'utilisation de ces blocs de mortiers a donc été

privilégiée comme tampon minéralogique des solutions cimentaires additionnées de SP. Un des blocs de mortiers FM1-MG a aussi été découpé afin d'être utilisé pour un essai de diffusion.

III.2.2 Formulation des coulis

Les matériaux type coulis ont été principalement testés et dimensionnés pour optimiser la quantité d'eau porale extraite tout en garantissant une tenue mécanique après durcissement et découpe pour les essais de migration.

III.2.2.1 Préparation des coulis à base de CEM I, III/C et V/A

Le développement a été réalisé à partir du CEM I. Sept formulations de coulis ont été réalisées en faisant varier le rapport F/C et le pourcentage de SP (*cf.* Annexe 8.2). Les échantillons retenus sont ceux qui ont obtenu le meilleur score selon les critères de sélection suivants : un ressuage faible à 24 h, une homogénéité du matériau et la présence limitée de grosses bulles.

L'effet principal observé lors de ces différentes gâchées est la consistance du matériau, mesuré au mini cône d'Abrams. Ainsi, l'ouvrabilité des matériaux devient difficile lors de l'augmentation de la quantité de filler ou la diminution du pourcentage de SP. Les formulations à base de CEM I, « FC1-MG » et « FC1-SK », ont été sélectionnées pour la suite des caractérisations. Elles possèdent les mêmes rapports E/C, E/F et S/C avec un pourcentage important de SP. Trois mêmes formulations ont été choisies pour compléter la série des échantillons à base de CEM I : une formulation à base de CEM III/C avec du SikaFluid (« FC3-SK ») et deux formulations à base de CEM V/A, avec du MasterGlenium 201 (« FC5-MG ») et du SikaFluid (« FC5-SK »). Les proportions sont récapitulées dans le Tableau III-7.

Tableau III-7. Formulations des coulis à base de CEM I, CEM III/C et CEM V/A.

NOM	FC1-MG	FC1-SK	FC3-SK	FC5-MG	FC5-SK
Ciment	CEM I	CEM I	CEM III/C	CEM V/A	CEM V/A
E/C	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
E/(F+C)	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
S/C	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
MG/E (%m.)	1,33		-	1,33	-
SK/E (%m.)		2,66	2,66	-	2,66

Pour chacune des 5 formulations, dix gâchées comparables de 1 litre sont réalisées puis coulées dans 20 éprouvettes en verre de 500 mL (48 mm de diamètre interne, 300 mm de haut). Elles ont ensuite été stockées soit dans des enceintes étanches régulées passivement à 95% humidité relative avec une solution saturée de K_2SO_4 (CEM I) soit dans des barils contenant un lit d'eau afin de conserver une hydratation optimale (CEM III/C et CEM V/A). Il a été choisi d'attendre au minimum 28 jours, 3 et 6 mois de cure pour les coulis à base de CEM I, CEM III/C ou de CEM V/A, respectivement avant de les conditionner pour les irradiations. Dans les faits, le conditionnement des coulis à base de CEM I a été réalisé après 28 jours alors que pour ceux en CEM III/C et CEM V/A, leur conditionnement a été réalisé après un temps de cure de 14 mois. Pour ce faire, elles ont été découpées sous forme de disques ou de blocs pour être dédiées aux essais de migration (rétention et diffusion) et aux extractions de solution porale par pressage, respectivement. Les solutions porales extraites des éprouvettes ont servi à réaliser l'ensemble des essais de spéciation et de migration avec Eu(III).

III.2.2.2 Récupération des solutions porales par pressage des coulis à base de CEM I

Après le temps de cure de 28 j, les coulis à base de CEM I ont été

pressés afin d'extraire leur solution porale. Les résultats moyens obtenus lors du pressage de 5 blocs de coulis de chaque formulation sont donnés dans le Tableau III-8.

Tableau III-8. Masse d'eau porale extraite et rendement d'extraction pour des échantillons issus des coulis.

Formulation	Masse moyenne d'un bloc de coulis (g/bloc)	Masse moyenne d'une solution porale extraite (g/bloc)	Rendement (%)
FC1-MG	191	10	5
FC1-SK	214	10	5

Les rendements d'extraction moyens sont de l'ordre de 5%, soit ~15 fois plus que celui des mortiers à base de CEM I. La quantité d'eau porale récupérable dans ces matrices est satisfaisante en vue de la réalisation des essais en solution porale extraite.

III.2.3 Préparation des solutions alcalines additionnées de superplastifiant

Les solutions alcalines additionnées de SP ont été préparées et dimensionnées pour caractériser les PDHs issus de la dégradation des SPs et éventuellement se substituer aux solutions porales extraites dans certains cas pertinents.

III.2.3.1 Composition des solutions alcalines additionnées de SP à base de CEM I

Les solutions alcalines additionnées sont des solutions alcalines avec ajout de SP mises en équilibre avec du mortier FM1-MG ou FM1-SK concassé. La solution alcaline est composée de 0,15 mol L⁻¹ de NaOH et 0,12 mol L⁻¹ de KOH en eau Milli-Q. Ces concentrations ont été déterminées en faisant la moyenne des concentrations obtenues dans les solutions extraites des mortiers CEM I (cf. Annexe 19). La quantité de SP commerciale introduite en solution correspond au pourcentage massique équivalent au rapport SP/E des blocs. Ce pourcentage élevé

a été choisi pour maximiser la quantité éventuelle de PDH récupérable après radiolyse alcaline. Le mortier broyé selon le protocole décrit en Annexe 7.3, a été ajouté pour maintenir un équilibre minéralogique et apporter les ions minoritaires présents dans la porosité du mortier. L'ensemble des conditions de remplissage est détaillé en Annexe 9.

En complément, des solutions alcalines non additionnées de SP ont également été mises en équilibre avec du mortier adjuvanté broyé. Ces systèmes permettent la mesure de la concentration initiale en organique exogène pour tous les systèmes étudiés en fonction de la dose appliquée, ils sont notés par la suite « BLC ». Chaque échantillon est quadruplé, soit quatre flacons de 250 mL dont deux permettront de faire une analyse des gaz produits sous radiolyse.

Tableau III-9. Composition des solutions alcalines non additionnées (BLC) et additionnées de SP.

Série	MG		SK	
Quantité SP (g)	0 (BLC)	2	0 (BLC)	4
Quantité de solution alcaline NaOH/KOH (g)	198		196	
Quantité de broyat de mortier adjuvanté broyé (g)	2 (FM1-MG)		2 (FM1-SK)	

III.3 DEGRADATION DES ECHANTILLONS

Les échantillons préparés sont dégradés sous hydrolyse basique et radiolyse. Ces phénomènes de dégradation seront subis par les matériaux cimentaires dédiés au stockage des déchets radioactifs selon les scénarii proposés par l'Andra lors des sollicitations au cours du temps et en fonction de leur environnement.

III.3.1 Dégradation par hydrolyse basique

Lors de l'hydratation des matériaux cimentaires, les molécules organiques présentes dans les pores du matériau cimentaire sont soumises à un **stress chimique à pH et force ionique élevés (pH > 13 et $I > 0,1 \text{ mol L}^{-1}$)**. Elles sont susceptibles de se dégrader et de

former des PDHs complexants des RNs. Deux types d'études peuvent permettre d'observer la dégradation du SP en milieu cimentaire : l'hydrolyse du SP en solution alcaline et la dégradation du SP dans le matériau cimentaire adjuvanté (cf. §II. Etat de l'art). Pour cela, des échantillons de chaque mortier, coulis et aussi de solutions alcalines additionnées de SP, n'ont pas été irradiées pour permettre de mettre en relief les effets dus uniquement à l'hydrolyse alcaline. Les échantillons non irradiés sont identifiés par la suite « 0 kGy ».

III.3.2 Dégradation par irradiation

Comme lors de l'hydrolyse basique, les phénomènes d'irradiation dus aux rayonnements des déchets contenus dans les colis MA-VL peuvent entraîner une dégradation et la formation de PDHs. Les études relatant de ces effets sont moins nombreuses. Elles sont principalement menées sous rayonnements gamma pour des doses inférieures à ca. 250 kGy. Comme pour les études s'intéressant à l'hydrolyse des SPs, les différents essais sont menés en solution ou dans le matériau cimentaire adjuvanté. Dans certains cas, les essais de radiolyse sont menés directement sur le SP sous forme solide. Ces études laissent quant à elles entrevoir une dégradation complexe et non prédictive (cf. §II. Etat de l'art).

Lors des différentes campagnes d'irradiation, les échantillons (mortier, coulis et solutions alcalines additionnées de SP) ont été mis en irradiation dans l'irradiateur Poséidon du Laboratoire des Rayonnements Appliqués (LABRA) situé sur le centre CEA de Saclay. **Au total, en comptant les formulations avec les deux SPs en CEM I, CEM III/C et CEM V/A, il a été irradié 48 conteneurs et 32 flacons, soit 4 campagnes d'irradiation en 3 ans.** L'irradiateur utilisé dispose de plusieurs crayons-source de ^{60}Co permettant l'irradiation gamma d'échantillons disposés dans une casemate d'irradiation (Figure III-6). **Les doses d'irradiation cibles sont comprises entre 25 et 250 kGy avec un débit de dose proche de 1 kGy h⁻¹,** ce qui représente jusqu'à dix jours d'irradiation. Les doses exactes à cœur sont données dans les deux paragraphes suivants. Dans le reste du document, seules les doses cibles seront indiquées pour simplifier la lecture.

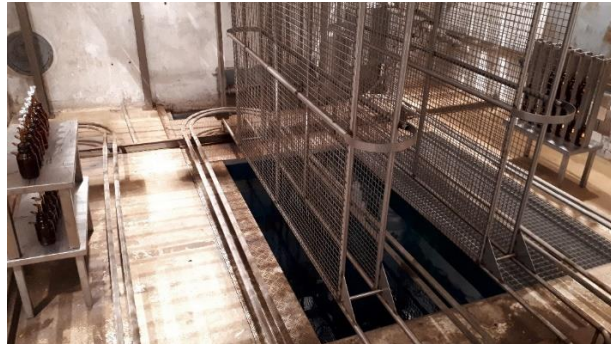


Figure III-6. Photographie de la casemate d'irradiation dans l'installation Poséidon (LABRA).

III.3.2.1 Irradiation des solutions alcalines additionnées de SP

Les deux premières campagnes d'irradiation ont été dédiées aux solutions alcalines additionnées de SP. La première campagne d'irradiation a permis d'obtenir les doses cibles de 25, 50 et 100 kGy et la deuxième campagne d'atteindre la dose cible maximale de 250 kGy. Les solutions ont été conditionnées sous Ar à pression atmosphérique dans des flacons en verre (*cf.* Annexe 9), permettant l'analyse des gaz après irradiation (Figure III-7).



Figure III-7. Prise de vue après irradiation des flacons en verre borosilicaté contenant les solutions alcalines additionnées de SP mises en équilibre avec du mortier CEM I broyé.

La dosimétrie mise en place a permis de mettre en évidence une dose atténuée de 6% entre la dose mesurée dans l'air et celle au cœur de la

solution. Les doses exactes à cœur sont données dans le Tableau III-10.

Tableau III-10. Doses à cœur des solutions alcalines additionnées de SP mises en équilibre avec du mortier CEM I broyé.

Campagne	Dose à cœur (kGy)
1 ^{ère} campagne	23,5 ± 2,3
	47,1 ± 4,7
	94,1 ± 9,4
2 ^{ème} campagne	260,5 ± 26,1

III.3.2.2 Irradiations des coulis

Une campagne d'irradiation de coulis à base de CEM I a été réalisée pour obtenir les doses cibles de 50 et 100 et 250 kGy. Une dernière campagne d'irradiation des coulis à base de CEM III/C et CEM V/A a été réalisée pour obtenir la dose de 250 kGy.

Les coulis à base de CEM I ont été conditionnés pour les irradiations après 28 jours de cure et ceux en CEM III/C et CEM V/A après 14 mois de cure. Les matériaux ont été découpés soit sous forme de blocs de 48 mm de diamètre et 65 mm de hauteur (dédiés à la récupération d'eau porale par extraction), soit sous forme de disques de 48 mm de diamètre et 5 mm d'épaisseur (dédiés en particulier aux essais de migration) (Figure III-8).



Figure III-8. Matériaux cimentaires à base de CEM I découpés sous forme de blocs ou de disques maintenus en conteneur étanche et sous atmosphère inerte (Ar).

Les échantillons préparés sont ensuite placés dans des conteneurs en acier inoxydable sous Ar, à 98% d'humidité relative et à pression atmosphérique (Figure III-9). Des billes de verre sont disposées entre chaque disque pour exposer toute la surface des disques aux échanges gazeux avec l'atmosphère du conteneur. Le système de conteneurs utilisé a permis l'analyse des gaz après irradiation (cf. Figure III-9).

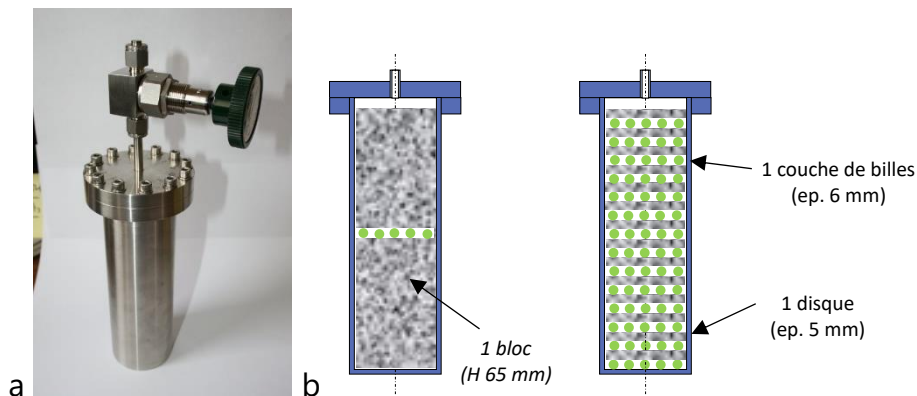


Figure III-9. Photographie du conteneur en acier inoxydable étanche contenant le matériau cimentaire (a) et schéma de remplissage pour des blocs ou des disques (b).

Une dosimétrie a permis de mettre en évidence une dose atténuée de 15% entre la dose déposée dans l'air et celle au cœur d'un bloc. Les

doses exactes à cœur sont données dans le Tableau III-11.

Tableau III-11. Doses à cœur des blocs et des disques à base de CEM I, CEM III/C et CEM V/A

Campagne	Dose à cœur (kGy)
1 ^{ère} campagne (CEM I)	46,7 ± 4,7
	93,4 ± 9,3
	256,2 ± 25,6
2 ^{ème} campagne (CEM III/C et CEM V/A)	210,3 ± 21,0

III.4 BILAN

Les matériaux cimentaires qui ont été sélectionnés et conditionnés pour cette étude sont des coulis à base CEM I, CEM III/A et CEM V/C (E/C = 1,5 ; F/C = 2) et des mortiers à base de CEM I (E/C = 0,4 ; S/C = 2,5) contenant l'un des deux SPs étudiés, le **MG** ou le **SK**. Leur formulation est résumée dans le Tableau III-12. Les doses exactes à cœur des matrices cimentaires sont précisées au § III.3.2. Dans le reste du document, seules les doses cibles seront indiquées pour simplifier la lecture.

Comme indiqué dans le Tableau III-12, les mortiers à base de CEM I n'ont été irradiés ni sous forme de blocs, ni sous forme de disque faute de possibilité d'en extraire suffisamment de solution porale. Ils ont été principalement utilisés sous forme de broyat pour la préparation des solutions alcalines additionnées de SP ou gardés sous forme de bloc en pots étanches à HR= 100% avant découpe pour essai de diffusion.

Les coulis à base de CEM I ont quant à eux été irradiés aux doses cibles de 50, 100 et 250 kGy ou non irradiés, afin de mettre en relief les effets dus uniquement à l'hydrolyse alcaline. Une partie est irradiée sous forme de disque pour les essais de migration (12 disques par échantillon). L'autre partie est dégradée sous forme de blocs (6 et 14 blocs par échantillon pour les matériaux à base de CEM I et CEM III/C ou CEM V/A, respectivement) pour extraire la solution porale par

pressage afin de réaliser des essais de spéciation et de migration. Les volumes générés sont limités (< 60 mL pour 6 blocs), mais en quantité suffisante pour réaliser des essais ciblés de migration.

Au total, 8 échantillons de coulis à base de CEM I et 6 à base de CEM III/C et CEM V/A, soit 168 disques, 132 blocs et potentiellement jusqu'à 150 mL par échantillon ont été préparés. De même, 2 échantillons de mortier à base de CEM I ont également été conservés sous forme de blocs/disques.

Tableau III-12. Formulation des matériaux cimentaires utilisés
X = sable (S) pour mortiers ou filler (F) pour coulis - ^a = pour les doses intermédiaires. - ^b = pas de disque FC5-MG irradié

NOM	FM1-MG	FM1-SK	FC1-MG	FC1-SK	FC3-SK	FC5-MG	FC5-SK
	Mortier	Mortier	Coulis	Coulis	Coulis	Coulis	Coulis
Ciment	CEM I	CEM I	CEM I	CEM I	CEM III/C	CEM V/A	CEM V/A
E/C	0,40	0,40	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
E/(X+C)	-	-	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
X/C	2,52	2,50	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
SP-MG / E (%m.)	2,51	-	1,33	-	-	1,33	-
SP-SK / E (%m.)	-	5,03	-	2,66	2,66	-	2,66
Gâchées	T = 0						
Durée avant irradiation	-	-	1mois	1 mois	14 mois	14 mois	14 mois
Durée avant pressage	-	-	3 mois 17 mois ^a	3 mois 17 mois ^a	17 mois	17 mois	17 mois
Doses cibles (kGy)	0	0	0 – 50 – 100 - 250		0 - 250		
Format	Blocs	Blocs	Blocs/disques Solutions porales		Blocs/disques ^b Solutions porales		

Au total, 10 solutions alcalines additionnées de SP (et 4 BLC) ont été préparées pour au moins 1 litre de chaque solution.

Les solutions commerciales de SP seront toujours notées MG et SK, à ne pas confondre avec le polymère pur de PCE et de PNS respectivement. Dans le cas où l'on se réfère indifféremment au MG et SK, on les appellera SPs. Dans la suite du document, les nomenclatures suivantes seront adoptées pour nommer les solutions :

« Solution alcaline - SP – Dose »

- SP additionné : **BLC** (sans SP), **MG** (1%_m. de MasterGlenium 201) ou **SK** (2%_m. SikaFluid).
- Dose cible : **0, 25, 50, 100**, ou **250** kGy.
- A noter, les solutions alcalines sont toutes préparées dans 0,15 mol L⁻¹ de NaOH, 0,12 mol L⁻¹ KOH et mises en équilibre avec du mortier adjuvanté du SP correspondant, broyé et non irradié. Hormis pour les analyses de gaz, les solutions ont été filtrées avant analyse.

Par exemple, après irradiation à 250 kGy, une solution alcaline additionnée de 2%_m. de SikaFluid, préparée dans 0,15 mol L⁻¹ de NaOH, 0,12 mol L⁻¹ KOH et mise en équilibre avec du broyat de FM1-SK (*cf.* Tableau III-7) sera notée « Solution alcaline – SK - 250 kGy ».

« Solution porale - Formulation – Dose »

- Matériaux cimentaires pressés : coulis (**FC**) / mortier (**FM**) à base de CEM I (**1**) /CEM III/C (**3**) /CEM V/A (**5**) et de MasterGlenium 201 (**MG**) ou SikaFluid (**SK**)
- Dose cible : **0, 50, 100**, ou **250** kGy

Par exemple, une solution porale extraite d'un échantillon issu d'une gâchée FC1-MG (*cf.* Tableau III-7) non irradiée sera notée « Solution porale – FC1-MG-0 kGy ».

IV. EFFET COUPLE DE L'HYDROLYSE ALCALINE ET DE LA RADIOLYSE SUR LA DEGRADATION EN MILIEU CIMENTAIRE ADJUVANTE : CARACTERISATION DES ECHANTILLONS GAZ, SOLIDES ET LIQUIDES

Ce chapitre détaille l'évolution, en fonction de la dose d'irradiation :

- ✚ des gaz émis lors des irradiations des solutions alcalines additionnées de SP ;
- ✚ des gaz émis lors des irradiations des blocs et disques de coulis CEM I ;
- ✚ des matrices cimentaires de coulis et mortiers ;
- ✚ des SPs dans les solutions alcalines mises en équilibre avec du mortier de CEM I broyé ;
- ✚ des solutions porales extraites des coulis CEM I, CEM III/C et CEM V/A.

L'analyse des gaz a permis de vérifier les conditions d'irradiation (présence ou non d'air dans les conteneurs avant irradiation ou fuite pendant l'irradiation) et d'obtenir des rendements de production de gaz avec un intérêt particulier pour H₂.

Une caractérisation préalable des matrices cimentaires solides a permis de vérifier leur intégrité pour les différents essais de diffusion (présence de fissure et/ou bulles), de caractériser les phases cristallines majoritaires présentes (Diffraction de Rayons X) et de déterminer leurs caractéristiques physiques (masses volumiques et porosités).

Une grande partie des caractérisations a été ensuite dédiée aux solutions alcalines additionnées de SP afin de déterminer le degré de dégradation du SP et de mettre en évidence la présence de PDH. En effet, la quantité initiale de SP en solution et le volume de solution ont été dimensionnés dans ce sens. Pour cela différents moyens analytiques ont été mis en œuvre (pH, COT, Cl, IRTF, UV-Visible, SEC, MSgaz) pour obtenir des informations sur l'évolution des groupements fonctionnels et de la structure de la chaîne polymérique du SP, la formation de PDH et l'état de dégradation du SP en solution.

La caractérisation des solutions porales extraites, en volume limité, s'est limitée au strict nécessaire afin de permettre leur comparaison avec les solutions alcalines additionnées de SP.

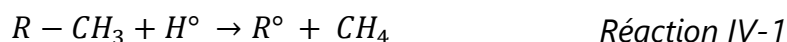
IV.1 PRODUCTION DE GAZ EMIS SOUS IRRADIATION

Un spectromètre de masse à champs magnétique de haute résolution (cf. Protocole en Annexe 6.3) a été utilisé pour l'analyse des gaz contenus dans les flacons ou conteneurs après irradiation des solutions, disques ou blocs de coulis.

Le gaz de remplissage a été préalablement analysé pour en vérifier la composition. Dans les systèmes irradiés, les principaux gaz identifiés sont l'argon (gaz de remplissage), le dihydrogène (H_2), l'eau (vapeur en équilibre avec les solutions aqueuses, les blocs ou les disques), l'azote (provenant de l'air résiduel). La présence d'azote suppose également la présence d'oxygène avant irradiation puisque dans l'air : le ratio N_2/O_2 de 3,7 s'applique. Deux cas de figure sont observés par la suite :

- ✚ La teneur en N_2 présente dans le réacteur est faible ($< 2\%_{vol.}$) : dans ce cas, la teneur en oxygène résiduel est faible ($< 0,34\%_{vol.}$), sa consommation durant l'irradiation est rapide et le transitoire d'irradiation aérobie ne devrait avoir qu'une influence limitée sur le bilan de la radiolyse.
- ✚ La teneur en N_2 présente dans le réacteur est importante ($> 2\%_{vol.}$) : dans ce cas, la teneur en oxygène est significative ($> 0,34\%_{vol.}$), sa consommation a lieu pendant l'irradiation et deux processus d'irradiation sont mis en jeu, l'un aérobie qui consomme tout l'inventaire en oxygène résiduel, suivi d'un processus d'irradiation anaérobie. Dans cette situation, l'étude des échantillons devra prendre en compte ce biais.

Dans le cas du MG, un relâchement significatif de méthane (CH₄) est observé. Ce gaz est un produit de dégradation du SP (Picq *et al.*, 1998; Richaud *et al.*, 2021). Il est très probablement obtenu par coupure radiolytique de groupes méthyles présents sur les molécules organiques composant la solution commerciale de SP.



IV.1.1 Gaz émis lors des irradiations des solutions alcalines additionnées ou non de SP

Les pourcentages volumiques, les pressions initiales et finales mesurées lors de l'analyse des atmosphères gazeuses des flacons contenant les différentes solutions alcalines non additionnées (BLC) et additionnées de SP sont reportés en Annexe 10.1. Après irradiation, toutes les atmosphères gazeuses contiennent moins de 1,25%_{vol.} de N₂ et 0,01%_{vol.} de O₂. Le rapport N₂/O₂ de l'air (3,7) n'est pas respecté, l'oxygène a donc été entièrement consommé durant l'irradiation. Avant irradiation, les teneurs en N₂ et O₂ étaient faibles (< 1,25%_{vol.} N₂ et O₂ < 0,34%_{vol.}). Dans ces conditions, il est assuré que les solutions ont bien été irradiées en condition anaérobie.

Dans les Figure IV-1 et Figure IV-2, les quantités de H₂ produit par unité de masse de solution, soit la quantité d'eau et de SP, sont représentées en fonction de la dose pour les solutions alcalines additionnées de MG (□) et de SK (◻). La quantité de H₂ mesuré pour la solution alcaline non additionnée est représentée par la série « Solution non alcaline - BLC » (•). La droite noire en trait plein correspond à la quantité de H₂ calculée en utilisant le rendement radiolytique primaire de formation de H₂ de l'eau alcaline. Hayon & Moreau (1965) ont obtenu le rendement radiolytique primaire de formation de H₂ $G(H_2) = 4,4 \cdot 10^{-8} \text{ mol/J}$ (0,43 molécule/100 eV) dans une solution à pH 13,7 contenant un capteur à base de nitrite de potassium (KNO₂).

Lorsque la dose de 250 kGy est appliquée, la production de H₂ semble plus faible par rapport à la tendance observée jusqu'à 100 kGy quel que soit le SP. Les concentrations mesurées de H₂ à 250 kGy sont de 11,7 et 8,5 mmol H₂/kg_{eau+SP} ce qui correspond à une teneur de H₂ dans le volume gazeux de 40 et 33%_{vol.} pour le MG et de SK, respectivement.

Il est à noter que ces essais n'ont pas été dimensionnés pour la mesure de H_2 . En effet, initialement l'optimisation a été réalisée pour obtenir le plus de matériau irradié possible pour récupérer le maximum de volume de solution porale. Des phénomènes de recombinaison importants ont eu lieu minimisant ainsi la formation de H_2 mesuré qui ont conduit à recycler une partie de H_2 formé (via des mécanismes radicalaires) et à diminuer la quantité de H_2 final mesuré après irradiation.

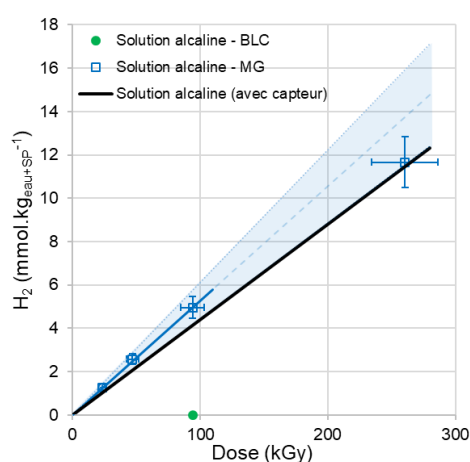


Figure IV-1. Concentration de H_2 produit par kg de solution en fonction de la dose - Données expérimentales des solutions alcalines non additionnées (●) et additionnées de MG (□) avec les incertitudes associées - Régression linéaire sur la solution additionnée de MG (—), la propagation des incertitudes associées (zone ombrée) et extrapolation à 250 kGy (- -) - Rendement radiolytique primaire de formation de H_2 de l'eau basique (—).

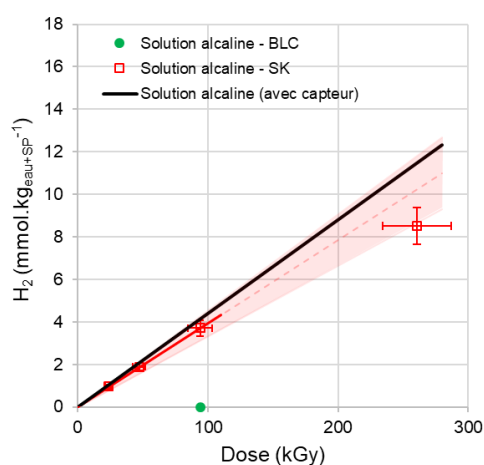


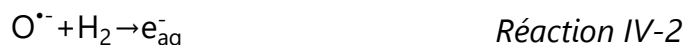
Figure IV-2. Concentration de H_2 produit par kg de solution en fonction de la dose - Données expérimentales des solutions alcalines non additionnées (●) et additionnées de SK (□) avec les incertitudes associées - Régression linéaire sur la solution additionnée de SK (—), la propagation des incertitudes associées (zone ombrée) et extrapolation à 250 kGy (- -) - Rendement radiolytique primaire de formation de H_2 de l'eau basique (—).

Les rendements radiolytiques de formation de H₂ pour les différentes solutions sont déterminés à partir des pentes obtenues pour les doses allant jusqu'à 100 kGy ; les données sont présentées dans le Tableau IV-1. La fraction massique de SP en solution alcaline et l'extrait sec sont rappelés pour mettre en évidence la concentration réelle en polymère présente en solution.

Tableau IV-1. Rendements radiolytiques de formation de H₂ dans les solutions alcalines additionnées de MG et de SK.

Solutions alcalines additionnées de SP	Fraction massique de SP en solution alcaline	Extrait sec	G(H₂) en μmol J⁻¹ en solution alcaline
Solution alcaline-MG	1%	20%	(5,3 ± 0,9).10 ⁻²
Solution alcaline-SK	2%	32%	(3,9 ± 0,6).10 ⁻²

La quantité de H₂ mesuré pour la solution alcaline non additionnée (série « Solution alcaline - BLC ») est beaucoup plus faible (0,13 mmol H₂/kg_{solution} à 100 kGy) que la valeur théorique qui est de 4,1 mmol H₂/kg_{solution} (droite noire en trait plein). Cet écart pourrait s'expliquer par les réactions de la chimie secondaire qui induisent un recyclage du H₂, selon les Réaction IV-2 et Réaction IV-3 de la chaîne de Allen (Allen *et al.*, 1952) en milieu alcalin. e_{aq}⁻ symbolise le résultat de la solvatation d'un électron et de molécules d'eau. Ce phénomène est favorisé par le système fermé et la forte rétroaction de la solution sur le bilan de production de H₂ en phase gazeuse :



En absence de composés réagissant avec les radicaux O^{•-}, cette réaction est prépondérante comme semblent l'indiquer les résultats. En présence de SP, la situation est différente : quel que soit le SP, la production de H₂ s'approche de la production primaire jusqu'à une dose à 100 kGy. Les réactions de recyclage du H₂ semblent en partie

inhibées. Plus précisément, le SP semble réagir avec les radicaux $O^{\bullet-}$ pour former des PDHs selon la Réaction IV-4 .



La Réaction IV-4 entre alors en compétition avec la chaîne de Allen, limite la recombinaison du H_2 (cf. Réaction IV-2 et Réaction IV-3) et provoque la dégradation du SP. Au vu des contraintes de dimensionnement, seules les données jusqu'à 100 kGy ont été considérées pour l'interprétation. Dans le cas des solutions alcalines additionnées de MG, la production de H_2 dépasse légèrement la production primaire (20,5%). Dans le cas des solutions alcalines additionnées de SK, le rendement radiolytique de formation de H_2 est inférieur à la production primaire (11,4%) et à celui mesuré dans les solutions préparées à partir de MG (31,9%). Cette différence est attribuée au caractère aromatique du SK qui est *a priori* plus radiorésistant (Ferry, 2008). Enfin, ce rendement étant sensiblement inférieur au rendement primaire de la radiolyse de l'eau, le SK est supposé moins efficace que le MG comme capteur de radicaux $O^{\bullet-}$ et une partie du H_2 est détruite par l'équivalent de la chaîne de Allen en condition basique (environ 16%).

La formation de CH_4 est observée uniquement pour les solutions alcalines additionnées de MG ce qui était attendu en tenant compte de la structure du SP. Cette abstraction radiolytique des groupements méthyles pourrait avoir lieu sur de possibles adjuvants/additifs/monomères contenus dans la solution commerciale. La présence de ce gaz après irradiation confirme une dégradation du MG. Sur la Figure IV-3, la quantité de CH_4 formé est tracée en fonction de la dose. Dans ce cas, la production à 250 kGy suit la tendance observée jusqu'à 100 kGy.

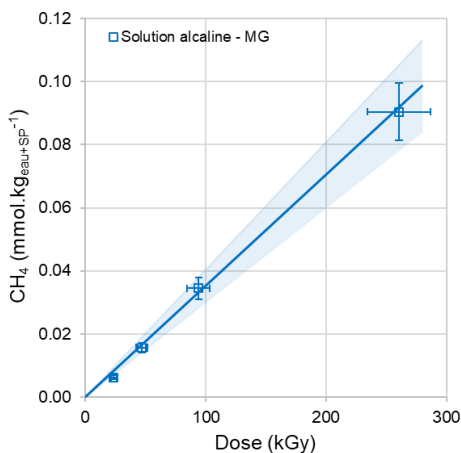


Figure IV-3. Concentration de CH₄ produite par kg de solution en fonction de la dose - Données expérimentales des solutions alcalines additionnées de MG (□) avec les incertitudes associées - Régression linéaire sur la solution additionnée de MG (—) avec la propagation des incertitudes associées (zone ombrée).

A la différence de H₂ la production de CH₄ est linéaire jusqu'à 250 kGy, ce qui peut être expliqué par la quantité en absolu de CH₄ plus faible que celle de H₂, n'induisant donc pas de rétroaction de la solution. Le rendement radiolytique de formation de CH₄ dans la solution alcaline additionnée de MG est donc déduit de la régression linéaire réalisée sur l'ensemble des points expérimentaux (Tableau IV-2).

Le rendement global de formation de méthane calculé à partir de l'énergie déposée dans la solution est de $3,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol J}^{-1}$. Si aucune interaction entre la solution et le SP est supposée alors l'énergie déposée dans le SP est approximativement proportionnelle à la fraction massique des macromolécules dans la solution. Sachant que la solution alcaline contient 2 grammes de polymère par kilogramme de solution, le rendement ramené à la quantité de SP serait de $1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$. Cette valeur est largement supérieure aux valeurs usuellement mesurées sur des macromolécules de composition chimique proche du MG. Hill *et al.* (1992) et Milinchuk & Tupikov (1989) reportent des rendements radiolytiques de formation du méthane inférieurs à $0,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$ pour le poly(acide méthacrylique) constituant en partie le MG. Nous en concluons que la dégradation du SP résulte d'effets indirects et plus précisément de l'attaque des radicaux issus de la radiolyse de l'eau sur les macromolécules.

Tableau IV-2. Rendement radiolytique de formation de CH₄ en solution alcaline additionnée de MG

Solutions alcalines additionnées de SP	Fraction massique de SP en solution alcaline	Extrait sec	G(CH ₄) en μmol J ⁻¹ en solution alcaline
Solution alcaline-MG	1%	20%	(3,5 ± 0,5).10 ⁻⁴

IV.1.2 Gaz émis lors des irradiations des blocs et disques de coulis à base de CEM I

Les pourcentages volumiques, les pressions initiales et finales mesurées lors de l'analyse des atmosphères gazeuses des conteneurs contenant des disques et des blocs de coulis CEM I sont reportés en Annexe 10.2. Après irradiation, toutes les atmosphères gazeuses contiennent plus de 1,25%_{vol.} de N₂. Deux cas de figure se présentent après irradiation :

- ✚ 1 < N₂ < 12%_{vol.} et O₂ est totalement consommé (< 0,01%_{vol.}) : les deux processus aérobie et anaérobie ont eu lieu durant l'irradiation ;
- ✚ N₂ > 40%_{vol.} et O₂ > 1%_{vol.} : les irradiations ont eu lieu en conditions oxydantes continues (présence d'air).

La présence d'oxygène dans le système, et donc au sein du matériau, a une influence conséquente sur la dégradation radiolytique. Les mécanismes de dégradation radiolytique n'étant pas les mêmes selon la présence ou non d'oxygène (aérobie et anaérobie). Malheureusement, il est quasiment impossible de s'affranchir complètement de la présence d'O₂. L'entrée d'air dans les systèmes étudiés est inhérente à ce type d'essais même s'il est possible de la limiter et la quantifier. Dans la suite de cette étude, il a été décidé de garder tous les échantillons en connaissant ce biais. La préparation de ces échantillons a été une charge de travail conséquente dans ce programme expérimental. Les disques ont donc servi aux différents essais de rétention et diffusion. Les blocs ont été pressés afin de rassembler un volume moyenné et suffisant de solution porale pour

réaliser cette étude. Par contre, lorsqu'un défaut d'étanchéité important a entraîné une entrée d'air et une fuite du H₂ produit, l'analyse de gaz s'est révélée non pertinente.

Sur les Figure IV-4 et Figure IV-5, les concentrations de H₂ produit par unité de masse de coulis sont tracées en fonction de la dose pour les coulis préparés à base de CEM I et de MG (FC1-MG) et de SK (FC1-SK).

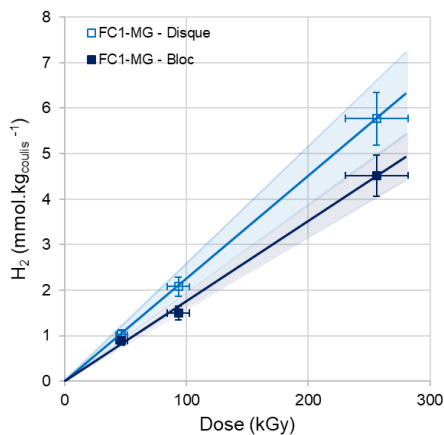


Figure IV-4. Concentration de H₂ produit par kg de coulis en fonction de la dose - Données expérimentales pour les disques (□) et les blocs (■) de coulis préparés à base de CEM I et de MG (FC1-MG) avec les incertitudes associées - Régressions linéaires sur les disques (—) et les blocs (—) avec la propagation des incertitudes associées (zones ombrées associées).

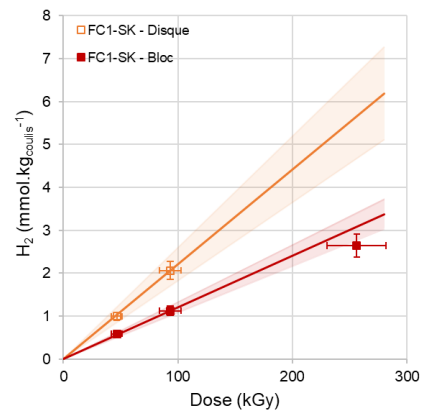


Figure IV-5. Concentration de H₂ produit par kg de coulis en fonction de la dose - Données expérimentales pour les disques (□) et les blocs (■) de coulis préparés à base de CEM I et de SK (FC1-SK) avec les incertitudes associées - Régressions linéaires sur les disques (—) et les blocs (—) avec la propagation des incertitudes associées (zones ombrées associées).

La production de H₂ produit par unité de masse de coulis est supérieure dans un disque (Ø = 48 mm ; ep. = 5 mm, m = 16 g) par rapport à un bloc (Ø = 48 mm ; H = 65 mm, m = 205 g). Le H₂ a plus de facilité à sortir d'un disque d'épaisseur plus faible que d'un bloc. L'épaisseur de coulis augmente le temps de séjour du H₂ au sein du

matériau et par conséquent, favorise sa réaction avec les radicaux oxydants. Si la diffusion est supposée majoritairement longitudinale, le temps de diffusion de H₂ sera plus de 150 fois plus court dans les disques que dans les blocs, selon l'Équation IV-1 issue de la deuxième loi de Fick. Dutzer *et al.* (2019) estiment un coefficient de diffusion de H₂ (soit 1,21 fois celui de l'hélium) autour de 10⁻⁹ m² s⁻¹ pour une pâte de ciment à base CEM I saturée à plus de 90%, le temps de diffusion associé au bloc serait de 49 heures contre 17 min dans le cas des disques.

$$t = \frac{x^2}{6D} \quad \text{Équation IV-1}$$

avec :

t, le temps de diffusion (s) ;

x, la longueur de diffusion, soit l'épaisseur divisée par 2 (m) ;

D, le coefficient de diffusion (m² s⁻¹).

Les rendements radiolytiques de formation de H₂ pour les blocs et les disques sont déterminés à partir des pentes obtenues pour les doses allant jusqu'à 250 kGy ; les données sont présentées dans le Tableau IV-3.

Tableau IV-3. Rendements radiolytiques de formation de H₂ dans les matériaux adjuvantés de MG et de SK.

Matériaux adjuvantés en SP		Fraction massique de SP dans matériau	G(H ₂) en μmol J ⁻¹ dans le matériau
SP	Forme		
FC1-MG	Disque	1,33%	(2,3 ± 0,3).10 ⁻²
	Bloc		(1,8 ± 0,2).10 ⁻²
FC1-SK	Disque	2,66%	(2,2 ± 0,4).10 ⁻²
	Bloc		(1,2 ± 0,1).10 ⁻²

Comme cela a pu être déjà observé pour les analyses des solutions alcalines additionnées de SP (cf. §IV.1.1), la formation de CH₄ est observée uniquement dans le cas d'une adjuvantation avec du MG. Sur la Figure IV-6, les quantités de CH₄ produit par unité de masse de coulis sont représentées en fonction de la dose pour les coulis préparés à base de CEM I et de MG (FC1-MG).

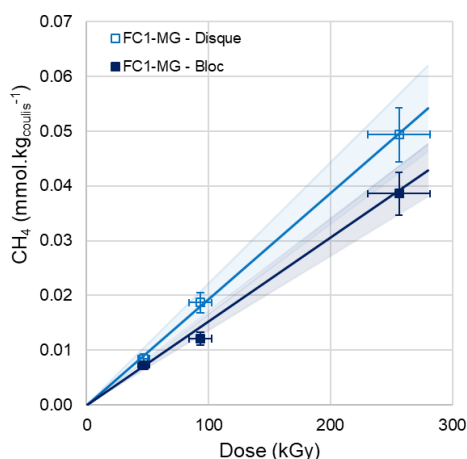


Figure IV-6. Quantité de CH₄ produite par kg de coulis en fonction de la dose - Données expérimentales pour les disques (□) et les blocs (■) de coulis préparés à base de CEM I et de MG (FC1-MG) avec les incertitudes associées - Régressions linéaires sur les disques (—) et les blocs (—) avec la propagation des incertitudes associées (zones ombrées associées).

Comme pour les résultats obtenus pour la production de H₂, la quantité de CH₄ est plus importante pour les disques que les blocs. Les rendements radiolytiques de formation de CH₄ pour les blocs et les disques sont déterminés à partir des pentes obtenues pour les doses allant jusqu'à 250 kGy ; les données sont présentées dans le Tableau IV-4.

Tableau IV-4. Rendements radiolytiques de formation de CH₄ dans le matériau adjuvanté de MG

Matériaux adjuvantés de SP		Fraction massique de SP dans matériau	G(CH ₄) en μmol J ⁻¹ dans le matériau
Formulation	Forme		
FC1-MG	Disque	1,33%	(1,9 ± 0,3).10 ⁻⁴
	Bloc		(1,5 ± 0,2).10 ⁻⁴

Les processus de dégradation radiolytique sont supposés identiques entre les blocs et les disques. Cette hypothèse est appuyée par le fait que les gaz observés sont de nature semblable et les faibles différences de production apparente de gaz peuvent s'expliquer par la diffusion. On peut alors raisonnablement penser que les PDHs sont équivalents entre les blocs et les disques.

IV.1.3 Bilan des productions de gaz en fonction de la dose d'irradiation

L'analyse des atmosphères gazeuses des conteneurs contenant des solutions alcalines, des disques et des blocs à base de CEM I a permis de mettre évidence :

- un effet de la dose d'irradiation avec une augmentation significative de la production de H₂ avec cette dose pour le CEM I ;
- un effet du SP sur la quantité de gaz émis (cas H₂) et du type de gaz émis (cas CH₄ uniquement dans le cas du MG) ;

Les résultats obtenus mettent en évidence l'impact de la quantité de gaz produite par :

- **Radiolyse** : la radiolyse de l'eau entraîne la formation de radicaux et en particulier de O^{•-} très réactifs en solution (réactions de chimie primaire) ;

- **Recombinaison** : (réaction de chimie secondaire) les radicaux formés réagissent avec les molécules présentes en solution pour éventuellement subir des réorganisations et finalement disparaître par recombinaison. Des phénomènes entrent en compétition : la formation des PDHs inhibe la destruction du H₂ alors que la recombinaison de H₂ entraîne sa destruction. Ces phénomènes mis en jeu lors de l'irradiation de polymère en solution aqueuse sont également décrits par Von Sonntag (2003) ;
- **Rétroaction** : une forte teneur en H₂ dans l'atmosphère gazeuse augmente la probabilité de rencontre avec des radicaux et donc la recombinaison ;
- **Diffusion** : plus la longueur caractéristique de diffusion est importante (*i.e.* plus le matériau est épais), plus le temps de séjour du gaz sein du matériau est important et donc sa recombinaison est possible. Le rendement mesuré est ici un rendement apparent. Cette notion est également introduite par Cantarel *et al.* (2019) qui utilisent un modèle pour reproduire l'évolution du dégagement de H₂ en fonction du niveau de saturation en eau de l'échantillon et de sa taille. Ils montrent que dans des matrices géopolymères, la quantité de H₂ mesuré libéré est plus faible lorsque l'échantillon est volumineux et saturé en eau. Dans cette étude, les matériaux cimentaires conservés dans des conditions similaires ont le même état de saturation et les dimensions des échantillons sont équivalentes, le tout pour garantir la comparaison des échantillons les uns avec les autres.

IV.2 CARACTERISATION DES ECHANTILLONS SOLIDES A BASE DE CEM I, CEM III/C ET CEM V/A UTILISES

Une caractérisation des matrices cimentaires solide a été entreprise

afin de vérifier l'intégrité du solide pour les essais de diffusion et d'observer une éventuelle évolution en fonction de la dose d'irradiation.

IV.2.1 Analyse des coulis et mortiers

Les caractérisations par μ -tomographie X (*cf.* protocole en Annexe 6.11) ont été réalisées à la DES/ISAS/DPC/SECR/LECBA (CEA-Paris Saclay) pour les matrices cimentaires utilisées lors des essais de diffusion traversante en HTO et entrante en Eu(III), pour les doses extrêmes de 0 et 250 kGy uniquement. L'ensemble des images obtenues est reporté en Annexe 11. Seuls les échantillons FC1-MG-0kGy et FC1-MG-250kGy des cellules de diffusion traversante en HTO n'ont pas pu être analysés. L'objectif est de connaître au mieux l'état des matériaux au moment des différents essais de diffusion. Pour cela, les caractérisations sont réalisées directement dans les différentes cellules. Les caractérisations par μ -tomographie X permettent : i) de vérifier l'étanchéité des collages des disques dans les cellules de diffusion traversante en HTO ; ii) d'écarter les disques fissurés ; et iii) d'observer l'arrangement tridimensionnel des bulles dans tout le volume des disques pour vérifier qu'elles ne forment pas un chemin préférentiel de diffusion qui serait pénalisant.

Les disques ayant montré un défaut de collage et/ou de la fissuration ont été écartés et remplacés par d'autres disques caractérisés à leur tour par μ -tomographie X. Les échantillons sélectionnés ne présentent aucune fissure visible aux rayons X. La présence de bulles est notable, mais celles-ci ne sont pas pénalisantes pour les essais de diffusion mis en place. L'épreuve technique 53 de l'Andra (2000) fait référence à une épaisseur de béton qui doit être supérieure à 2 fois la dimension maximum constatée des granulats. Pour éviter de former un chemin préférentiel, il sera donc préconisé que la taille des plus grosses bulles soit inférieure à un tiers de l'épaisseur du disque et que les plus petites bulles ne forment pas un « chapelet » de bulles interconnectées. L'ensemble des observations réalisées par μ -tomographie X a permis de balayer les coupes 2D en x et en z entre les deux faces des disques pour vérifier qu'il n'y avait pas de cas pénalisant montrant des grosses bulles (*cf.* Figure IV-7), ou des bulles interconnectées (*cf.* Figure IV-8) nécessitant le changement des échantillons.

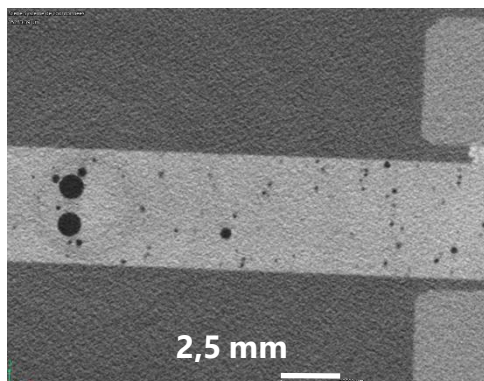


Figure IV-7. Image en niveau de gris obtenue par μ -tomographie X d'un disque de coulis à base de CEM I et SK irradié à 250 kGy (FC1-SK-250kGy) collé dans le porte échantillon d'une cellule de diffusion traversante en HTO mettant en évidence des bulles de taille importante, mais inférieure à un tiers de l'épaisseur diamètre du disque

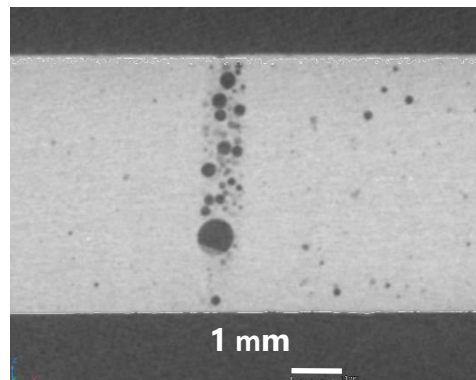


Figure IV-8. Image en niveau de gris obtenue par μ -tomographie X d'un disque de coulis à base de CEM I et MG non irradié (FC1-MG-0kGy) dans une cellule de diffusion entrante en Eu mettant en évidence un chapelet de bulles non connectées

IV.2.2 Mesure de la porosité des coulis et mortiers

Des données sont obtenues sur l'ensemble des matrices cimentaires étudiées (coulis et mortiers) par des mesures de porosité à l'eau (*cf.* Protocole en Annexe 6.10.1) et au mercure (*cf.* Protocole en Annexe 6.10.2). La détermination de la porosité accessible (ω) est réalisée à partir de la perte en eau à 105°C ($\theta_{105^\circ\text{C}}$), de la masse volumique de l'échantillon saturé ($\rho_{\text{saturé}}$), de la masse volumique de l'échantillon sec (ρ_{sec}). A partir de ces valeurs, il est ainsi possible de calculer la masse volumique des grains (ρ_{grain}). Les mesures de porosité au mercure permettent de déterminer la porosité au mercure (ω_{Hg}), la masse volumique absolue (ρ_{abs}), la masse volumique apparente (ρ_{app}) et la distribution porale. L'ensemble des données est reporté en Annexe 12.1. Les valeurs de porosité à l'eau et Hg sont représentées en Figure IV-9 et la perte en eau à 105°C en Figure IV-10.

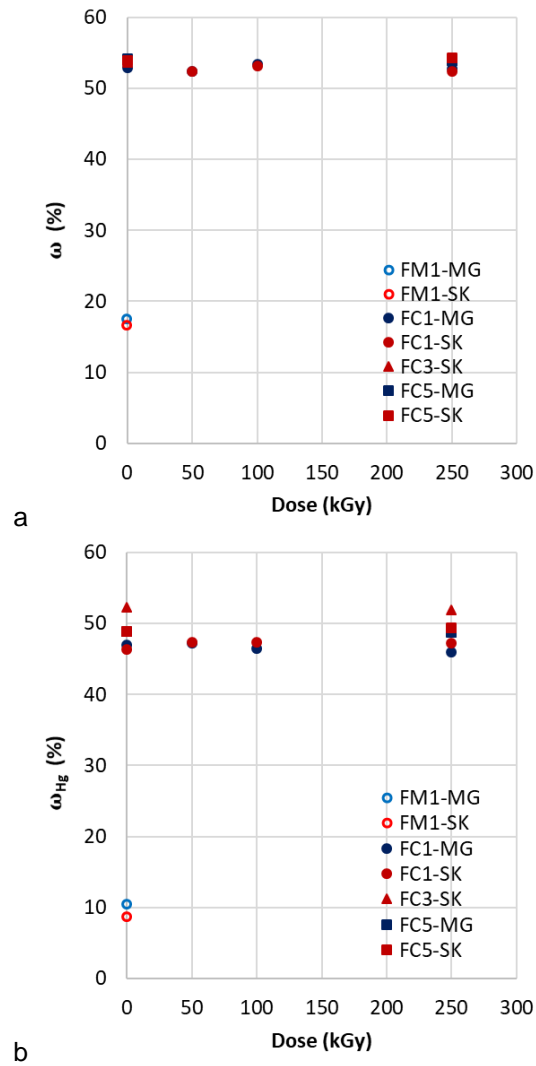


Figure IV-9. Résultats des mesures de la porosité à l'eau, ω en %, (a) et de la porosité au mercure, ω_{Hg} en % (b) pour toutes les matrices cimentaires étudiées.

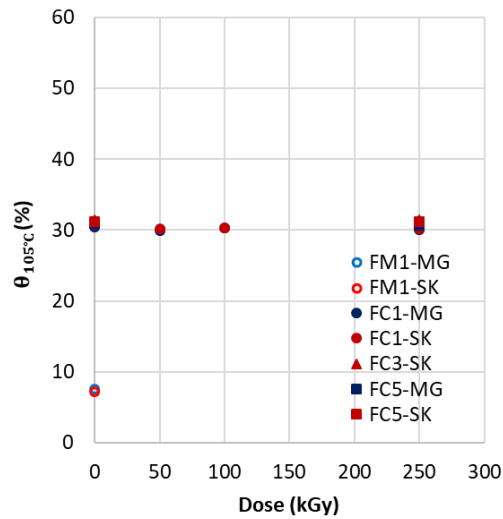


Figure IV-10. Résultats des mesures de la perte en eau à 105°C, $\theta_{105^\circ\text{C}}$ en %, pour toutes les matrices cimentaires étudiées.

Les valeurs de porosité obtenues par mesure de porosité à l'eau sont légèrement supérieures à celles obtenues par mesure de porosité au Hg (cf. Figure IV-10). Cet écart s'explique par les diamètres de pores considérés lors de deux mesures : la porosité au mercure ne permet de pas de prendre en compte les pores de diamètres inférieurs à 3 nm.

Pour les différentes matrices cimentaires étudiées, des écarts significatifs et attendus sont observés entre les mortiers et les coulis dus aux proportions eau, ciment et sable/filler introduites. Par contre, aucune différence n'est observée selon le SP introduit et aucune évolution n'est mise en évidence en fonction de la dose d'irradiation. Bien que la valeur de la porosité ne varie pas avec la dose, une modification de la répartition de la classe des pores est tout de même observée avec la dose comme le montre la Figure IV-11 pour un coulis CEM I à base de MG (FC1-MG) avant et après irradiation. Cette variation est plutôt observée pour les matériaux à base de CEM I comme le montre Bouniol (2021).

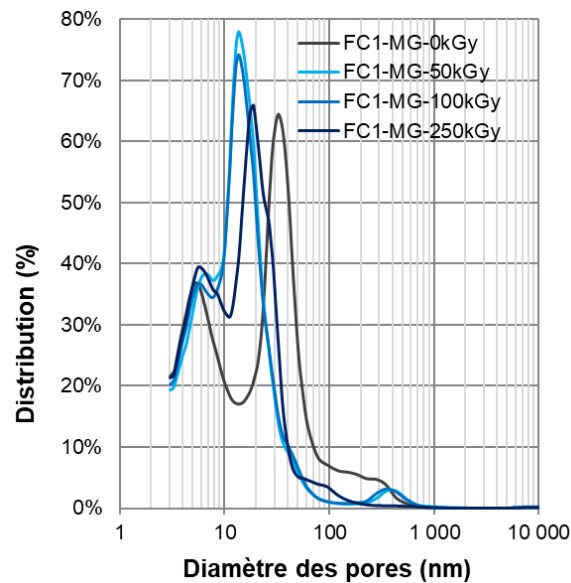


Figure IV-11. Distribution porale moyenne en fonction du diamètre des pores pour les coulis à base de CEM I et de MG (FC1-MG) irradiés (50, 100 et 250 kGy) ou non (0 kGy).

IV.2.3 Analyse cristallographique des coulis et mortiers

Les phases cristallines contenues dans toutes les matrices cimentaires à plus de 1%_m. ont été détectées par diffraction aux rayons X (cf. Protocole en Annexe 6.12). Les analyses n'ayant pas été réalisées en présence d'un étalon interne, les phases identifiées n'ont pas été quantifiées. La Figure IV-12 représente le diffractogramme brut obtenu pour un coulis non irradié à base de CEM I et de MG (FC1-MG-0kGy).

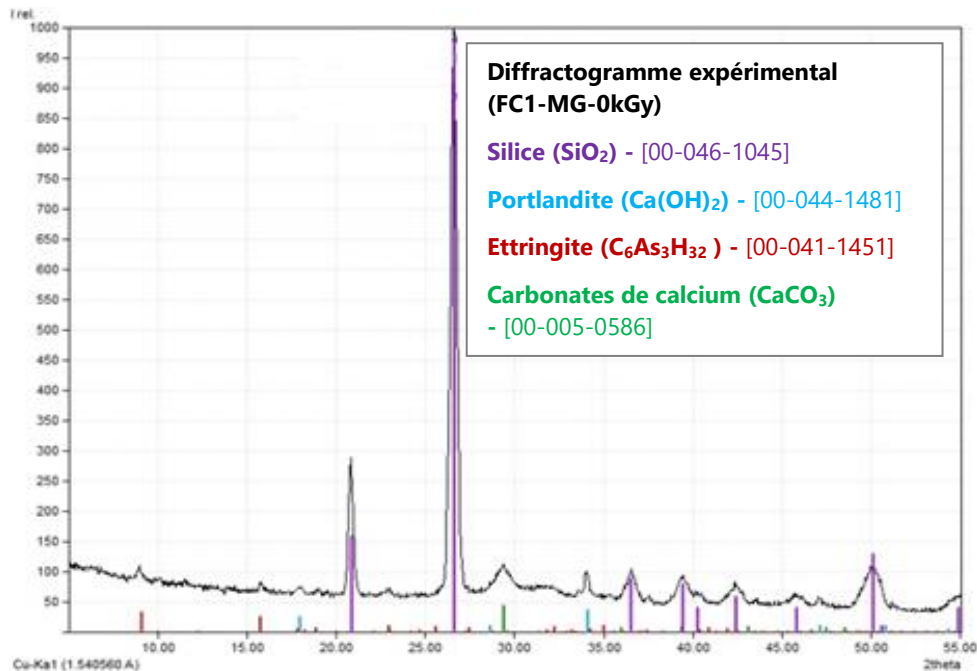


Figure IV-12. Diffractogramme brut de rayons X d'un coulis non irradié à base de CEM I et de MG (FC1-MG-0kGy).

Ce diffractogramme met en évidence 4 phases cristallines majoritaires contenues dans cette matrice cimentaire : la silice (SiO_2), la portlandite (Ca(OH)_2), l'ettringite ($\text{C}_6\text{As}_3\text{H}_{32}$ ou trisulfo-aluminate de calcium hydraté) et les carbonates de calcium (CaCO_3). La silice, provenant du filler siliceux introduit majoritairement dans la formulation, est présente. La portlandite, quant à elle, provient de la réaction exothermique de l'eau avec la chaux vive (CaO) et des différentes phases anhydres présentes dans le ciment qui n'a pas réagi pour former les oxydes C_3S et C_2S . L'ettringite, due à l'hydratation des aluminates de calcium, est aussi identifiée. Enfin les carbonates de calcium, dépendant des phénomènes de carbonatation (entreposage des matériaux en présence de CO_2 de l'air) apparaissent. Les phases amorphes comme les CSH ne sont pas identifiables par cette technique.

L'ensemble des diffractogrammes obtenus pour toutes les matrices cimentaires étudiées est reporté en Annexe 13. Ils ne montrent aucune différence significative des phases en présence, quels que soient la formulation (mortier et coulis), le ciment utilisé, le SP additionné et la

dose d'irradiation reçue.

IV.2.4 Bilan de la caractérisation des matrices cimentaires

L'identification des phases cristallines majoritaires (silice, portlandite, ettringite et carbonates de calcium), les mesures de porosité et de perte en eau n'ont révélé aucune différence significative due au SP. Par contre, une modification de la répartition de la classe des pores a été observée en fonction de la dose d'irradiation, essentiellement pour les coulis à base de CEM I. Des différences attendues ont également été observées entre les coulis et les mortiers due aux proportions eau, ciment et sable/filler introduites.

Enfin la caractérisation des différentes matrices cimentaires étudiées a permis de valider l'utilisation des différents disques pour les essais de diffusion traversante en HTO et entrante en Eu. Les disques ayant montré un défaut de collage et/ou de la fissuration ont été écartés et remplacés. Les bulles présentes sont de tailles variées et en quantité non négligeable, mais l'ensemble des observations n'a pas mis en évidence de cas pénalisants nécessitant la mise à l'écart des échantillons.

IV.3 CARACTERISATION DES SOLUTIONS DEGRADEES

Les solutions alcalines additionnées de SP (dimensionnées pour caractériser quantitativement la dégradation du SP) et les solutions porales extraites par pressage (de quantité limitée par le volume extrait) ont été caractérisées.

IV.3.1 Évolution des solutions alcalines additionnées de superplastifiant en fonction de la dose d'irradiation

Les solutions alcalines additionnées de SP mises en équilibre avec du mortier CEM I broyé ont été étudiées avant et après irradiation, pour toutes les doses obtenues (25, 50, 100 et 250 kGy) afin de caractériser les modifications dues à l'hydrolyse basique et la radiolyse des molécules contenues dans les solutions commerciales de MG et de SK. Les solutions sont filtrées (filtre-seringue polyéther sulfone 0,2 µm diamètre 25 mm stérile, Thermofisher) afin de retirer les particules de broyat de mortier en suspension. Différentes techniques d'analyses sont utilisées afin d'obtenir des données élémentaires (pH, COT, CI),

d'observer l'évolution éventuelle des groupements fonctionnels (IRTF), de la réponse spectrale (UV-Visible), de la chaîne polymérique des SPs (SEC) et enfin de caractériser des PDHs (CI).

IV.3.1.1 Données élémentaires en fonction de la dose d'irradiation (pH et COT)

Les mesures de pH et de COT ont été réalisées selon les protocoles en Annexe 6.1 et 6.2 respectivement. L'ensemble des données est reporté en Annexe 15 en fonction de la dose d'irradiation.

Les pH sont identiques pour toutes les solutions avec un pH de $13,3 \pm 0,1$. Ce pH est cohérent avec celui de la solution synthétique préparée à $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH et $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH. Le pH n'évolue pas après irradiation, quels que soient le SP et la dose. La formation éventuelle de PDHs aurait pu modifier ce pH, mais la mise en équilibre de mortier de CEM I broyé a pu servir de tampon dans ce cas. Toutes les irradiations ont bien eu lieu en condition basique.

En ce qui concerne les mesures de COT, des tests préliminaires ont été réalisés sur quelques échantillons pour déterminer la meilleure procédure de prélèvement en solution. Pour cela, la concentration de COT d'une solution alcaline additionnée en SP a été mesurée : 1) après prélèvement de la solution sans agitation préalable ; 2) après prélèvement immédiatement après agitation vive ; 3) après prélèvement d'une aliquote de la solution filtrée (filtre-seringue PES $0,2 \mu\text{m}$ diamètre 25 mm stérile, Thermofisher) ; et 4) après prélèvement de la solution après ultracentrifugation ($25\,000 \text{ tr/min}$ soit $50\,000 \text{ g}$ pendant 30 min). Aucune différence significative sur la mesure de COT n'est observée. La mesure sur des échantillons filtrés est retenue. Les résultats sont présentés en Figure IV-13 pour les solutions alcalines additionnées de MG (■) et SK (●) en fonction de la dose. Les concentrations de COT mesuré après filtration dans les solutions alcalines additionnées de SP correspondent aux valeurs introduites. En effet, les solutions commerciales de MG et de SK, dont les concentrations de COT sont connues (cf. §III.1.2.2), sont introduites à hauteur de 10 et 20 g L^{-1} (cf. §III.2.3.1) soit environ $1\,051$ et $3\,399 \text{ mg}_C \text{ L}^{-1}$ pour le MG et le SK (traits en pointillée), respectivement. Ces résultats ne révèlent aucune évolution significative du COT avec la dose.

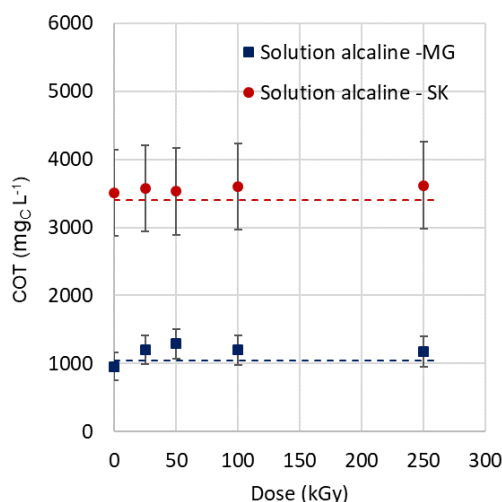


Figure IV-13. Concentrations de COT introduit (trait en pointillée) et mesuré dans les solutions alcalines additionnées de MG (■) et SK (●) en fonction de la dose.

IV.3.1.2 Analyse des groupements fonctionnels en fonction de la dose d'irradiation (IRTF)

Les solutions alcalines additionnées de SP ont été analysées par IRTF (cf. protocole en Annexe 6.6) pour observer d'éventuels phénomènes de dégradation due à l'hydrolyse basique et/ou à la radiolyse. Les spectres sont reportés en Annexe 16. Aucune différence significative n'a pu être observée, car la présence des sels gêne l'exploitation des spectres et empêche une comparaison des spectres avant irradiation et après irradiation.

IV.3.1.3 Réponses spectrales des SPs (UV-Visible)

Les solutions alcalines additionnées de SP ont été analysées par UV-Visible (cf. protocole en Annexe 6.7) pour connaître leur réponse spectrale en vue des analyses SEC mais aussi pour observer une potentielle dégradation hydrolytique ou radiolytique. Les spectres UV-Visible correspondant au MG sont reportés en Annexe 15.1. Comme lors de l'analyse de la solution commerciale MG (cf. Annexe 17.1), aucune bande caractéristique n'est observée quelle que soit la dose. Les spectres UV-Visible correspondant au SK sont quant à eux présentés en Figure IV-14. La solution alcaline non additionnée (BLC,

vert) et celles additionnées de SK non irradiée (gris) et irradiée à 100 kGy (rouge), sont comparées.

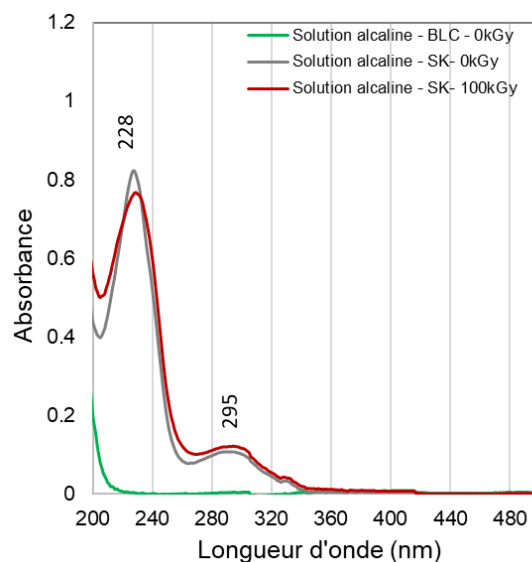


Figure IV-14. Spectres UV-Visible des solutions alcalines non additionnées (BLC) (vert), additionnées de SK non irradiée (0 kGy) (gris) et irradiée (100 kGy) (rouge) – dilution par 400 dans de l'eau Milli-Q

Les bandes caractéristiques du SK à 228 et 295 nm (cf. §III.1.2.4) ne sont pas détectées dans la solution alcaline non additionnée. La lixiviation du mortier ajouté lors de la préparation des solutions alcalines ne conduit pas au relâchement de molécules organiques caractéristiques du SK. Les deux bandes caractéristiques du SK sont quant à elles bien observées dans les solutions alcalines additionnées de SP avant et après irradiation.

IV.3.1.4 Évolution de la chaîne polymérique en fonction de la dose d'irradiation (SEC)

Les solutions alcalines additionnées de SP sont analysées par SEC (cf. protocole en Annexe 6.9) pour observer l'évolution de la masse molaire moyenne (\overline{M}_w) de la chaîne polymérique en fonction de la dose. La solution alcaline non additionnée (BLC) n'est pas représentée, car aucun signal n'est observé. La Figure IV-15 représente les chromatogrammes SEC des solutions alcalines additionnées de MG non irradiée (gris) et irradiées à 25, 50, 100 et 250 kGy. Les

chromatogrammes SEC sont obtenus avec une détection RI.

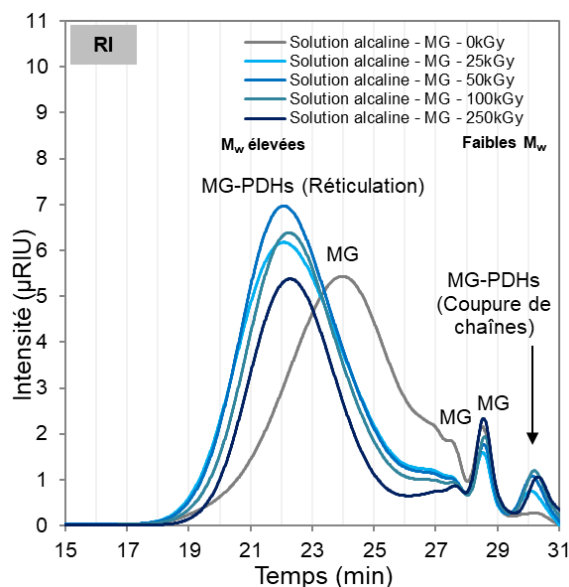


Figure IV-15. Chromatogrammes SEC avec détection RI des solutions alcalines additionnées de MG non irradiée (0 kGy) et irradiées (25, 50, 100 et 250 kGy)

Lors de l'analyse de la solution commerciale de MG (cf. §III.1.2.5), un large pic correspondant aux valeurs de \overline{M}_w les plus élevées ($t_R = 24$ min) et 2 pics correspondant aux valeurs de \overline{M}_w les plus faibles ($27 < t_R < 31$ min) sont identifiés (noté « MG »). Ces pics sont présents dans la solution alcaline additionnée de MG non irradiée (gris). Après irradiation, des produits de dégradation apparaissent (noté « MG - PDHs »). Ces produits pourraient être issus de la coupure des chaînes latérale à motif PEG comme évoquée par Palacios & Puertas (2004). Quelle que soit la dose, le pic à 24 min tend à se décaler vers un temps de rétention plus court ($t_R = 22$ min), soit des valeurs de \overline{M}_w plus grandes. Ce décalage est représentatif d'un phénomène de réticulation du matériau sous radiolyse. Parallèlement, l'apparition d'un pic correspondant à des molécules de faibles valeurs de \overline{M}_w ($t_R = 30$ min) met en évidence des coupures de chaînes des polymères contenus dans la solution commerciale de MG.

La Figure IV-16 représente les chromatogrammes SEC des solutions alcalines additionnées de SK non irradiée (gris) et irradiées à 25, 50, 100 et 250 kGy. Les chromatogrammes SEC sont obtenus avec une détection UV-Visible à 290 nm.

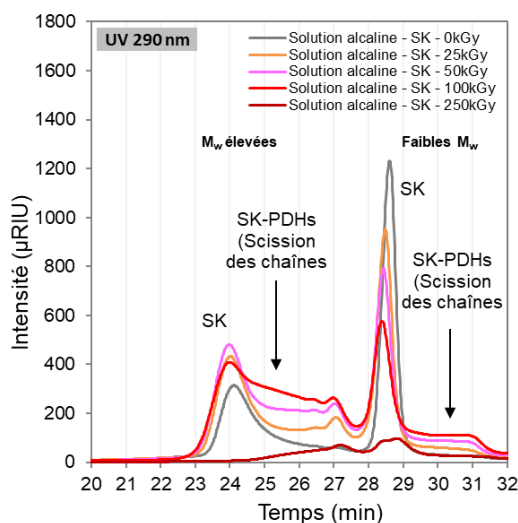


Figure IV-16. Chromatogrammes SEC avec détection UV-Visible (290 nm) des solutions alcalines additionnées de SK non irradiées (0 kGy) et irradiées (25, 50, 100 et 250 kGy)

Lors de l'analyse de la solution commerciale de SK (cf. §III.1.2.5), deux pics correspondant aux valeurs de \overline{M}_w les plus élevées ($t_R = 28,5$ min) et les plus faibles ($t_R = 24$ min) sont identifiés (noté « SK »). Ils sont bien présents dans la solution alcaline adjuvantée de SK non irradiée (gris). Après irradiation, des produits de dégradation apparaissent (noté « SK -PDHs»). Quelle que soit la dose, un épaulement est observé pour chacun de ces pics. Cet épaulement tend à s'accroître avec la dose d'irradiation. Cette évolution progressive indique des coupures de chaînes des polymères contenus initialement dans la solution commerciale de SK. Les résultats obtenus lors de l'analyse de la solution alcaline adjuvantée de SK irradiée à 250 kGy ne semblent pas suivre la tendance décrite précédemment ; un problème analytique est envisagé.

Les phénomènes de réticulation et/ou de coupure des chaînes des polymères sous radiolyse sont observés pour les deux SP. Ces phénomènes apparaissent dès 25 kGy et évoluent jusqu'à 250 kGy.

IV.3.1.5 Caractérisation des PDHs en fonction de la dose d'irradiation

- Formation d'acétate dans les solutions alcalines additionnées de MG

L'analyse des solutions alcalines additionnées de MG a été réalisée par CI (cf. protocole en Annexe 6.5). Les concentrations sont reportées en Annexe 18. Elle met en évidence la formation d'un PDH dans des concentrations quantifiables, l'anion acétate (CH_3COO^-). Ce marqueur de la dégradation du MG n'est pas détecté dans la solution alcaline non additionnée (BLC) et n'est pas quantifiable ($< \text{LQ}$) dans les solutions alcalines additionnées de MG avant irradiation (0 kGy). Il apparaît sous irradiation et sa concentration augmente avec la dose (●). Sa présence ne semble pas due à de l'hydrolyse basique, mais uniquement à la radiolyse du MG. La Figure IV-17 représente l'évolution de la concentration d'acétate mesurée dans les solutions alcalines additionnées de MG en fonction de la dose.

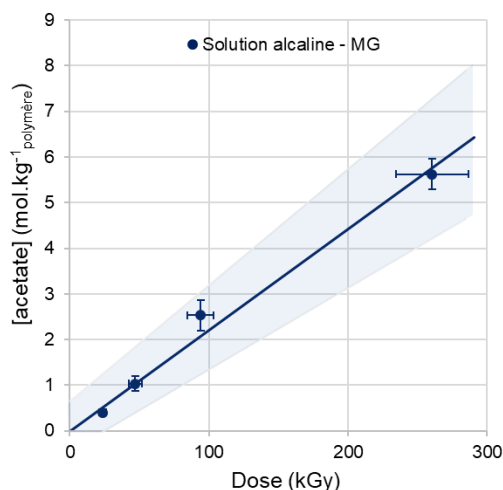


Figure IV-17. Concentrations d'acétate dans les solutions alcalines additionnées de MG en fonction de la dose (25, 50, 100 et 250 kGy) - Données expérimentales (●) avec les incertitudes associées - Régression linéaire (—) avec la propagation des incertitudes associées (zone ombrée).

Le mécanisme de formation de l'acétate à partir de la structure du MG n'est pas connu à l'heure actuelle. Néanmoins, à partir des données obtenues pour des doses allant jusqu'à 250 kGy, il a été possible de calculer son rendement de formation en solution :

$$G_{\text{acétate}} (\mu\text{mol J}^{-1}) = (4,4 \pm 0,8) \cdot 10^{-2} \text{ en solution}$$

Pour évaluer l'état de dégradation du polymère en solution, un taux de conversion du polymère en fonction de la dose est estimé à partir de l'Équation IV-2 ($M_{\text{monomère PEG}} = 44 \text{ g mol}^{-1}$). Les données sont détaillées dans le Tableau IV-5.

$$\text{Taux de conversion} = \frac{n_{\text{acétate}}}{n_{\text{monomère PEG}}} \times 100 \quad \text{Équation IV-2}$$

avec :

$n_{\text{acétate}}$, le nombre de moles d'acétate par kilogramme de polymère ;

$n_{\text{monomère PEG}}$, le nombre de moles de monomère de type PEG par kilogramme de polymère soit $22,7 \text{ mol monomère kg}^{-1}_{\text{polymère}}$. (cf. Calcul en Annexe 14.1).

Tableau IV-5. Taux de conversion du MG en solution en fonction de la dose d'irradiation.

Dose (kGy)	Taux de conversion (%)
0	-
25	$1,8 \pm 0,3$
50	$4,6 \pm 0,7$
100	11 ± 2
250	25 ± 2

A 250 kGy, le taux de conversion obtenu suggère que la structure du polymère est dégradée à 25%. La concentration d'acétate mesuré dans la solution alcaline additionnée de MG après irradiation à 250 kGy semble faible ($5,6 \text{ mol kg}^{-1}_{\text{polymère}}$). Si la tendance observée jusqu'à 100 kGy en Figure IV-17 est extrapolée jusqu'à 250 kGy, la concentration d'acétate atteindrait plutôt $6,7 \text{ mol.kg}^{-1}_{\text{polymère}}$, soit 18% de plus. Le rendement de production d'acétate semble diminuer. Les incertitudes de mesure étant importantes, l'acquisition de données à des doses plus fortes serait nécessaire pour conforter cette observation.

- Formation d'ions sulfate et sulfite dans les solutions alcalines additionnées de SK

Les analyses par CI (cf. protocole en Annexe 6.5) mettent en évidence la formation des anions sulfite (SO_3^{2-}) et sulfate (SO_4^{2-}) dans les solutions alcalines additionnées de SK. Les concentrations sont récapitulées en Annexe 18. Ces anions ne sont pas détectés dans la solution alcaline non additionnée (BLC). La présence des anions sulfite est attribuée à la perte des groupements sulfonates du SP. La présence des anions sulfate est attribuée à l'oxydation des anions sulfite. Le ratio des deux concentrations évoluant dans le temps, la concentration des deux anions est sommée dans la suite de l'étude. La Figure IV-18 représente l'évolution de la somme des concentrations de sulfate et sulfite, marqueurs de la dégradation du SK, mesurés dans les solutions alcalines additionnées de SK en fonction de la dose.

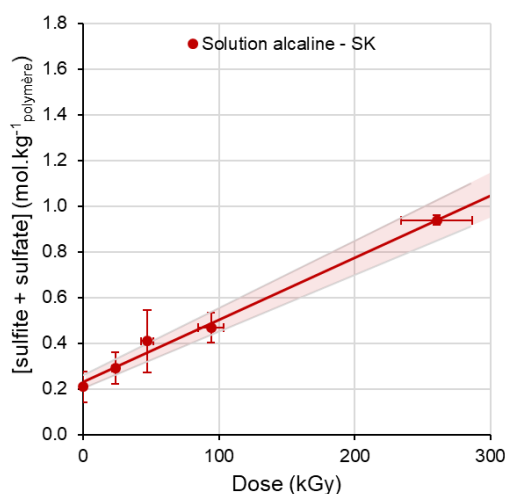


Figure IV-18. Concentrations de (sulfite et sulfate) dans les solutions alcalines additionnées de SK en fonction de la dose (0, 25, 50, 100 et 250 kGy) - Données expérimentales (●) avec les incertitudes associées - Régression linéaire (—) avec la propagation des incertitudes associées (zone ombrée).

Selon un calcul PHREEQC, la concentration de sulfate dans la solution alcaline non additionnée devrait être d'environ $0,3 \text{ mmol L}^{-1}$, en prenant en compte les phases d'ettringite et de monosulfoaluminate à l'équilibre (pH13,3). Moins de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de sulfate sont mesurées dans cette solution. Les anions sulfite et sulfate mesurées dans les

solutions additionée de SK, dans des concentrations supérieures à 1,4 mmol L⁻¹ (soit 0,21 mol kg⁻¹_{polymère}), proviennent donc bien du SK. Les anions sulfite et sulfate sont formés sous hydrolyse basique seule, ce qui laisse à penser que les solutions continuent d'évoluer dans le temps. Les concentrations des anions sulfite et sulfate en solution augmentent avec la dose. La dégradation du SK commence sous hydrolyse basique seule et continue sous radiolyse. Le rendement de formation de ces molécules en solution est calculé avec les données obtenues pour des doses allant jusqu'à 250 kGy.

$$G_{(\text{sulfite}+\text{sulfate})} (\mu\text{mol J}^{-1}) = (1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} \text{ en solution}$$

Pour évaluer l'état de dégradation du polymère en solution, un taux de conversion du polymère en fonction de la dose d'irradiation est estimé à l'aide de l'Équation IV-3 ($M_{\text{monomère PNS}} = 230 \text{ g mol}^{-1}$). Les données sont détaillées dans le Tableau IV-6.

$$\text{Taux de conversion} = \frac{n_{\text{sulfite}+\text{sulfate}}}{n_{\text{monomère PNS}}} \times 100 \quad \text{Équation IV-3}$$

avec :

$n_{\text{sulfite}+\text{sulfate}}$, le nombre de moles de sulfite et sulfate par kilogramme de polymère ;

$n_{\text{monomère PNS}}$, le nombre de moles monomère de PNS par kilogramme de polymère soit 4,3 mol_{monomère} kg⁻¹_{polymère}. (cf. Calcul en Annexe 14.1).

Tableau IV-6. Taux de conversion du SK en solution en fonction de la dose d'irradiation.

Dose (kGy)	Taux de conversion (%)
0	4,8 ± 1,6
25	6,7 ± 1,6
50	9,4 ± 3,2
100	11 ± 2
250	22 ± 2

IV.3.1.6 Bilan sur l'évolution des solutions additionnées de SP en fonction de la dose d'irradiation

L'analyse des solutions alcalines additionnées de SP avant et après irradiation permet d'observer des phénomènes de dégradation du SP. Les analyses SEC mettent en évidence une dégradation des chaînes polymériques en solution et plus exactement des phénomènes de coupures de chaînes et de réticulation. Ces phénomènes sont observés pour les deux SPs et ils augmentent avec la dose d'irradiation. Ils sont bien décrits dans la littérature pour l'acide polyacrylique (Kadlubowski *et al.*, 2003) , l'acide polyméthacrylique (Ulanski *et al.*, 1999) et les polymères en solution de manière plus générale (Von Sonntag, 2003). Les analyses CI confirment la dégradation des deux SPs en solution en fonction de la dose et mettent en évidence, pour chacun des SPs étudiés, la formation d'un marqueur de la dégradation. Ils sont différents selon le SP ajouté : formation d'acétate dont le mécanisme reste encore inexpliqué, et formation de sulfite et sulfate due à la perte des groupements sulfonates, pour le MG et le SK, respectivement. Leur dosage a permis de calculer un taux de conversion pour estimer l'état de dégradation des SPs. Ils sont comparables pour les deux SPs à doses équivalentes. A 250 kGy un taux de conversion compris entre 22 et 25% est calculé. Enfin, le SK, bien que *a priori* plus radio-résistant par son caractère aromatique, montre une sensibilité à l'hydrolyse basique seule (sans irradiation) ce qui ne semble pas être le cas du MG.

PHREEQC permet de calculer la participation des complexes acétate et sulfate à partir de la base de données Thermochimie version 10a et en fonction des constantes thermodynamiques (*cf.* Annexe 2). Pour les concentrations maximales des marqueurs de dégradation mesurés en solution alcaline, soit 11,7 mmol L⁻¹ d'acétate et 6 mmol L⁻¹ de sulfite + sulfate, les participations des complexes Eu(Acetate)²⁺ et Eu(SO₄)⁺ au coefficient de Ringböm (*cf.* développement au Chapitre V et Annexe 20) sont de :

- $\beta_{\text{Eu(Acetate)}_2^+} \times (\text{Acetate}^-) = 6,86$ pour MG
- $\beta_{\text{EuSO}_4^+} \times (\text{SO}_4^{2-}) = 3,23$ pour SK

pour des valeurs importantes pour Eu(OH)₃(aq) et Eu(OH)₂⁺ dans les deux cas :

- $\beta_{\text{Eu(OH)}_3}/(\text{H}^+)^3 = 3.19.10^{13}$
- $\beta_{\text{Eu(OH)}_2^+}/(\text{H}^+)^2 = 6.05.10^{10}$

La participation des complexes Eu-acétate et Eu-sulfate sera donc extrêmement minoritaire lors de l'ajout de Eu ($10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$), et Eu resterait à 99,7% sous forme Eu(OH)_3 et 0.3% sous forme Eu(OH)_2^+ .

L'identification de produits de dégradation n'étant pas exhaustive dans cette étude, des analyses complémentaires par SLRT permettront d'observer ou non la formation de complexes avec d'autres molécules organiques présentes en solution après dégradation.

IV.3.2 Évolution des solutions porales extraites en fonction de la dose d'irradiation

L'ensemble des solutions porales extraites par pressage des mortiers et coulis à base de MG et de SK ont été analysées. Les solutions sont filtrées (filtre-seringue polyéther sulfone $0,2 \mu\text{m}$ diamètre 25 mm stérile, Thermofisher) afin de retirer d'éventuelles particules de PCH en suspension après pressage. Ces analyses ont permis de :

- ✚ dimensionner les calculs PHREEQC et mieux interpréter les résultats des essais de spéciation réalisés en solution porale ;
- ✚ comparer leur composition à celle des solutions alcalines additionnées de SP.

IV.3.2.1 Données élémentaires en fonction de la dose d'irradiation (pH, COT, anions et cations inorganiques)

Des mesures de pH, de COT et des éléments inorganiques et organiques par CI et UV-Visible (*cf.* protocole en Annexe 6) ont été effectuées sur les solutions porales extraites des mortiers et coulis à base de MG et de SK non irradiés (0 kGy) et irradiés (50, 100 et 250 kGy). L'ensemble des valeurs est récapitulé en Annexe 19. Les mesures concernant les mortiers se sont limitées au pH et cations majeurs (Na^+ et K^+) faute de quantité suffisante de solution.

Les valeurs de pH sont représentées en Figure IV-19 pour les

différentes solutions porales étudiées.

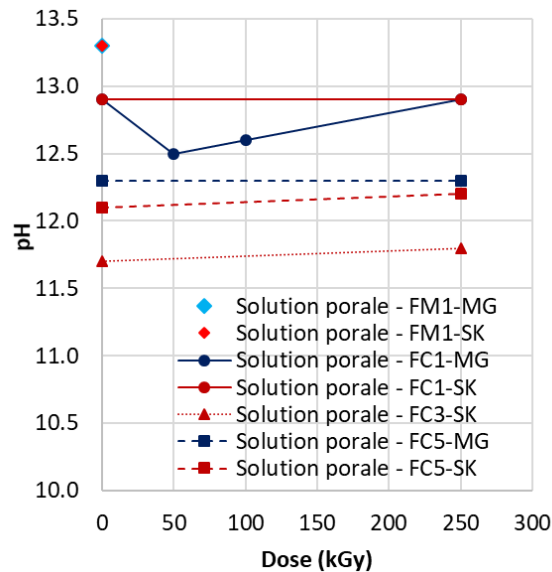


Figure IV-19. Valeurs de pH mesurées dans les solutions porales extraites des mortiers et coulis à base de MG et de SK non irradiés (0 kGy) et irradiés (50, 100 et 250 kGy).

Les valeurs de pH obtenues pour les mortiers (♦) sont cohérentes avec les données de la littérature pour ce type de matériau pour un état frais (Bourbon, 2009) et avec les concentrations obtenues en cations majeurs. Pour les coulis à base de CEM I (●), les valeurs sont comprises entre 12,5 et 12,9 quels que soient le SP et la dose. Les valeurs mesurées dans les coulis à base de CEM I sont cohérentes avec les concentrations des éléments majeurs mesurés, soit pH 12,7 et 12,8 pour les solutions porales extraites des coulis à base de MG et de SK, respectivement. Pour les coulis à base de CEM III/C(▲) et CEM V/A (■), les valeurs de pH sont inférieures à 12,5. Les ciments introduits comportant moins de clinker, les coulis ne contiennent pas de portlandite qui tamponne le pH à 12,5.

La Figure IV-20 représente les concentrations des anions (Cl^- , SO_3^{2-} + SO_4^{2-}) et cations inorganiques (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Si) mesurés dans les solutions porales en fonction de la dose.

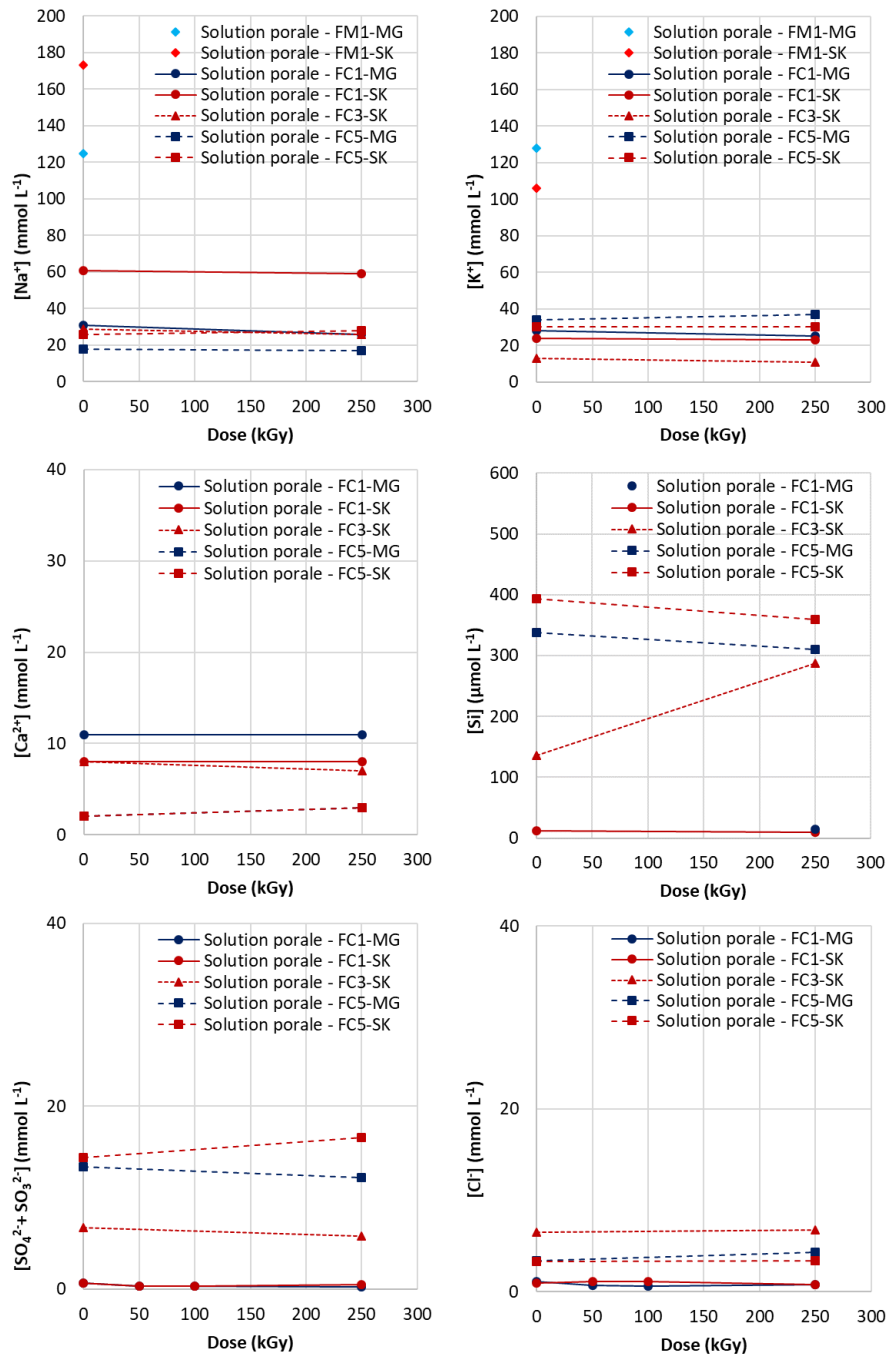


Figure IV-20. Anions et cations inorganiques mesurés dans les solutions porales extraites des mortiers et coulis à base de MG et de SK non irradiés (0 kGy) et irradiés (50, 100 et 250 kGy).

En ce qui concerne les cations inorganiques Na⁺ et K⁺, les concentrations diffèrent entre les mortiers (◆) et les coulis à base de

CEM I (●). Cet écart est dû aux proportions eau, ciment et sable/filler introduites. Entre les coulis à base CEM I (●), CEM III/C (▲) et CEM V/A (■), les concentrations de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- sont du même ordre de grandeur et les variations sont limitées quel que soit le ciment, le SP et la dose. Par contre les dosages de Si et des $\text{SO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ mettent en évidence des concentrations plus importantes dans les coulis à base de CEM I que ceux à base de CEM III/C et CEM V/A. La fumée de silice et le laitier contenus dans les CEM III/C et CEM V/A expliquent la plus grande concentration de Si en solution et la formation des $\text{SO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ par oxydation des sulfures respectivement.

Les concentrations de COT mesuré dans les solutions porales sont représentées en Figure IV-21 en fonction de la dose.

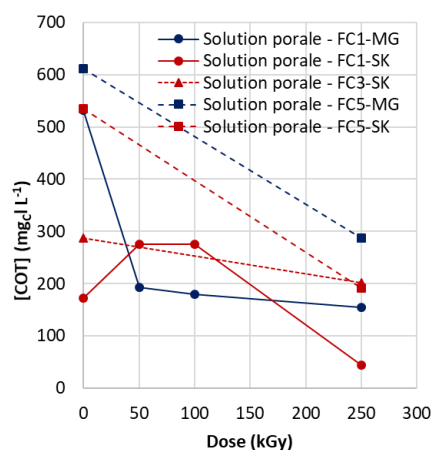


Figure IV-21. COT mesurés dans les solutions porales extraites des coulis à base de MG et de SK non irradiés (0 kGy) et irradiés (50, 100 et 250 kGy).

Pour tous les coulis étudiés, la concentration de COT mesuré diminue avec la dose. Pour le coulis CEM I à base de SK irradiées aux doses intermédiaires (FC1-SK-50 et 100 kGy) la tendance ne semble pas respectée. Ces deux échantillons ont été pressés plus tardivement que ceux à 0 et 250 kGy. Sachant que le SK est sensible à l'hydrolyse alcaline (cf. §IV.3.1.5), une dégradation des molécules organiques par coupure des chaînes et donc plus facilement lixiviables est supposée. Enfin, les concentrations de COT mesuré dans les coulis à base de CEM I ont permis de connaître les facteurs de dilution à appliquer aux solutions alcalines additionnées de SP lors des essais de spéciation et

de migration pour être représentatif en matière de quantité de COT. Le dosage des anions organiques (acétate CH_3COO^- , formiate HCOO^- et oxalate C_2O_4^-) a été réalisé en première intention par Cl. Les concentrations sont reportées en Annexe 19. L'oxalate n'a pas été détecté à des concentrations supérieures à la limite de quantification soit $0,023 \text{ mmol L}^{-1}$. Les concentrations d'acétate sont quant à elles représentées en Figure IV-22. Elles ne permettent pas de boucler le bilan carbone ; entre 1 et 15% du COT de la solution porale peut être attribué à la présence d'acétate et de formiate (sauf cas FC5-MG-250kGy : 39% COT).

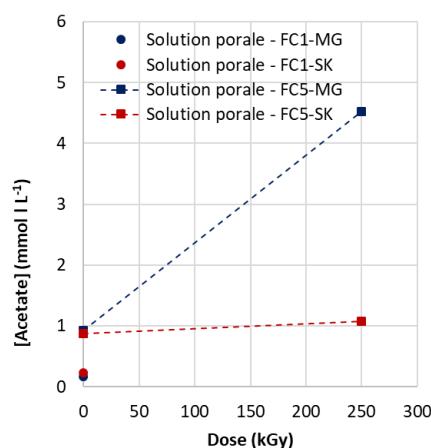


Figure IV-22. Anions acetates mesurés dans les solutions porales extraites des coulis à base de MG et de SK non irradiés (0 kGy) et irradiés (50, 100 et 250 kGy).

IV.3.2.2 Réponses spectrales des organiques contenus dans les solutions porales extraites (UV-Visible)

Dans le cas du MG, cette technique ne semble pas la plus adaptée, ce type de polymère répond peu en UV. Seule la solution porale extraite du coulis CEM V/A à base de MG non irradié (FC5-MG-250kGy) laisse apparaître un épaulement à 217 nm. Les spectres UV-Visible correspondants sont reportés en Annexe 17.3.

Les Figure IV-23 et Figure IV-24 représentent les spectres UV-Visible correspondant aux solutions porales extraites des coulis à base de SK non irradiée (**gris**) et irradiée à 250 kGy (**rouge**). Il faut alors différencier les résultats obtenus pour les coulis à base de CEM I et CEM III/C (cf. Figure IV-24) et ceux obtenus pour les coulis CEM V/A

(cf. Figure IV-23). Pour les coulis à base de CEM I et CEM III/C, les spectres UV-Visible obtenus sont comparables avant et après irradiation. En se référant au spectre obtenu pour la solution alcaline commerciale additionnée de SK (cf. analyse §IV.3.1.3 reporté en **pointillée gris**) ; la position de la bande à 228 nm est inchangée ; par contre la bande attendue à 295 nm est décalée vers des longueurs d'onde plus faibles, soit 275 nm. Ce type de déplacement pourrait correspondre une substitution différente des cycles aromatiques (Scott, 1964). Pour le coulis CEM V/A, les spectres UV-Visible obtenus avant et après irradiation sont différents. Deux bandes supplémentaires, à 255 et 345 nm, sont observées après irradiation. Elles restent non identifiées à ce jour.

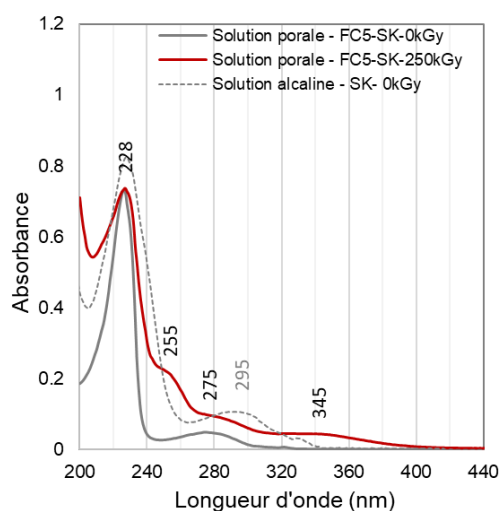


Figure IV-23. Spectres UV-Visible des solutions porales extraites du coulis CEM V/A à base de SK non irradiées (0 kGy) (gris) et irradiées (250 kGy) (rouge) diluées par 550 et 70 dans de l'eau Milli-Q respectivement et de la solution alcaline additionnée de SK non irradiée (pointillé gris) diluée par 400 fois dans de l'eau Milli-Q.

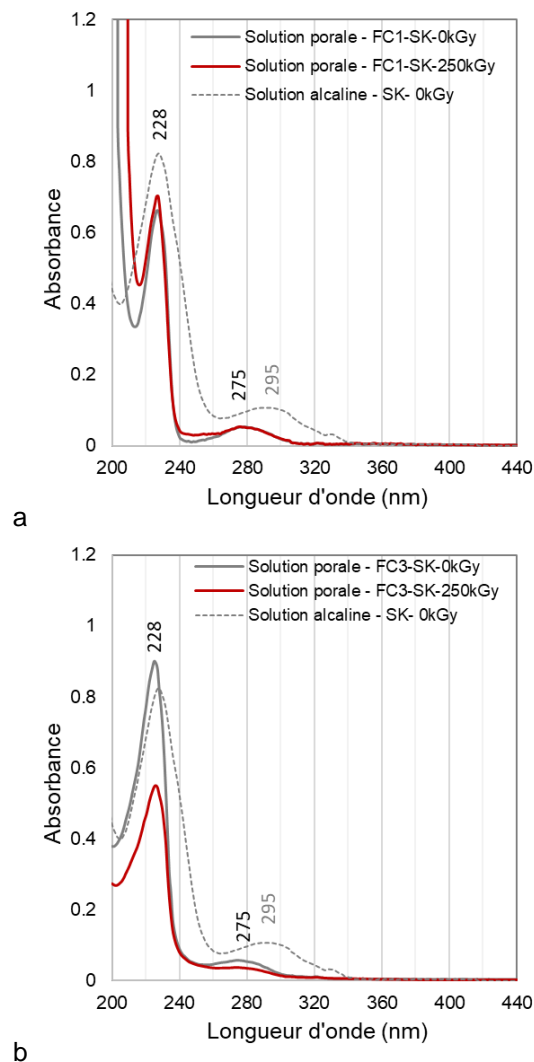


Figure IV-24. Spectres UV-Visible des solutions porales extraites des coulis CEM I à base de SK (FC1-SK) non irradiées (0 kGy) (gris) et irradiées (250 kGy) (rouge) diluées par 250 dans de l'eau Milli-Q (a), des solutions porales extraites des coulis CEM III/C à base de SK (FC3-SK) non irradiées (0 kGy) (gris) et irradiées (250 kGy) (rouge) diluées par 200 dans de l'eau Milli-Q (b) et de la solution alcaline additionnée de SK non irradiée (pointillé gris) diluée par 400 dans de l'eau Milli-Q.

Les réponses spectrales ont permis de valider le choix du détecteur utilisé lors des analyses SEC des solutions porales à base de CEM I. Les détections par RI dans le cas du MG et par UV-visible pour le SK sont retenues et restent identiques à celles utilisées pour l'analyse des solutions alcalines additionnées de SP, permettant ainsi leur

comparaison. Les bandes d'absorption ont permis d'observer des structures moins conjuguées (Scott, 1964) et des molécules organiques différentes selon le ciment utilisé. Néanmoins des analyses SEC ont été nécessaires pour conclure sur les valeurs de \overline{M}_w ou les longueurs de chaînes.

IV.3.2.3 Observation des masses molaires moyennes des organiques contenus dans les solutions porales extraites (SEC)

La Figure IV-25 représente les chromatogrammes SEC avec une détection RI des solutions porales extraites du coulis CEM I à base de MG non irradié (**gris**) et irradié à 250 kGy (**bleu**).

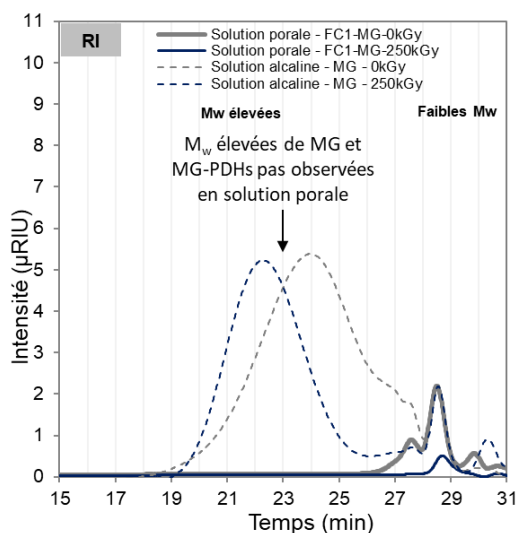


Figure IV-25. Chromatogrammes SEC avec détection RI des solutions porales extraites du coulis CEM I à base de MG (FC1-MG) non irradié (0 kGy) (gris) et irradié (250 kGy) (bleu) non diluées ainsi que la solution alcaline additionnée de MG non irradiée (pointillé gris) et irradiée à 250 kGy (pointillé bleu).

En se référant à l'analyse des solutions alcalines additionnées de MG (cf. analyse §IV.3.1.4 reportée en pointillée sur la Figure IV-25), les deux pics majoritaires correspondant aux \overline{M}_w les plus élevées du MG réticulé ($t_R = 22$ min) ou non ($t_R = 24$) ne sont pas observés, en Figure IV-25, dans les solutions porales extraites du coulis CEM I à base de MG. Les \overline{M}_w les plus élevées du MG ne sont pas extraites par pressage et donc retenues dans le matériau cimentaire. Seules les molécules de MG avec les \overline{M}_w les plus faibles sont observées dans les solutions porales. Une

différence est observée entre les chromatogrammes obtenus pour les solutions porales extraites du coulis CEM I à base de MG avant et après irradiation. Des pics correspondant aux molécules de SP avec les \overline{M}_w les plus faibles disparaissent avec l'irradiation ($27 < t_R < 31$ min). Cette observation reste inexpliquée.

La Figure IV-26 représente les chromatogrammes SEC avec une détection UV-visible des solutions porales extraites du coulis CEM I à base de SK non irradié (**gris**) et irradié à 250 kGy (**rouge**).

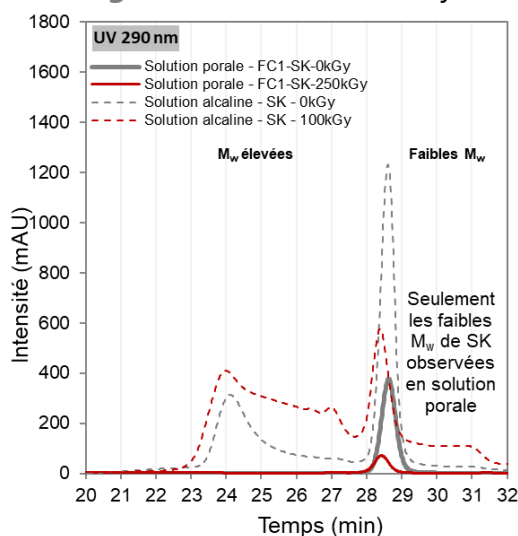


Figure IV-26. Chromatogrammes SEC avec détection UV des solutions porales extraites du coulis CEM I à base de SK (FC1-SK) non irradié (0 kGy) (gris) et irradié (250 kGy) (rouge) ainsi que la solution alcaline additionnée de SK non irradiée (pointillé gris) et irradiée à 100 kGy (pointillé rouge).

En se référant à l'analyse des solutions alcalines additionnées de SK (cf. analyse §IV.3.1.4 reportée en pointillée sur la Figure IV-26), les chromatogrammes SEC de la Figure IV-26 montrent que, avant ou après irradiation, les molécules de \overline{M}_w élevées identifiées dans les solutions alcalines additionnées ($t_R = 24$ min et les épaulements), c'est-à-dire le SP avant ou après coupures (hydrolytiques) de ses chaînes, ne sont pas observées dans les solutions porales extraites du coulis CEM I à base de SK. En ce qui concerne les molécules de \overline{M}_w les plus faibles observées dans les solutions alcalines ($t_R = 28,5$ min), elles sont retrouvées dans les solutions porales extraites du coulis CEM I à base de SK à l'état de trace. Après irradiation, ces molécules de faibles \overline{M}_w

sont observées en plus faible quantité comme cela est également le cas en solution alcaline. 0,007% du SK incorporé dans le coulis est retrouvé dans la solution porale (*cf.* calcul en annexe 14.2). Une grande partie du SP est retenue dans le matériau cimentaire et non extrait par pressage.

IV.3.2.4 Bilan des analyses des solutions porales extraites

Les solutions porales extraites par pressage contiennent des molécules organiques. Seuls l'acétate et le formiate ont été identifiés en solution, mais les concentrations mesurées ne permettent pas de boucler le bilan matière en carbone des solutions porales. Les analyses faites par UV-Visible et SEC dans les coulis à base de CEM I montrent qu'une grande partie du SP est retenue dans le matériau cimentaire et non extraite par pressage. Ce résultat indique clairement que l'ensemble des molécules organiques présentes en solution alcaline additionnée ne se retrouvent pas dans les solutions porales extraites. Les molécules présentes dans les solutions porales extraites sont de taille beaucoup plus petites que celles que soient le SP et la dose. Les plus longues chaînes des SPs resteraient adsorbées dans le matériau cimentaire, comme proposé par Fujita *et al.* (2008). En effet, ces travaux montrent également, pour les eaux porales extraites de matériaux cimentaires CEM III/C et CEM V/A à base de PCE, que la plus grande majorité du PCE est retenue par la phase solide par adsorption chimique et physique, et que les molécules dans la solution porale sont de faibles poids moléculaires. La rétention d'une partie du SP dans le matériau cimentaire à cause de sa grande taille par rapport au diamètre des pores semble peu probable. En effet, si on considère les \overline{M}_w les plus élevées du MG (80 000 g mol⁻¹) et du SK (4 000 g mol⁻¹) observées en §III.1.2.5, Bessaies-Bey (2015) indiquent que le rayon hydrodynamique de ces polymères serait inférieur à 10 nm dans une solution synthétique de PCH. Or les mesures de porosité mercure, présentées en §IV.2.2, montrent des pores de taille majoritairement supérieure à 10 nm.

Une diminution de la concentration du COT dans les solutions porales extraites après irradiation est également observée pour les deux SPs et tous les ciments. Ayant lieu sous irradiation, on peut parler d'un phénomène radiolytique. Dans le cas du coulis CEM I à base de MG

irradié 250 kGy, l'émission d'un gaz carboné, le CH₄, est observée. Mais cette quantité de carbone dégagée sous forme gazeuse est 500 fois trop faible pour compenser la baisse de carbone en solution (cf. calcul en Annexe 14.3).

A partir des concentrations de COT mesuré en solution porale, un R_d minimum des molécules organiques peut être calculée : 0,67 L kg⁻¹ et 18 L g⁻¹ pour le MG et le SK, respectivement, pour un ratio m/V de 0,8 kg L⁻¹ (cf. Calcul en Annexe 14.4). Ces valeurs indiquent que les SPs introduits initialement et les PDHs formés sont globalement retenus dans la matrice cimentaire.

IV.4 BILAN

Ce chapitre présente l'ensemble des caractérisations réalisées sur les échantillons étudiés suite à leur dégradation par hydrolyse basique et/ou radiolyse. Ainsi, les gaz émis sous irradiation, les matrices cimentaires, les solutions alcalines additionnées de SP et les solutions porales extraites par pressage de matériaux cimentaires ont été caractérisées utilisant différents outils analytiques.

La caractérisation des gaz a permis de vérifier l'état des conditions d'irradiation (anaérobie, aérobie partielle ou totale) et d'obtenir des rendements de production de gaz avec un intérêt particulier pour H₂. Les résultats ont permis d'observer l'impact de la quantité de gaz produit par des effets de radiolyse, de recombinaison, de rétroaction et de diffusion. Des phénomènes de radiolyse entrent en compétition, comme par exemple, la formation des PDHs qui inhibe la destruction du H₂ et la recombinaison de H₂ qui entraîne sa destruction.

La caractérisation des échantillons solides a mis en évidence une différence entre les coulis et les mortiers due à leur formulation. Après irradiation, une différence de la répartition des pores a été observée. Enfin la caractérisation des différentes matrices cimentaires étudiées a permis de valider l'utilisation des différents disques pour les essais de diffusion traversante en HTO et entrante en Eu(III).

Les caractérisations ont ensuite été ciblées sur les solutions alcalines additionnées de SPs qui ont été initialement préparées pour caractériser plus facilement la dégradation du SP et identifier des PDHs. Elles mettent en évidence des phénomènes de dégradation du

SP (coupures de chaînes/réticulation, formation de PDH). Ces phénomènes sont observés pour les deux SPs et ils augmentent avec la dose d'irradiation. Deux PDHs sont identifiés et utilisés comme marqueur de la dégradation : l'acétate et les sulfites/sulfates pour le MG et le SK, respectivement. Leur dosage permet de calculer un taux de conversion pour estimer l'état de dégradation des SPs. Ces taux sont comparables pour les deux SPs à doses équivalentes. A 250 kGy un taux de conversion de 22-25% est calculé, ce qui signifie qu'en solution alcaline additionnée, 22-25% de la structure du SP est dégradée. De plus, le SK, bien que plus radio-résistant *a priori* de par son caractère aromatique, montre une sensibilité à l'hydrolyse basique seule (sans irradiation) ce qui ne semble pas être le cas pour le MG. Ces solutions présentent néanmoins une majorité de SP non dégradée, soit environ 75-78% pour les échantillons à 250 kGy.

Enfin, la caractérisation des solutions porales extraites a été réalisée, mais a été limitée par la quantité de solution disponible. Les mesures de pH, de COT, des éléments majeurs en solution ainsi que des analyses UV ont été réalisées pour les échantillons alors que les analyses SEC n'ont été réalisées que pour les échantillons à base de CEM I. Les analyses des échantillons à base de CEM I montrent qu'une partie du SP est retenue dans le matériau cimentaire et non extrait par pressage. Elles indiquent clairement que les molécules organiques présentes en solution alcaline additionnée de SP sont différentes de celles contenues dans les solutions porales extraites. Les molécules présentes dans les solutions porales extraites sont de taille beaucoup plus petite quels que soient le SP et la dose. Les plus longues chaînes des SPs restent adsorbées dans le matériau cimentaire. Ces analyses ont confirmé que l'utilisation des solutions porales extraites est essentielle pour représenter au plus près le comportement des SPs sous radiolyse en milieu alcalin. Les solutions alcalines additionnées de SP ont été cependant utilisées par la suite pour observer les effets du SP en solution ou dimensionner certains essais en solution porale extraite. Une diminution significative de la concentration du COT dans les solutions porales extraites après irradiation est également observée pour les deux SPs. Ce phénomène radiolytique reste inexpliqué à ce jour.

V. EFFET COUPLE DE L'HYDROLYSE ALCALINE ET DE LA RADIOLYSE SUR LA SPECIATION DE EU(III) EN SOLUTION

Les caractérisations réalisées dans le chapitre IV montrent qu'une partie des SPs et/ou des PDHs formés sous hydrolyse basique et/ou radiolyse ne sont pas retenus dans le matériau cimentaire et sont donc extraits par pressage de la solution porale. Bien qu'en quantité réduite par rapport à celle introduite lors de la préparation, une identification exhaustive des molécules était souhaitable pour mieux prédire les phénomènes de complexation en solution. Or, seules quelques molécules (SP, acétate, formiate) ont été identifiées, mais ne permettent pas de compléter le bilan matière en carbone en solution.

Ce chapitre s'intéresse donc aux interactions entre Eu(III) et les potentiels ligands des PDHs non identifiés en solution. Eu(III) a été choisi comme analogue des RNs de degré d'oxydation +III dont la chimie vis-à-vis des fonctionnalités oxygénées est analogue à celle de l'américium(III) (Pearson, 1963) présent dans les colis de déchets MA-VL. Pour cela, des essais ont été entrepris pour :

- ✚ observer des phénomènes de complexation de Eu(III) en solution ;
- ✚ mesurer les solubilités opérationnelles de Eu(III) en solution ;
- ✚ déterminer des constantes de complexation opérationnelle.

Les propriétés de fluorescence de Eu(III) (*cf.* Annexe 6.15.1) ont permis l'observation des phénomènes de complexation Eu-ligands en solution lors des analyses SLRT (*cf.* Annexe 6.15.2). Les analyses ont été réalisées parallèlement dans les solutions alcalines additionnées de SP et les solutions porales afin d'observer l'influence des SPs et/ou des PDHs présents en solution.

Des essais de solubilité opérationnelle de Eu(III) ont permis de mesurer les limites de solubilité de Eu(III) dans les solutions alcalines additionnées de SP et les solutions porales afin de connaître l'influence des SPs et/ou PDHs présents en solution.

Des calculs ont permis d'estimer des constantes de complexation

opérationnelle pour les deux SPs différents dégradés sous hydrolyse alcaline et/ou radiolyse. Enfin, des hypothèses expliquant les résultats obtenus ont pu être proposées.

Ce chapitre a fait l'objet d'un article intitulé "Radiolysis effect on Eu(III)-superplasticizer interactions in artificial cement water and in Portland cement-based materials" (S. Legand, N. Macé, B. Muzeau, P. Le Tutour, S. Therias, and P.E. Reiller) soumis dans le journal « Journal of Hazardous Materials ».

V.1 PHENOMENE DE COMPLEXATION DE Eu(III) EN SOLUTION

L'analyse des solutions alcalines additionnées de SP et des solutions porales extraites par pressage a été entreprise par SLRT (*cf.* Protocole en Annexe 6.15.3) en fonction de la dose d'irradiation (de 0 à 250 kGy). Les solutions ont été analysées non diluées après ajout de 10^{-6} mol L⁻¹ de Eu en solution sous forme de poudre EuCl₃·6H₂O (Alfa Aesar, REacton, 99,99%, 11297). Cette concentration est considérée comme inférieure à la limite de solubilité de Eu(III) dans ces milieux selon les calculs PHREEQC en Annexe 20.1. Seuls les résultats obtenus dans le cas du MG sont présentés, car les propriétés de luminescence du SK ont masqué le signal de Eu ne permettant pas de tirer des conclusions.

La Figure V-1 présente les spectres de luminescence de Eu(III) des solutions alcalines additionnées de MG (a) et des solutions porales (b) en fonction de la dose (de 0 à 250 kGy) après normalisation à la même concentration de COT.

Comme le montre la Figure V-1a, une augmentation typique du rapport de bande ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ des espèces Eu(III) complexées (Fromentin *et al.*, 2020; Fromentin & Reiller, 2018; Reiller *et al.*, 2017) est observée dans les solutions alcalines additionnées de MG quelle que soit la dose. Dans les solutions porales, en Figure V-1b, cette formation de complexe Eu-ligand est également observée, mais avec une intensité plus faible, après normalisation à la même concentration de COT (*cf.* Données COT en Annexe 15 et 19). Les ligands présents dans les solutions alcalines additionnées de MG après hydrolyse basique et radiolyse semblent complexer plus Eu(III) que ceux présents dans les solutions porales, pour une même concentration de COT.

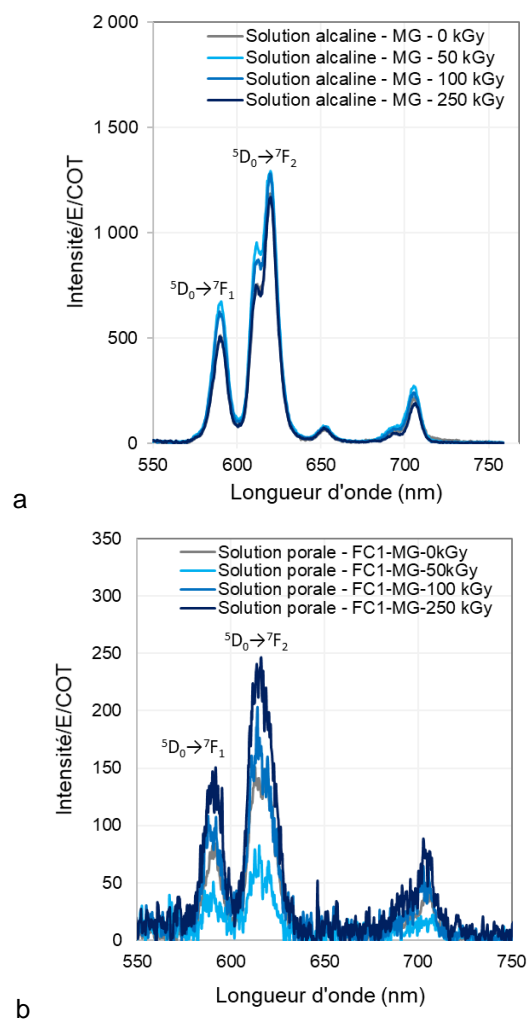


Figure V-1. Évolution des spectres de luminescence de Eu(III) dans les solutions alcalines additionnées de MG (a) et dans les solutions poreuses (b) en fonction de la dose (de 0 à 250 kGy)– $[Eu_{initial}] = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; $D = 10 \mu\text{s}$, $W = 300 \mu\text{s}$, $\lambda_{exc} = 393,8 \text{ nm}$.

Aucune détermination de constantes d'interaction n'a été possible par SLRT. Des expériences de solubilité à partir de solutions sursaturées ont ensuite été utilisées pour estimer les coefficients d'interaction.

V.2 SOLUBILITE OPERATIONNELLE DE $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{am})$

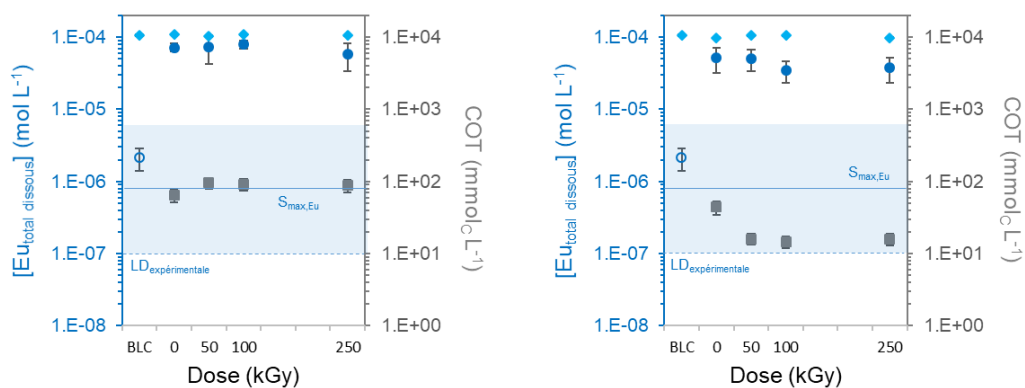
La limite de solubilité de Eu(III) dans le milieu NaOH/KOH à pH 13,3 est estimée à $10^{-(6,1 \pm 0,9)}$ mol L⁻¹ (notée « $S_{\text{max, Eu}}$ » en Figure V-2 et Figure V-3) par un calcul PHREEQC utilisant la base de données thermodynamiques PSI (Thoenen *et al.*, 2014). Ce calcul considère $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{am})$ comme phase limitant la solubilité de Eu(III) (*cf.* Calcul en Annexe 20.1) et la formation du complexe $\text{Eu}(\text{OH})_4^-$ n'est pas prise en compte comme expliqué en §II.4.1.2. Sur la base de ce calcul, la solubilité opérationnelle de Eu(III) en fonction des produits de dégradation des SPs a été mesurée par la détermination de la concentration de Eu dissous à l'équilibre après un ajout de Eu(III) supposé en excès.

Une concentration totale de Eu(III) de 10^{-4} mol L⁻¹ (Figure V-2 et Figure V-3) comprenant ¹⁵²Eu (2 kBq g⁻¹) a donc été ajoutée aux solutions alcalines additionnées de SP et aux solutions porales dans des conditions anaérobies. La source radioactive de Eu (ELSB45) contenait EuCl_3 avec $[\text{Eu}_{\text{total}}] = (5,4 \pm 1,1) \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹ et $A(^{152}\text{Eu}) = (5,7 \pm 1,1) \cdot 10^5$ Bq g⁻¹. Après un temps d'équilibrage compris entre 1 h et 15 jours sous agitation, les solutions ont été ultracentrifugées à 20 000 tr min⁻¹ pendant 1 h (36 400 g) et une aliquote de chaque surnageant a été prélevée. Les surnageants ont été analysés par comptage gamma (*cf.* Annexe 6.13) afin de déterminer la quantité résiduelle de traceur radioactif dissous en solution. A cette concentration initiale de Eu(III) (10^{-4} mol L⁻¹), l'adsorption de Eu(III) sur les parois du tube en PSF Nalgene (polysulfone) a été vérifiée par le biais d'un bilan matière en fin d'essai et est négligeable. La limite de détection expérimentale (notée « $\text{LD}_{\text{expérimentale}}$ » en Figure V-2 et Figure V-3) correspond à la concentration minimum en Eu mesurable compte tenu de la limite de détection du compteur gamma (soit 3 fois la valeur de bruit de fond), de l'efficacité de comptage pour de l'¹⁵²Eu (supérieure à 90% dans la fenêtre 0-2000 keV) et la concentration totale en Eu de la source radioactive (soit $5,4 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹). Cette limite de détection expérimentale est calculée à $1,1 \cdot 10^{-7}$ mol L⁻¹ pour 12 mL d'échantillon placé dans un flacon en plastique de 20 mL.

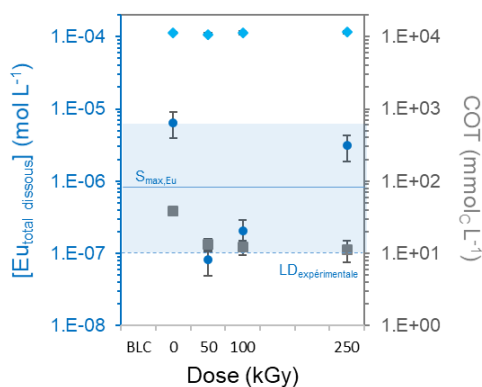
Des expériences de solubilité opérationnelle ont été réalisées sur les solutions alcalines additionnées de MG (*cf.* Figure V-2a) et de SK (*cf.*

Figure V-3a) en fonction de la dose. Des expériences similaires ont été faites sur ces mêmes solutions alcalines additionnées de SP après dilution afin d'obtenir une teneur en COT cohérente avec celle mesurée dans la solution porale : une dilution par 6 pour le MG (cf. Figure V-2b) et par 10 pour le SK (cf. Figure V-3b). Les données sont reportées en Annexe 21.

Dans les solutions alcalines non additionnées de SP (BLC), les résultats de solubilité opérationnelle montrent une concentration de Eu dissous, $(2,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, proche de celle théorique de Eu(III) dissous sans SP, c'est-à-dire $10^{-(6,1 \pm 0,9)} \text{ mol L}^{-1}$. En présence de SP, une augmentation significative de Eu(III) dissous est observée : environ 30 fois plus élevé pour le MG (cf. Figure V-2a) et 10 fois plus élevé pour le SK (cf. Figure V-3a), par rapport à la mesure sans SP. Cette augmentation est la même quelle que soit la dose pour le MG, mais est proportionnelle à la dose pour une même concentration de COT pour le SK. Diesen *et al.* (2017) ont également observé une augmentation de la solubilité de Eu(III) en présence de produits de dégradation cellulosiques. Cependant, la solubilité opérationnelle de Eu(III) dans les solutions porales issues du pressage de coulis adjuvanté en MG (cf. Figure V-2c) ou SK (cf. Figure V-3c) en fonction de la dose est proche des données théoriques de Eu(III) dissous. Il ne semble pas y avoir d'impact significatif du SP après l'effet couplé de l'hydrolyse alcaline et de la radiolyse dans ces conditions.



a ← ● [Eu total]dissout ◆ [Eu total]initial ■ COT → b ← ● [Eu total]dissout ◆ [Eu total]initial ■ COT →



c ← ● [Eu total]dissout ◆ [Eu total]initial ■ COT →

Figure V-2. Concentration de Eu total initial (mol L^{-1} , ◆), en Eu total dissous (mol L^{-1} , ●) et teneur en COT ($\text{mmol}_C \text{L}^{-1}$, ■) dans une solution alcaline non additionnée de SP, (BLC, ○), dans les solutions alcalines additionnées de MG non diluées (a), dans les solutions alcalines additionnées de MG diluées par 6 (b) et dans les solutions porales (c) en fonction de la dose (de 0 à 250 kGy) : limite de solubilité de Eu dans le milieu « $S_{\text{max,Eu}}$ » (mol L^{-1} , ligne pleine bleue) avec l'incertitude combinée (zone ombrée bleue), limite de détection expérimentale « $LD_{\text{expérimentale}}$ » (mol L^{-1} , ligne pointillée bleue).

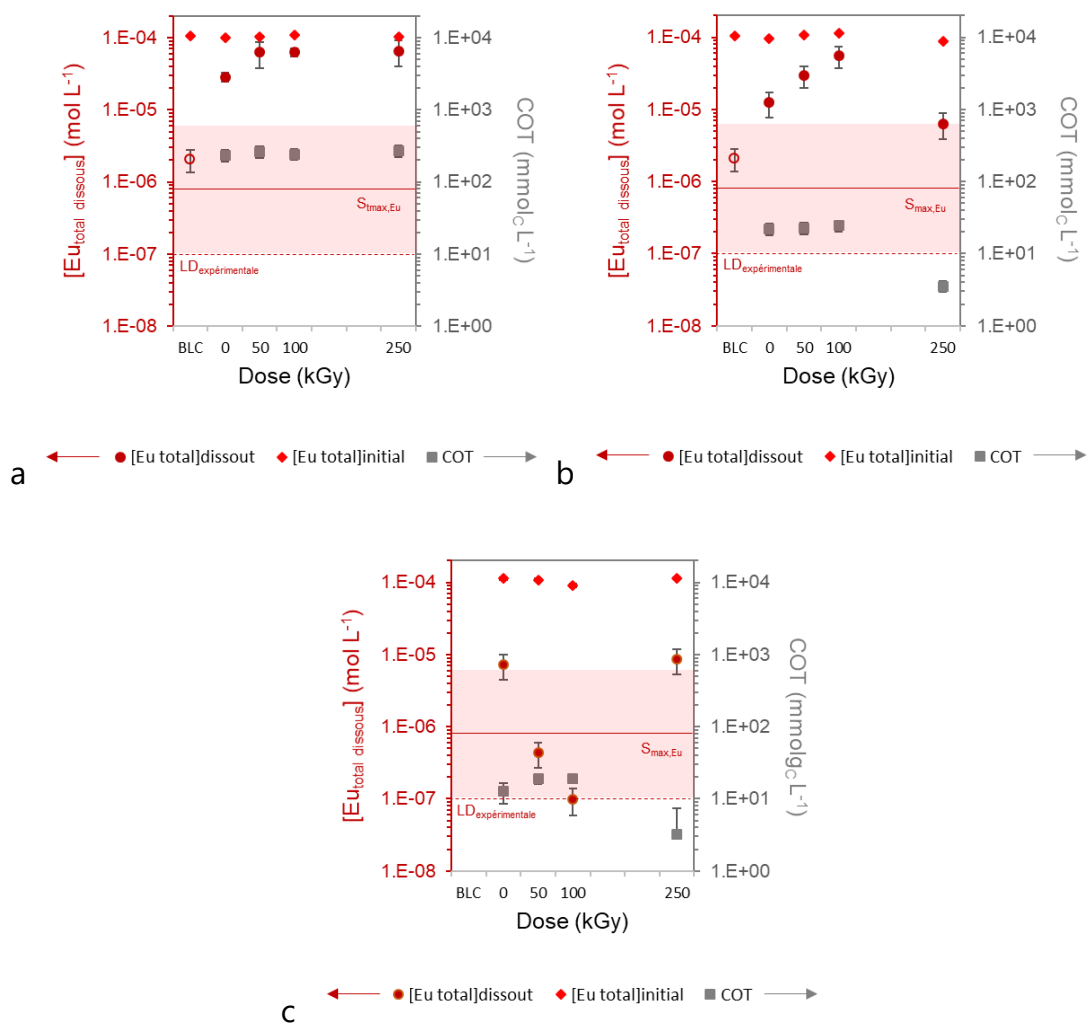


Figure V-3. Concentration de Eu total initial (mol L^{-1} , ◆), en Eu total dissous (mol L^{-1} , ●) et teneur en COT ($\text{mmol}_c \text{L}^{-1}$, ■) dans une solution alcaline non additionnée de SP, (BLC, ○), dans les solutions alcalines additionnées de SK non diluées (a), dans les solutions alcalines additionnées de SK diluées par 10 (b) et dans les solutions porales (c) en fonction de la dose (de 0 à 250 kGy) : limite de solubilité de Eu dans le milieu « $S_{\text{max,Eu}}$ » (mol L^{-1} , ligne pleine rouge) avec l'incertitude combinée (zone ombrée rouge), imite de détection expérimentale « $LD_{\text{expérimentale}}$ » (mol L^{-1} , ligne pointillée rouge).

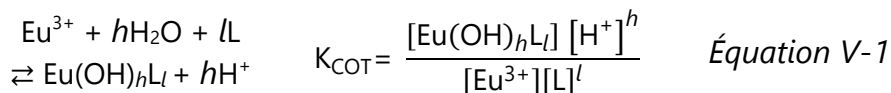
Les analyses SEC des solutions alcalines additionnées de SP irradiées, présentées en §IV.3.1.4, montrent des modifications de \overline{M}_w des SPs (réticulation et/ou coupure de chaîne) à un taux de conversion significatif. Par contre, les molécules de SP et SP-PDHs de \overline{M}_w élevées ne sont pas détectées dans les solutions porales, comme le montre les analyses SEC présentées en §IV.3.2.3. Cette observation aide à expliquer la différence de solubilité opérationnelle dans les solutions alcalines additionnées de SP et les solutions porales pour la même concentration de COT. Le SP augmente la solubilité de Eu(III) autant que les SP-PDHs dans les solutions alcalines (*cf.* Figure V-2 et Figure V-3). Dans les solutions porales, la solubilité de Eu(III) n'augmente pas. Seule une petite quantité de molécules de SP et/ou SP-PDHs de faibles \overline{M}_w est observée. En conclusion, seules les molécules de SP et/ou SP-PDHs de \overline{M}_w élevées semblent augmenter la solubilité de Eu(III), mais elles ne semblent pas présentes dans la solution porale.

V.3 DETERMINATION DES CONSTANTES DE COMPLEXATION OPERATIONNELLE

Comme il n'a pas été possible d'identifier les molécules organiques qui composent les produits de dégradation issus du MG (MG-PDHs) et du SK (SK-PDHs), leur fonctionnalité reste inconnue. Seules des constantes de complexation opérationnelle fondées sur la concentration de carbone organique totale (notée « K_{COT} ») peuvent être estimées dans les solutions alcalines additionnées de SP sur la seule base de la quantité de carbone organique dissous déterminée par l'analyse du COT, comme déjà fait par ailleurs (Fromentin *et al.*, 2020; Reiller *et al.*, 2017)

La solubilité de $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{am})$ et la spéciation de Eu(III) dans le milieu sont décrites en Annexe 20.1 par l'Équation 10 et l'Équation 17, respectivement. Par conséquent, la solubilité maximum de Eu, $S_{\text{max,Eu}}$, exprimée par l'Équation 19, dépend de la constante de solubilité K_s , du pH, et du coefficient de réaction secondaire $\alpha_{\text{Eu}^{3+}}$ (Ringböm, 1963). En prenant en compte la formation d'un complexe par hydrolyse selon l'Équation V-1, la valeur de $\alpha_{\text{Eu}^{3+}}$ peut être étendue et modifiée comme dans l'Équation V-2 (*cf.* Calcul en Annexe 20.2).

Il est utile de préciser que la charge du complexe $\text{Eu}(\text{OH})_h\text{L}_l$ n'est pas connue est donc pas reportée dans les Équations ci-dessous.



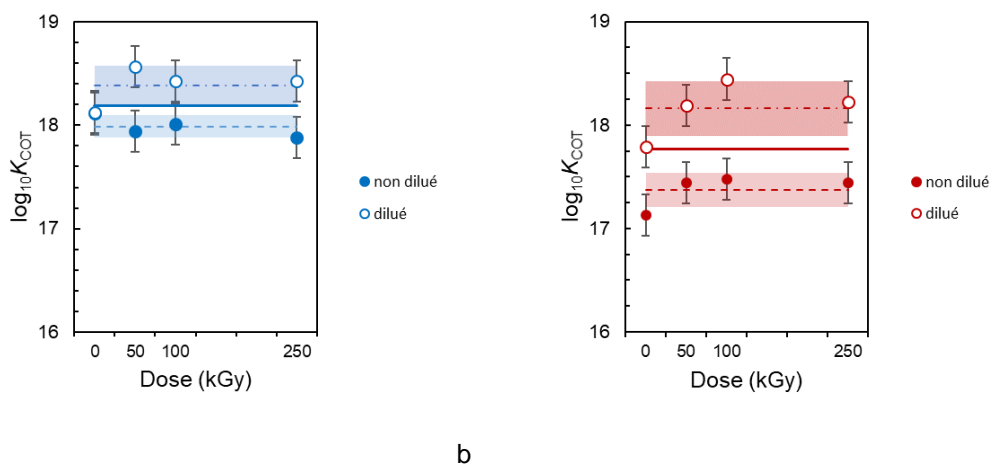
$$\alpha_{\text{Eu}^{3+}} \cong \frac{\beta_3^*}{[\text{H}^+]^3} + K_{\text{COT}} \frac{[\text{L}]^l}{[\text{H}^+]^h} \quad \text{Équation V-2}$$

Contrairement aux études de Reiller *et al.* (2017) et Fromentin *et al.* (2020), ni la stœchiométrie apparente de H_2O , h , ni celle du ligand supérieur à $l = 1$ ne peuvent être déterminées en raison du manque de points expérimentaux dans l'Équation V-1. En combinant la solubilité inorganique de $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{am})$ (cf. Équation 14 en Annexe 20) et la valeur de $\alpha_{\text{Eu}^{3+}}$ influencées par les PDHs organiques dans ces conditions (Équation V-2), une valeur de K_{COT} avec $h = 0$ et $l = 1$ peut être proposée. L'ensemble des données est reporté en Annexe 22. Les différentes valeurs de $\log_{10}K_{\text{COT}}$ sont rapportées en Figure V-4, ainsi que les valeurs moyennes et les écarts-types.

Les valeurs $\log_{10}K_{\text{COT}}$ des deux différents SPs, reportées en Figure V-4, ne sont pas significativement différentes. Seule la valeur de $\log_{10}K_{\text{COT}}$ du SK non dilué pourrait être considérée comme différente du MG et du SK dilué. Au vu de la valeur élevée de la constante de complexation de $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{aq})$, β_3^* (cf. Équation 14 en Annexe 20) dans l'Équation V-2 du coefficient de réaction secondaire $\alpha_{\text{Eu}^{3+}}$, la valeur du produit $K_{\text{COT}} [\text{L}]$ (avec $h = 0$ and $l = 1$) est nécessairement plus élevée que $\beta_3^*/[\text{H}^+]^3$.

A pH 13,3, il faut que $K_{\text{COT}} [\text{L}]$ soit largement supérieur à $\frac{\beta_3^*}{[\text{H}^+]^3} = \frac{10^{-23.7}}{10^{-3 \times 13.3}} \cong 10^{16}$ pour observer de la complexation.

La solubilité calculée de $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{am})$ en fonction de la concentration de COT (cf. Figure V-2 et Figure V-3) n'est pas modifiée jusqu'à $10^{-4} \text{ mol}_c \text{ L}^{-1}$ quel que soit le SP. Compte tenu des incertitudes, les valeurs ne peuvent pas être considérées comme significativement différentes. Il faut environ $10^{-2} \text{ mol}_c \text{ L}^{-1}$ pour observer une augmentation d'un ordre de grandeur de la solubilité de $\text{Eu}(\text{III})$.



a

b

Figure V-4. Constantes opérationnelles logarithmiques calculées à partir de l'expérience de solubilité avec MG-PDHs (a) (Figure V-2) et SK-PDHs (b) (Figure V-3) dans les solutions non diluées (●) ou diluées par 6 et 10 respectivement (○), en fonction de la dose : les valeurs moyennes sont en pointillés (non diluées), en pointillés discontinus (diluées) et en trait plein (moyenne générale) ; les zones ombrées représentent les écarts-types des valeurs moyennes.

Il est également intéressant de comparer l'influence de ces $\log_{10}K_{COT}$ de la solubilité de $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{am})$ à celles équivalentes déterminées pour des PDHs issus d'autres types de polymère : des PDHs de radiolyse du chlorure de polyvinyle (PVC) formant des complexes $\text{Eu}(\text{OH})_2\text{L}_3$ (Reiller *et al.*, 2017) et des PDHs de radiolyse du polyester uréthane (PUR) formant des complexes EuL à pH 13,3 (Fromentin *et al.*, 2020). Comme le montre la Figure V-5, les MG-PDHs et SK-PDHs de cette étude présentent des propriétés de complexation légèrement plus importantes par rapport à celles des PVC-PDHs et PUR-PDH, sur la base de la quantité de COT. Une concentration de $0,1 \text{ mol}_c \text{ L}^{-1}$ de SP-PDHs induit une solubilité plus élevée de $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{am})$ que les PVC-PDHs et PUR-PDHs à une concentration de carbone total inférieure à $1 \text{ mol}_c \text{ L}^{-1}$.

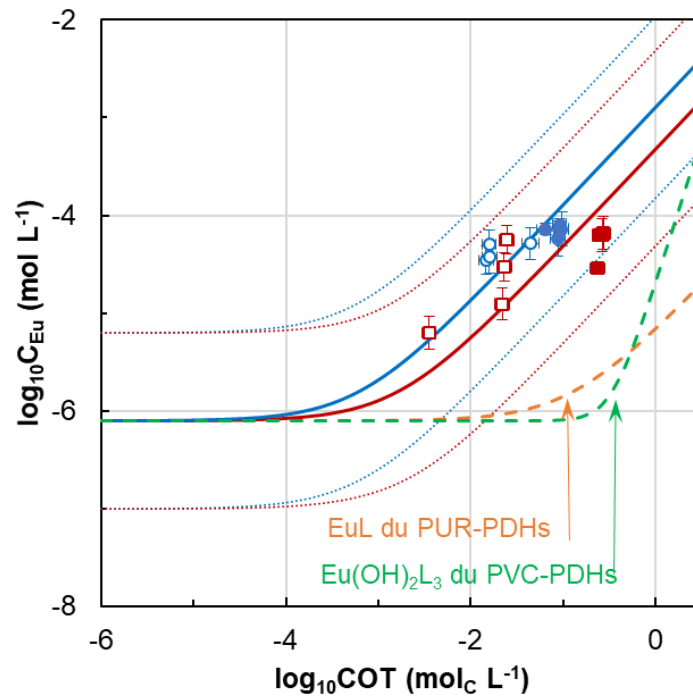


Figure V-5. Solubilité de Eu(III) calculée dans les conditions expérimentales de la Figure V-2 (MG, cercles bleus) et de la Figure V-3 (SK, carrés rouges), pour les solutions non diluées (symboles remplis) et diluées par 6 et 10 (symboles vides), en utilisant les valeurs de $\log_{10}K_{COT}$ moyennes générales pour le MG (ligne bleue pleine) et SK (ligne rouge pleine) : les barres d'erreur représentent les valeurs 2σ des déterminations de concentration, et les lignes pointillées représentent l'écart type de solubilité, calculé par propagation des erreurs ; la ligne pointillée verte représente la solubilité en tenant compte du complexe PVC-PDHs $\text{Eu}(\text{OH})_2\text{L}_3$ (Reiller et al., 2017); la ligne pointillée orange représente la solubilité compte tenu du complexe PUR-PDHs EuL déterminée à pH 13,3 (Fromentin et al., 2020).

V.4 JUSTIFICATION DE LA COMPLEXATION DE EU(III) PAR LES PDHS ET CONSEQUENCES SUR LA SOLUBILITE DE EU(III) DANS LES SOLUTIONS PORALES

La solubilité de Eu(III) augmente avec les SPs et/ou SP-PDHS, mais comme les SPs et PDHS présents dans les solutions porales (uniquement les molécules de \overline{M}_w faibles) ne sont pas les mêmes que dans les solutions alcalines additionnées de SP, l'impact sur la solubilité de Eu(III) dans l'eau porale est minime. Deux phénomènes peuvent être proposés : (i) la compétition avec les métaux dissous dans la solution porale, c'est-à-dire Ca, Al, Fe ; et (ii) l'adsorption des molécules organiques à la surface des minéraux cimentaires laissant ainsi les molécules organiques qui ont des affinités plus faibles pour Eu(III) dans la solution porale.

La première hypothèse a pu être testée sur la solubilité de $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{am})$ en présence de phase CSH1.6 (Blanc *et al.*, 2010), en utilisant PHREEQC et en faisant varier la valeur de la constante d'un éventuel complexe Ca-PDHS ($\log_{10}K_{\text{CaPDH}}$) selon l'Équation V-2 (avec $h = 0$ et $l = 1$), et les $\log_{10}K_{\text{COT}}$ pour Eu-MG et Eu-SK déterminées dans la section précédente (*cf.* §V.3). Premièrement, la Figure V-6a indique qu'un $\log_{10}K_{\text{COT}}$ plus élevé est nécessaire pour le SK par rapport au MG pour obtenir la même valeur $S_{\text{max,Eu}}$ (\leftrightarrow). Deuxièmement, une valeur de $\log_{10}K_{\text{CaPDH}}$ d'environ 5,5 serait nécessaire pour diminuer la valeur $S_{\text{max,Eu}}$ d'un ordre de grandeur (\downarrow), et d'environ 7 pour empêcher complètement l'augmentation de la solubilité (\downarrow). Comme le montre la Figure V-6-b, cela induirait également une augmentation de $S_{\text{max,Ca}}$ dans la solution porale, ce qui n'est pas observé dans le tableau de composition d'eau porale en Annexe 19 par rapport à une solution d'équilibre (Pointeau, Hainos, *et al.*, 2006) à la même valeur de pH. La 1^{ère} hypothèse ne semble donc pas la plus réaliste. La 2^{ème} hypothèse, bien que difficilement démontrable par le biais d'un calcul, a quant à elle été déjà observée pour d'autres ligands organiques (Pointeau *et al.*, 2008; Pointeau, Hainos, *et al.*, 2006).

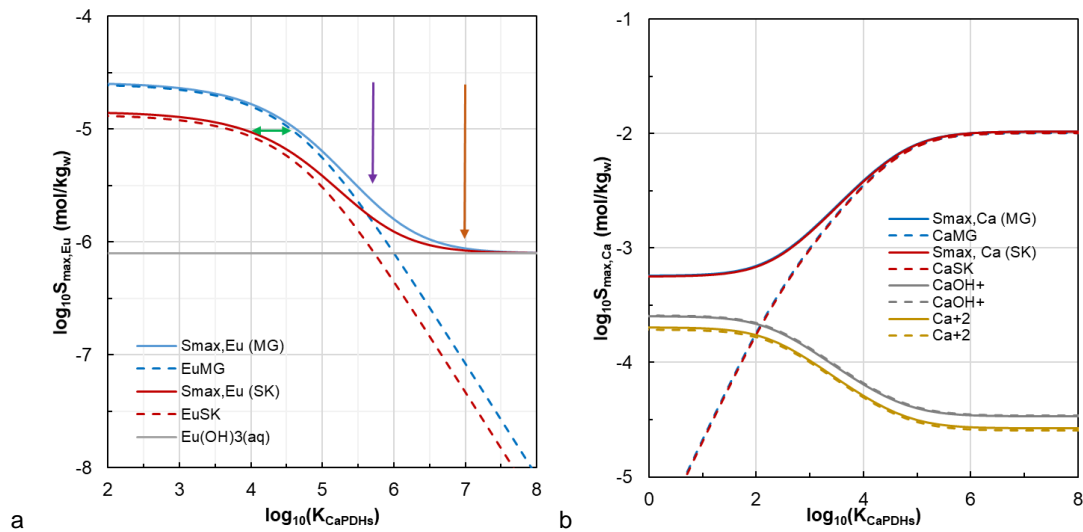


Figure V-6. Solubilité maximale de Eu(III) (a) et Ca(II) (b) en présence de MG ou de SK en compétition avec un complexe Ca-PDHs (traits pleins MG, traits pointillés SK) de constante d'interaction croissante : $[Na] = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$, $[K] = 0,12 \text{ mol L}^{-1}$, $[PDH] = 0,01 \text{ mol c L}^{-1}$ en utilisant la base de données NAGRA-PSI (Thoenen et al., 2014), en équilibre avec CSH1.6 (Blanc et al., 2010)

V.5 BILAN SUR LA SPECIATION DE EU(III) EN SOLUTION

L'interaction Eu-SPs affecte la solubilité de Eu(III) dans la solution alcaline additionnée de SP. Le MG augmente la solubilité de Eu(III) en solution alcaline, mais aucun impact de la dose sur la solubilité de Eu(III) n'a été observé. Le SK augmente la solubilité de Eu(III) en solution alcaline additionnée de SP et un effet significatif de la dose a été observé. L'impact sur la solubilité de Eu est différent pour les deux SPs. Alors que les PDHs du MG ont un effet négligeable sur la solubilité de Eu(III) en solution alcaline additionnée de SP par rapport à celle de la structure polymère initiale du MG, les PDHs du SK ont un effet plus important sur la solubilité de Eu(III) dans la solution alcaline additionnée de SP par rapport à celle de la structure polymère initiale du SK. Pour toutes ces expériences, l'augmentation de la solubilité de Eu(III) a été expliquée par la formation de complexes Eu(III)-ligand mis en évidence par SLRT.

Une différence de solubilité de Eu en présence des SPs dans les solutions alcalines et dans les solutions porales a été mesurée pour les

mêmes concentrations de COT. Un changement dans l'environnement de complexation de Eu(III) a été confirmé lors des investigations réalisées par SLRT dans le cas du MG. Dans les solutions porales, aucune molécule de SP et SP-PDHs de \overline{M}_w élevées n'est détectée pour toutes les doses d'irradiation étudiées. Seules les molécules de SP et/ou SP-PDHs de faibles \overline{M}_w sont présentes dans les solutions porales. La faible quantité de molécules de faible \overline{M}_w présentes dans les solutions porales a une faible interaction avec Eu(III), ce qui peut expliquer la différence de solubilité opérationnelle entre les solutions alcalines additionnées de SP et les solutions porales.

Les effets de l'hydrolyse alcaline et de la radiolyse des SPs sur la solubilité de Eu(III) dans l'eau porale s'avèrent limités dans les conditions étudiées. Les molécules de SPs de \overline{M}_w élevées semblent rester fixées dans la matrice cimentaire. Dans cette étude, aucun impact significatif de l'effet couplé de la radiolyse pour des doses inférieures à 250 kGy et de l'hydrolyse alcaline (pH 12,9) des SPs sur la solubilité de Eu(III) dans la solution porale (SP-coulis avec 1 et 2%_m. de MG et de SK, respectivement) n'est observé.

Les études réalisées sur les solutions porales à partir de matrices cimentaires additionnées de SP restent rares. Dans la littérature, l'augmentation de la solubilité des RNs d'intérêt (Eu/Am) n'est pas observée lors des études de solubilité réalisées en présence d'eau mise en contact avec un coulis SP ou d'eau porale d'un coulis SP (Clacher *et al.*, 2013; Greenfield *et al.*, 1998; Kitamura *et al.*, 2013; Lezane, 1994). **Ces observations, et cette étude, suggèrent que les effets obtenus par l'ajout de SP dans une solution alcaline ne sont pas représentatifs de ceux observés en solution porale.**

VI. IMPACT DE LA RADIOLYSE SUR LA DIFFUSION DE L'EAU TRITIÉE ET SUR LE TRANSFERT REACTIF DE $^{152}\text{Eu(III)}$ DANS LES MATERIAUX CIMENTAIRES ETUDIÉS

L'étude menée dans le Chapitre V montre que la composition de l'eau porale issue du pressage de coulis adjuvants en SP n'affecte pas significativement la solubilité de Eu(III) dans les conditions de dégradation hydrolytique et radiolytique étudiées. Malgré tout, quantifier le pouvoir de rétention et les paramètres de diffusion de $^{152}\text{Eu(III)}$ dans ces milieux cimentaires adjuvants de SP reste un point primordial pour prévoir le confinement de déchets radioactifs dans des matrices.

Pour cela, ce chapitre détaille les résultats et les interprétations obtenus lors des essais de :

- ✚ diffusion de l'eau tritiée (HTO) en milieu cimentaire d'intérêt ;
- ✚ rétention de $^{152}\text{Eu(III)}$ pour les solutions additionnées de SP ;
- ✚ rétention de $^{152}\text{Eu(III)}$ pour les solutions porales à base de CEM I ;
- ✚ diffusion de $^{152}\text{Eu(III)}$ en milieu cimentaire d'intérêt.

HTO est choisi comme traceur de référence dans les essais de diffusion. *A priori*, comme ce traceur diffuse sans interaction forte avec la matrice, il a été étudié en première approche. Les essais de diffusion de HTO ont été réalisés en utilisant des cellules dédiées aux essais de « diffusion traversante », *i.e.* contenant un échantillon du matériau poreux placé entre deux compartiments contenant chacun un volume connu de solution cimentaire d'équilibre. Le traceur d'intérêt (ici HTO) est ajouté au démarrage de l'essai dans le compartiment noté amont. Un gradient de concentration de traceur est alors établi et sa diffusion vers le compartiment noté aval est initié à travers la matrice cimentaire. Les prélèvements à pas de temps réguliers dans les solutions des deux compartiments permettent de déterminer : i) l'activité résiduelle en HTO (ou sa concentration résiduelle) en fonction du temps dans le compartiment amont ; et ii) le cumul des activités en HTO (ou concentration) mesurées en solution dans le compartiment aval.

L'interprétation de ces essais à l'aide d'outils numériques permet d'obtenir les paramètres de diffusion (en particulier, le coefficient de diffusion apparent, D_a) du traceur dans les conditions de l'essai.

Le pouvoir de rétention de $^{152}\text{Eu(III)}$ (cf. §II.4.2.1) a été déterminé pour des suspensions de matériau cimentaire en solution porale. Ces essais ont été également réalisés en solution additionnée de SP pour évaluer l'impact du SP et des PDHs en solution. En effet, l'ajout de SP directement en solution alcaline entraîne une augmentation de solubilité de Eu(III) comme cela a été montré dans le Chapitre V.

Le pouvoir de rétention de $^{152}\text{Eu(III)}$ et les paramètres de diffusion de HTO permettent de dimensionner les essais de diffusion de $^{152}\text{Eu(III)}$. Ces essais sont réalisés dans des cellules dites de « diffusion entrante » contenant un disque de PCH immergé en solution porale. Un nouveau jeu de paramètres de diffusion est obtenu pour Eu(III) , traceur de référence des RNs de degré d'oxydation +III dans cette étude.

VI.1 RAPPELS THEORIQUES D'INTERPRETATION DES ESSAIS DE DIFFUSION

L'interprétation des essais de diffusion est fondée sur la résolution analytique de la deuxième loi de Fick (cf. Équation VI-1) détaillé dans le chapitre II.4.3.1 :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{D_e}{\alpha} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{D_e}{\omega R} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{D_e}{\omega + \rho_s K_d} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Équation VI-1}$$

avec :

C , la concentration ou l'activité par unité de volume dans la solution (Bq m^{-3} d'eau pure) ;

t , le temps (s) ;

D_a , le coefficient de diffusion apparente ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) ;

x , la longueur de diffusion (m) ;

D_e , le coefficient de diffusion effectif ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) ;

α , le facteur de capacité du matériau (sans dimension) ;

ω , la porosité accessible à la diffusion (sans dimension) ;

R, le facteur retard (sans dimension).

ρ_s , la masse volumique sèche du solide (kg m^{-3}) ;

K_d , le coefficient de distribution ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$).

Les caractéristiques déterminées lors de la mise en place des cellules de diffusion sont :

- L, l'épaisseur de l'échantillon (m) ;
- M_{am} , la masse totale de solution ajoutée dans le compartiment amont (g) ;
- M_{av} , la masse totale de solution ajoutée dans le compartiment aval (g) ;
- S, la surface de diffusion (m^2) ;
- λ , la période (de demi-vie) du radionucléide considéré (s^{-1}).

Afin de calculer l'activité résiduelle amont (A_{am}), le cumul des activités aval (Q_{av}) et le flux instantané (F_{inst}), les données expérimentales suivantes sont recueillies au cours de chaque prélèvement :

- T_0 , la date d'ajout du traceur (s) ;
- T_t , la date de prélèvement (s) ;
- m_{am} , la masse de solution prélevée en amont (g) ;
- m_{av} , la masse de solution prélevée en aval (g) ;
- $a_{am}(T_t)$, l'activité mesurée dans le prélèvement amont (Bq) ;
- $a_{av}(T_t)$, l'activité mesurée dans le prélèvement aval (Bq).

Les activités sont mesurées par comptage, par scintillation liquide (cf. Annexe 6.14) ou par comptage gamma (cf. Annexe 6.13), pour HTO et ^{152}Eu , respectivement.

L'activité résiduelle amont, $A_{am}(T_t)$ exprimée en Bq, est calculée selon l'Équation VI-2.

$$A_{am}(T_t) = \frac{V_{am} \times a_{am}(T_t)}{m_{am}} \quad \text{Équation VI-2}$$

Le cumul des activités aval, $Q_{av}(t)$ exprimé en Bq, est calculé selon l'Équation VI-3.

$$Q_{av}(T_t) = A_{av}(T_t) + \sum_{i=T_0}^{T_t-1} a_i \exp(-\lambda \times (T_t - i)) = A_{av}(T_t) + B \quad \text{Équation VI-3}$$

avec $A_{av}(T_t)$, l'activité dans la totalité du compartiment aval au temps T_t :

$$A_{av}(T_t) = \frac{a_{av}(T_t)}{\exp(-\lambda(T_t))} \times \frac{M_{av}}{m_{av}(T_t)} \quad \text{Équation VI-4}$$

et B qui représente la somme des activités enlevées au système lors des prélèvements antérieurs corrigées de la décroissance :

$$B = \sum_{i=T_0}^{T_t-1} a_i \exp(-\lambda \times (T_t - i)) \quad \text{Équation VI-5}$$

Le flux instantané, F_{inst} exprimé en $m \text{ s}^{-1}$, est calculé selon l'Équation VI-6.

$$F_{inst} = \frac{Q_{av}(t_2) - Q_{av}(t_1)}{S \times A_{am}(t_2) \times \frac{t_2 - t_1}{V_{am}}} \quad \text{Équation VI-6}$$

En règle générale, les données expérimentales sont interprétées par la solution analytique proposée par le modèle de Crank (1975) qui prend en compte la diffusion 1D pour des conditions initiales et des conditions aux limites fixes. Ainsi, pour un essai de diffusion traversante, les conditions suivantes doivent être satisfaites :

- volume infini $V(\infty)$;
- $C(x=0, t \geq 0) = C_0$, (conditions dans le compartiment amont) ;
- $C(x=L, t \geq 0) = 0$, (conditions dans le compartiment aval) ;
- $\lambda = 0$ (non prise en compte).

et il est alors possible d'utiliser la solution analytique est l'Équation

VI-7 exprimée à partir du formalisme de l'équation 4-24a proposée par Crank (1975) :

$$\frac{Q_{av}(t)}{L S A_0} = \frac{D_e}{L^2} t - \frac{\alpha}{6} - \frac{2\alpha}{n^2} \sum_i \frac{1^n}{n^2} \exp\left(-\frac{D_e n^2 \pi^2}{\alpha L^2} t\right) \quad \text{Équation VI-7}$$

avec :

$Q_{av}(t)$, le cumul des activités dans le compartiment aval (Bq) ;

L , l'épaisseur de l'échantillon (m) ;

A_0 , l'activité initiale introduite dans le compartiment amont ($Bq\ m^{-3}$) ;

S , la surface de l'échantillon à travers laquelle l'espèce diffuse (m^2).

Ainsi, à partir de cette équation il est possible d'ajuster les paramètres de diffusion comme présenté en Figure VI-1. Pour $t \gg 0$, cette fonction tend vers une droite de pente D_e/L^2 et d'ordonnée à l'origine $-\alpha/6$.

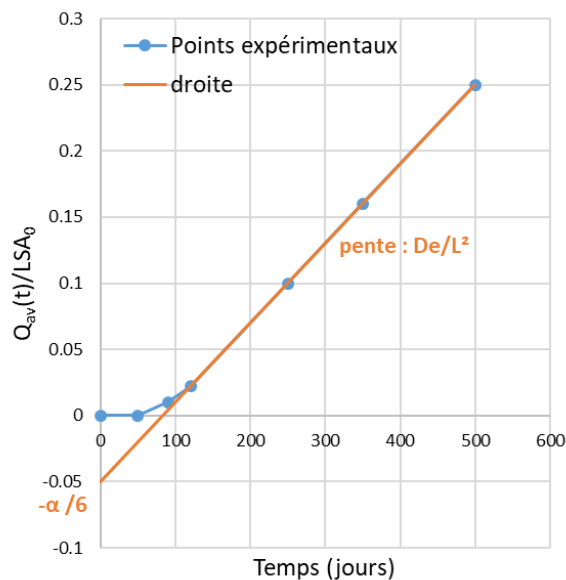


Figure VI-1. Extrapolation des paramètres de diffusion à $t \gg 0$.

De la même manière, l'équation 4-45 proposée par Crank (1975) est la solution analytique qui permet d'interpréter un essai de diffusion

entrante dont les conditions sont les suivantes :

- $V(t=0) = V(t) = V(\infty)$;
- $C(x=0, t \geq 0) = C_0$, (conditions dans le compartiment amont) ;
- $C(x=L, t=0) = 0$, (conditions initiales dans le solide) ;
- $\lambda = 0$ (non prise en compte).

Dans le cas particulier de cette étude, des conditions aux limites variables doivent être considérées pour interpréter nos résultats expérimentaux. Dans le cas des essais de diffusion traversante de cette étude, les conditions initiales et aux limites sont les suivantes :

- $V(t=0) = V(t) = V_0$;
- $C(x=0, t=0) = C_0$, (conditions initiales dans le compartiment amont) ;
- $C(x=L, t=0) = 0$, (conditions initiales dans le compartiment aval) ;
- $C(x=0, t > 0) = C_{am}(t)$, (conditions aux limites pour $t > 0$ dans le compartiment amont) ;
- $C(x=L, t > 0) = C_{av}(t)$, (conditions aux limites pour $t > 0$ dans le compartiment aval) ;
- $\lambda(RN)$.

De même pour les essais de diffusion entrante, les conditions initiales et aux limites sont les suivantes :

- $V(t=0) = V(t) = V_0$;
- $C(x=0, t=0) = C_0$, (conditions initiales dans le compartiment amont) ;
- $C(x=L, t=0) = 0$, (conditions initiales dans le solide) ;
- $C(x=0, t > 0) = C_{am}(t)$, (conditions aux limites pour $t > 0$ dans le compartiment amont) ;
- $\lambda(RN)$.

C'est pourquoi les solutions de l'équation 4.24a et 4-45 de Crank (1975) n'ont pas été utilisées pour les interprétations finales de nos

essais. Pour interpréter les essais de cette thèse, c'est l'outil numérique MIED (Modèle d'Interprétation des Expériences de Diffusion 1D) qui a été choisi. Cet outil est développé au CEA/L3MR et repris par exemple par (Macé *et al.*, 2018) pour interpréter des essais de diffusion comparables à ceux de cette étude.

Ce modèle est fondé sur les méthodes d'inversion des transformées de Laplace (Didierjean *et al.*, 2004; Furman & Neuman, 2003; Moridis, 1999). À partir de cette approche, il a été possible d'interpréter : i) simultanément l'activité résiduelle dans le compartiment amont et l'activité cumulée dans le compartiment aval, lors des essais de diffusion traversante ; et ii) l'activité résiduelle en solution et le profil de diffusion dans le solide, lors des essais de diffusion entrante. Cet outil est implémenté dans le logiciel Excel à l'aide des scripts Visual basic.

Les deux paramètres de diffusion D_e et α peuvent être obtenus par ajustement visuel et/ou à l'aide de solveur par la méthode des moindres carrés sur les données expérimentales. La méthode des moindres carrés consiste à trouver la courbe qui minimise, E, la somme du carré des résidus entre chaque point expérimental et calculé par le modèle.

$$E = \sum_{i=1}^N (y(\text{expérimental})_i - y(\text{modèle})_i)^2 \quad \text{Équation VI-8}$$

avec :

N, le nombre de prélèvement ;

$y(\text{expérimental})$, la donnée expérimentale ;

$y(\text{modèle})$, la donnée calculée par le modèle.

Dans le cas d'un ajustement par la méthode des moindres carrés, les incertitudes sur les données expérimentales ont été estimées par propagation des variances des erreurs analytiques ($\sigma^2 V1$, $\sigma^2 V2$, etc...) suivant la loi de propagation des erreurs gaussiennes. Les approches adoptées utilisées pour déterminer les incertitudes sur les données expérimentales sont décrites par Savoye *et al.* (2012) pour les expériences de diffusion traversante et par Van Loon & Müller (2014)

pour les expériences de diffusion entrante.

VI.2 DIFFUSION DE L'EAU TRITIEE EN MILIEU CIMENTAIRE D'INTERET

Les essais de diffusion de HTO ont été réalisés dans des cellules dites « traversante ». Le principe de la diffusion traversante, appelée aussi expérience de through-diffusion, repose sur l'étude de la diffusion d'une espèce, le traceur (radioactif ou non), à travers un disque d'échantillon poreux.

Dans ces essais, l'échantillon de matériau cimentaire est découpé sous la forme d'un disque de 5 mm d'épaisseur et de 5 cm de diamètre. La cellule, représentée sur les photos en Figure VI-2, est constituée d'un corps et d'un porte échantillon en PVC. Le corps comporte deux compartiments de 100 mL munis de hublots en plexiglas et de bouchons de prélèvements étanches. Le porte-échantillon permet de fixer l'échantillon par de la colle (époxy bi-composante, Sikadur, Sika), de façon étanche, entre les deux compartiments. Ce type de cellule est utilisé, car un effet négligeable des composés organiques (exogènes et/ou PDHs) vis-à-vis des propriétés de diffusion de HTO est attendu, et puisque les volumes de solution porale disponibles étaient insuffisants pour permettre de réaliser un essai de diffusion traversante. Le disque a été caractérisé (cf. §IV.2), collé et introduit dans la cellule. Les compartiments amont et aval ont été remplis avec une solution synthétique cimentaire (concentrations de NaOH et KOH équivalentes aux solutions porales, cf. Annexe 19) et équilibrée avec l'échantillon de coulis/mortier correspondant. Pendant 1 mois, il a été vérifié par suivi de masse que l'étanchéité de la cellule était maintenue. Ainsi, à la fin de cette période, la saturation de la porosité de l'échantillon est supposée atteinte avant l'ajout du traceur HTO dans le compartiment amont. Pour ce faire, le compartiment amont a été vidé, un volume de solution mère en HTO (LEA-Orano ELSB 45 N° 7601141/2 à 470 kBq g⁻¹) a été ajouté à 125 mL de solution d'équilibre et après homogénéisation, un volume de 100 mL de cette solution à 1 kBq g⁻¹ en HTO a été placé dans le compartiment amont. Ainsi, une réserve de 25 mL de solution d'équilibre marquée en HTO a été conservée et utilisée pour les renouvellements des volumes prélevés

dans le compartiment amont au fil du temps. De même, après chaque prélèvement dans le compartiment aval, le volume prélevé a été remplacé par le même volume de solution cimentaire exempt de traceur. La différence de concentration de l'élément traceur, entre l'amont et aval, crée ainsi un gradient de concentration qui incite le traceur à passer à travers l'échantillon afin d'atteindre un équilibre dans l'ensemble du système.

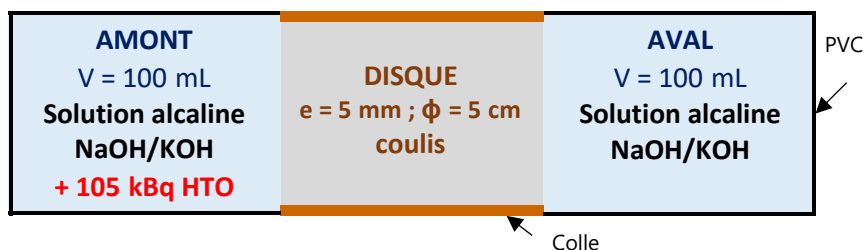
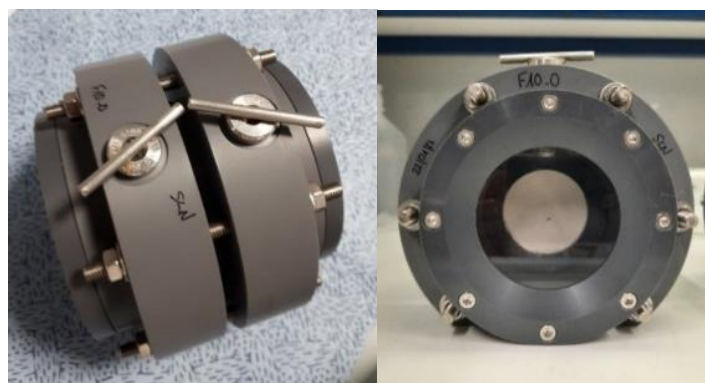


Figure VI-2. Photos (en haut) et représentation schématique (en bas) d'une cellule de diffusion traversante en HTO.

Une mesure d'activité dans les compartiments amont et aval est alors réalisée au cours du temps par comptage par scintillation liquide β (cf. protocole en Annexe 6.14). Les Figure VI-3 à Figure VI-5 présentent l'activité résiduelle amont (A_{am}), le cumul des activités aval/ LSA_0 ($Q_{av}(t)/LSA_0$) et le flux instantané $\times L$ ($F_{inst}L$) obtenus lors de l'essai de diffusion traversante en HTO pour le coulis CEM I adjuvanté en MG non irradié (FC1-MG-0kGy).

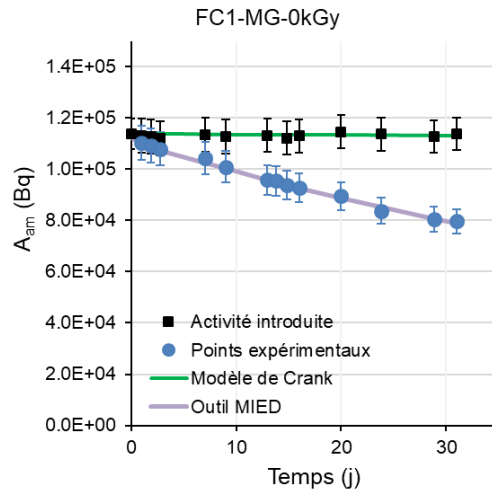


Figure VI-3. Représentation graphique de l'activité résiduelle en amont, A_{am} en Bq, en fonction du temps lors de l'essai de diffusion traversante en HTO pour le coulis CEM I adjuvanté en MG non irradié (FC1-MG-0kGy) - Activité de HTO introduite (■), activité résiduelle en HTO mesurée dans le compartiment amont (●), modélisation à l'aide du modèle de Crank (1975) (—) et modélisation MIED (—).

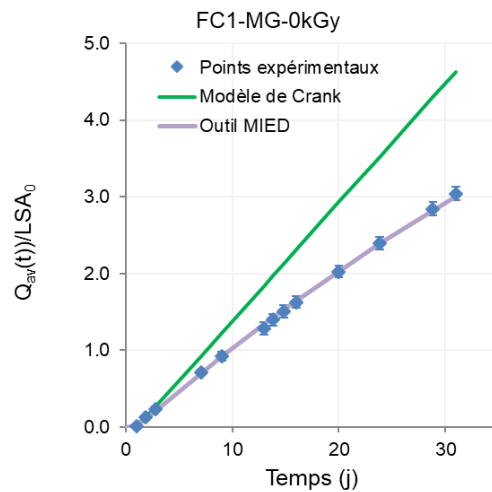


Figure VI-4. Représentation graphique du cumul des activités aval/ LSA_0 , $Q_{av}(t)/LSA_0$, en fonction du temps lors de l'essai de diffusion traversante en HTO pour le coulis CEM I adjuvanté en MG non irradié (FC1-MG-0kGy) - Activité cumulée en HTO mesurée dans le compartiment aval (●), modélisation à l'aide du modèle de Crank (1975) (—) et de l'outil MIED (—).

L'activité de HTO mesurée dans le compartiment amont diminue avec le temps. Au bout de 29 jours de diffusion, l'activité résiduelle en HTO mesurée dans le compartiment amont est de $(80,5 \pm 4,8)$ kBq et ne représente plus que 70,8% de l'activité de HTO initialement introduite soit $(114 \pm 4,8)$ kBq (cf. Figure VI-3). Dans le compartiment aval, l'activité cumulée de HTO représente 26,6% de l'activité introduite. L'activité en aval est donc significativement différente de 0 (cf. Figure VI-4).

Ces résultats expérimentaux ne peuvent donc être interprétés qu'en prenant en compte des conditions aux limites variables, donc à l'aide de l'outil MIED qui a permis un ajustement cohérent avec les valeurs expérimentales, comme le montre les séries « modélisation MIED » de la Figure VI-3 et Figure VI-4. Dans le cas du cumul des activités aval (cf. Figure VI-4), la modélisation par le modèle de Crank (1975) est donnée à titre de comparaison puisque les hypothèses d'interprétations ne sont pas respectées.

Bien que l'ajustement par MIED soit satisfaisant pour les temps longs, il reste limité pour décrire finement l'augmentations du cumul des activités aval sur des temps courts (<2 jours). En effet, la diffusion de HTO au travers du disque de coulis est tellement rapide que le nombre de points expérimentaux est insuffisant lors du régime transitoire. Le facteur de capacité du matériau (α) ne peut donc pas être correctement estimé à partir de cet essai. L'hypothèse suivante a été appliquée pour l'interprétation des essais : étant donné que HTO n'a pas d'interaction avec la matrice, le facteur retard R est considéré égale à 1 donc $\alpha = \omega R = \omega$ soit la porosité accessible à la diffusion.

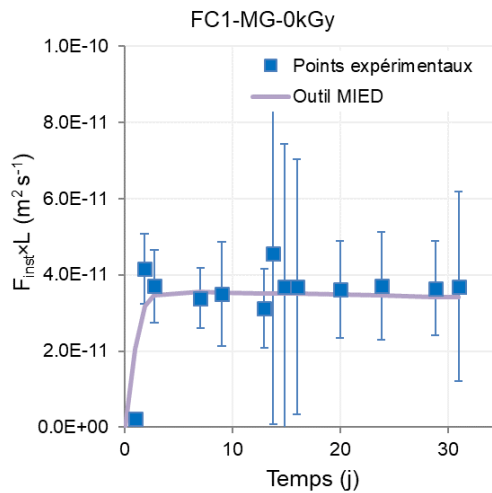


Figure VI-5. Représentation graphique du flux instantané multiplié par L , $F_{inst}L$ en $m^2 s^{-1}$, en fonction du temps lors de l'essai de diffusion traversante en HTO pour le coulis CEM I adjuvanté en MG non irradié (FC1-MG-0kGy)- Flux instantané en HTO calculé expérimentalement (■) et modélisation à l'aide de l'outil MIED (—).

La représentation graphique du flux instantané $\times L$ en fonction du temps, en Figure VI-5, montre une bonne cohérence entre les valeurs expérimentales calculées et la modélisation par l'outil MIED. Elle permet de visualiser graphiquement la valeur du $D_e(\text{HTO})$ associé de $(3,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-11} m^2 s^{-1}$.

Les 10 systèmes étudiés sont traités de manière identique en Annexe 24.1 et les valeurs des paramètres, D_e et D_a , sont reportées en Annexe 24.2. Les valeurs de $D_e(\text{HTO})$ obtenues dans cette étude peuvent être ensuite comparées à celles obtenues par ailleurs (Bejaoui & Bary, 2007; Richet et al., 2004; Tits, Jakob, et al., 2003). La Figure VI-6 compare les $D_e(\text{HTO})$ de la littérature en fonction du rapport E/C et de la nature du ciment, à ceux obtenus dans cette étude pour les échantillons non irradiés.

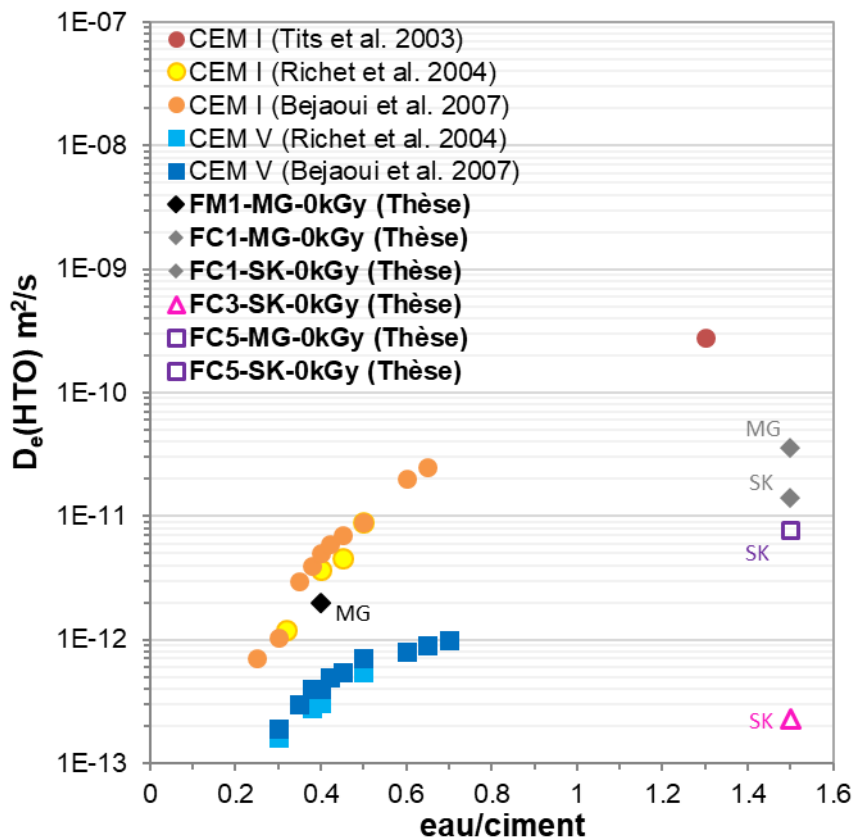


Figure VI-6 : Comparaison des valeurs de $D_e(\text{HTO})$ en fonction du rapport E/C et de la nature du ciment - données extraites de la littérature (Bejaoui & Bary, 2007; Richet et al., 2004; Tits, Jakob, et al., 2003) (●, ○, ●, ■ et ■); données expérimentales obtenues pour des mortiers à base de CEM I (◆) et des coulis à base de CEM I (◆), CEM III/C (▲) et CEM V/A (□) non irradiés.

En Figure VI-6, les résultats obtenus pour les échantillons non irradiés sont cohérents avec ceux de la littérature :

- la valeur de $D_e(\text{HTO})$ obtenus pour le mortier à base de CEM I et de MG ($0,20 \pm 0,04 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pour $E/C=0,4$) (◆) est proche de ceux obtenus par Richet et al. (2004) (●) et Bejaoui & Bary (2007) (○) ;
- la valeur de $D_e(\text{HTO})$ augmente avec le rapport E/C ; Cette tendance observée dans la littérature est confirmée lors de cette

étude : la valeur de $D_e(\text{HTO})$ du coulis CEM I-MG-0 kGy dont le rapport E/C=1,5 ($3,6 \pm 0,1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) (◆) est bien plus élevé que celui du mortier CEM I-MG-0kGy dont le rapport E/C=0,4 ($0,20 \pm 0,04 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) (◆) ;

- la valeur de $D_e(\text{HTO})$ est plus élevée dans les formulations à base de CEM I par rapport à celle à base de CEM V/A. Cette tendance de la littérature est également observée dans cette étude : les coefficients de diffusion des différents coulis à base de CEM I (◆) sont supérieurs à ceux obtenus pour des différents coulis à base de CEM V/A (□), quel que soit le SP et la dose. Par exemple, le coulis CEM I-SK-0kGy ($1,4 \pm 0,1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) a une valeur de $D_e(\text{HTO})$ plus élevée que le coulis CEM V/A-SK-0kGy ($0,77 \pm 0,02 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$). Plus la portion de clinker du ciment utilisé est importante, plus le $D_e(\text{HTO})$ augmente, soit 54% (CEM V/A) et 95% (CEM I) de clinker.

Cette dernière observation tend à expliquer que les valeurs des coefficients de diffusion des coulis à base de CEM III/C-SK non irradié ($0,023 \pm 0,003 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) et irradié à 250 kGy ($0,040 \pm 0,001 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) soient très faibles (▲) ; le CEM III/C ne contient que 15% de clinker.

Les données expérimentales obtenues dans cette étude confortent les données de la littérature. Le rapport E/C et le type de ciment ont un impact significatif sur la diffusion de HTO. **La diffusivité de HTO sera augmentée en présence de matériau plus poreux et contenant une plus grande proportion de clinker.**

La Figure VI-7 représente les $D_a(\text{HTO})$ estimés à l'aide de l'outil MIED en fonction de la dose d'irradiation, pour chaque système étudié.

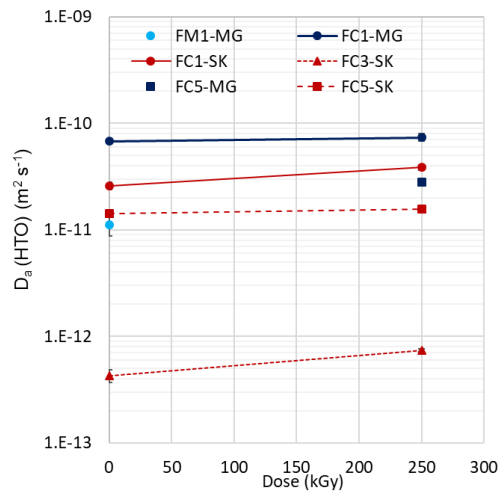


Figure VI-7. Coefficients de diffusion apparent $D_a(\text{HTO})$ estimés à l'aide de l'outil MIED en fonction de la dose pour chaque système étudié - Porosité ω de $0,18 \pm 0,01$ (FM) et $0,53 \pm 0,1$ (FC).

Une diffusivité plus importante de HTO dans les matériaux les plus poreux (coulis > mortier) et ceux comportant plus de clinker (CEM I > CEM V/A > CEM III/C) est à nouveau observable en Figure VI-7. De plus, cette étude montre que les 2 SPs et de la dose de 250 kGy étudiés n'ont pas d'impact significatif sur la diffusivité de HTO dans les systèmes étudiés.

VI.3 TRANSFERT REACTIF DE EU(III) EN MILIEU CIMENTAIRE D'INTERET

VI.3.1 Rétention de Eu(III)

Les essais de rétention de Eu(III) ont été dimensionnés : i) pour déterminer la cinétique de rétention de Eu et son affinité dans les systèmes étudiés par la détermination des valeurs de R_d en fonction du temps de contact (cf. Équation II-12 du §II.4.2.1) ; et ii) pour anticiper par calcul le retard à la diffusion dans cette même matrice. Ainsi, de par l'étendue des systèmes investigués, cette étude est de première importance pour compléter les connaissances concernant les interactions Eu(III), SP (et/ou PDHs) et PCH en fonction de la dose d'irradiation.

Les solutions alcalines additionnées de SP ou les solutions porales ont été mises en contact avec de la poudre de coulis broyée et tamisée à

une granulométrie contrôlée ($\phi < 63 \mu\text{m}$) dans des flacons en Polyéther sulfone (Nalgene). Les suspensions sont constituées en mélangeant le coulis broyé avec 25 mL de solution alcaline additionnée de SP ou 6 mL de solution porale, tout en gardant un même rapport m/V d'environ $10^{-3} \text{ kg L}^{-1}$. Les solutions alcalines additionnées de SP sont diluées dans le même milieu pour contenir la même quantité de COT que dans les solutions porales correspondantes. Après une mise en équilibre du système par agitation, Eu(III) est ajouté (cf. Figure VI-8) dans 18 suspensions. Les 18 autres sont des doublons dans lesquels Eu(III) n'a pas été ajouté.

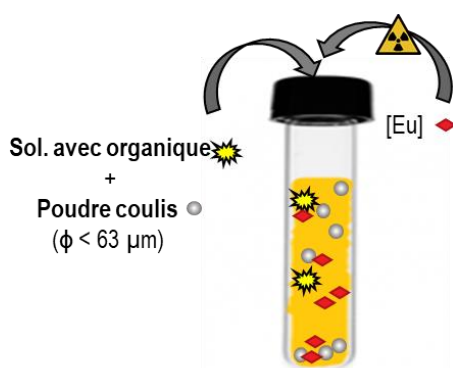


Figure VI-8. Représentation schématique d'un essai de rétention de Eu(III).

La solution mère radioactive de $^{152}\text{Eu(III)}$ utilisée (E & Z N°2257-15) contient EuCl_3 comme entraîneur stable en milieu HCl 0,5 M avec $[\text{Eu}_{\text{total}}] = (2,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ et $A(^{152}\text{Eu}) = (2,1 \pm 0,4) \cdot 10^6 \text{ Bq g}^{-1}$. Une concentration totale de Eu(III) comprise entre $2 \cdot 10^{-10}$ et $7 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ soit 4000 Bq g^{-1} de ^{152}Eu est ajoutée en boîte à gants en atmosphère inerte dans certaines suspensions. L'ensemble des données est récapitulé dans le Tableau VI-1. Les solubilités minimales de Eu, notées S_{mini} , ont été déterminées en §V.2.

Tableau VI-1. Conditions utilisées pour les essais de rétention pour les solutions alcalines additionnées de SP et les solutions porales.

Echantillon	TOC (mgc L ⁻¹)	m/V (kg L ⁻¹)	[Eu introduite] (mol L ⁻¹)	¹⁵² Eu (Bq)	S _{min} , (mol L ⁻¹)
Solutions alcalines – SP	0 à 550	4.10 ⁻³	2.10 ⁻¹⁰	4000	6.10 ⁻⁶
Solutions porales – FC-SP	50 à 550	3.10 ⁻³	7.10 ⁻¹⁰	4000	8.10 ⁻⁸

Après un temps d'agitation variable (de 1 jour à plusieurs mois), les solutions sont ultracentrifugées à 20 000 tr min⁻¹ pendant 1 h (36 400 g, Beckman) et une aliquote de chaque surnageant est prélevée. Les surnageants sont analysés par comptage gamma (cf. Annexe 7) afin de déterminer la quantité résiduelle de traceur radioactif dissous en solution. A cette concentration introduite de ¹⁵²Eu (2-7.10⁻¹⁰ mol L⁻¹), la rétention de ¹⁵²Eu(III) sur les parois du tube a été vérifiée par bilan matière en fin d'essai et s'est avérée négligeable.

VI.3.1.1 Rétention de Eu en solution additionnée de SP en fonction de la dose d'irradiation

- Cas des solutions alcalines additionnées de SK

Dans le cas des solutions alcalines additionnées de SK diluées en contact avec le broyat de coulis CEM I équivalent (0, 50, 100 et 250 kGy), l'activité de ¹⁵²Eu en solution n'est plus mesurable dès le 1^{er} jour. **La rétention de ¹⁵²Eu(III) est rapide et significative.** En prenant en compte la limite de détection de la mesure par comptage gamma (soit 3 fois le bruit de fond), une valeur minimum de R_d, R_{d-mini}, est calculée selon l'Équation VI-9.

$$R_{d-mini} = \left(\frac{A_0}{A_{mini}} - 1 \right) \times \frac{V}{m} = 6,3.10^4 \text{ L kg}^{-1} \quad \text{Équation VI-9}$$

avec : $A_0 = A_{0-brute} - BDF = 150000 \text{ cpm}$

$$A_{mini} = 3 \times BDF - BDF = 2BDF = 600 \text{ cpm}$$

$$V/m = 250 \text{ L kg}^{-1}$$

Les concentrations de COT, en Eu introduit et en solution, les volumes de solution, les masses de solide et la valeur de $R_{d\text{-mini}}$ calculé sont reportés en Annexe 23.1. Le Tableau VI-2 reprend uniquement les concentrations de COT et la valeur de $R_{d\text{-mini}}$ calculé.

Tableau VI-2. Concentrations de COT (en $\text{mg}_C \text{ L}^{-1}$) et valeur de $R_{d\text{-mini}}$ calculé (en L kg^{-1}) pour les solutions alcalines non additionnée (BLC) et additionnées de SK non irradié (0 kGy) et irradiés (50, 100 et 250 kGy).

Type	[COT] _{initial} ($\text{mg}_C \text{ L}^{-1}$)	$R_{d\text{-mini}}$ (10^4 L kg^{-1})
Solution alcaline - BLC - 0kGy	< 5	> 6,3
Solution alcaline - SK - 0kGy	167 ± 15	
Solution alcaline - SK - 50kGy	267 ± 24	
Solution alcaline - SK - 100kGy	270 ± 24	
Solution alcaline - SK - 250kGy	44 ± 4	

Les suspensions réalisées ne permettent pas de mesurer de R_d dans ces solutions. La rétention de $^{152}\text{Eu(III)}$ est significative, avec un R_d supérieur à $6,3 \cdot 10^4 \text{ L kg}^{-1}$.

- Cas des solutions alcalines additionnées de MG

Dans le cas des solutions alcalines additionnées de MG diluées en contact avec le broyat de coulis CEM I équivalent (0, 50, 100 et 250 kGy), les observations sont différentes. L'activité de ^{152}Eu en solution diminue durant 7 mois sans atteindre un équilibre. Les concentrations de COT, en Eu(III) introduit et en solution, les volumes de solution, les masses de solide et les valeurs de R_d calculé sont reportés en Annexe 23.1. La Figure VI-9 représente les valeurs de $R_d(\text{Eu})$ calculées en fonction du temps.

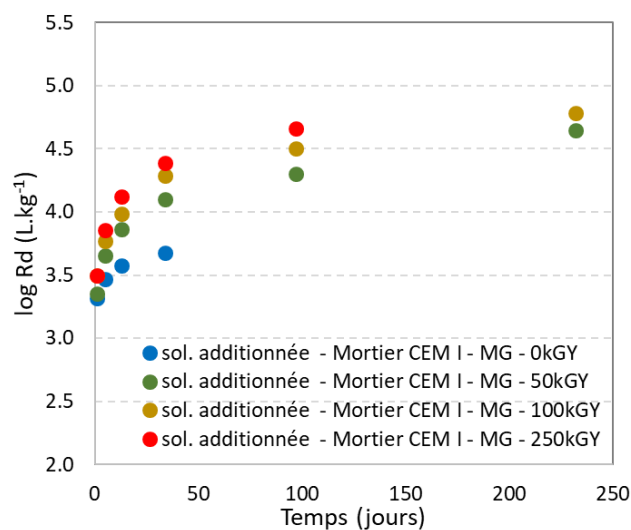


Figure VI-9. Rapports de distribution R_d (en $L\ kg^{-1}$) en fonction du temps pour les solutions alcalines additionnées de MG non irradié (0 kGy) et irradiés (50, 100 et 250 kGy).

Dans les solutions alcalines additionnées de MG, plus la dose augmente, plus le R_d augmente quel que soit le temps de contact traduisant une plus grande affinité de $^{152}\text{Eu(III)}$ pour les matrices les plus irradiées. Cet effet n'a pas été observé en présence du SK et de ces PDHs.

Une mesure de COT a été effectuée pour les suspensions préparées dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les essais de rétention, mais exemptes de $^{152}\text{Eu(III)}$. Les résultats sont présentés dans le Tableau VI-3. Ils indiquent le pourcentage de COT mesuré en solution après 113 jours de contact par rapport au COT initialement introduit. Un rapport de distribution pour ces molécules organiques R_d^{orga} ($L\ kg^{-1}$) est aussi calculé.

Tableau VI-3. Pourcentage de COT en solution (%) COT en solution après 113 j de contact avec de la poudre de coulis (FC1-MG) et rapports de distribution calculés pour les molécules organiques R_d^{orga} ($L\ kg^{-1}$) dans les solutions alcalines additionnées de MG non irradié (0 kGy) et irradiés (50, 100 et 250 kGy).

Type	% COT _{solution}	R_d^{orga} ($L\ kg^{-1}$)
Solution alcaline - MG - 0kGy	6	4195
Solution alcaline - MG - 50kGy	18	1156
Solution alcaline - MG - 100kGy	57	188
Solution alcaline - MG - 250kGy	51	237

Les résultats montrent que plus la dose augmente, plus le pourcentage de COT mesuré en solution augmente dans les solutions alcalines additionnées de MG. Sachant que le SP contenus dans ces solutions réticulent sous irradiation (cf. §IV.3.1.4), il est possible que ces molécules de plus grande valeurs de \overline{M}_w soient plus encombrantes pour s'adsorber sur les sites d'adsorption de la PCH, les rendant ainsi plus disponible pour Eu(III).

VI.3.1.2 Rétention de $^{152}\text{Eu(III)}$ en solution porale en fonction de la dose d'irradiation

Dans le cas des solutions porales en contact avec le broyat de coulis CEM I équivalent (0, 50, 100 et 250 kGy), deux mesures sont réalisées à 13 et 34 jours. L'activité de $^{152}\text{Eu(III)}$ se stabilise et reste mesurable en solution, mais elle s'approche de la limite de détection. Un R_d moyen est calculé à partir des 2 mesures ainsi que l'écart type associé. Les concentrations de COT, en Eu introduit et en solution, les volumes de solution, les masses de solide et les valeurs de $R_d(\text{Eu})$ calculées sont reportés en Annexe 23.2. La Figure VI-10 représente les valeurs de $R_d(\text{Eu})$ et les valeurs de COT pour les différentes solutions porales en fonction de la dose d'irradiation. La valeur $R_{d\text{-mini}}$ en solution porale, calculée selon l'Équation VI-9, est de $8,3 \cdot 10^4\ L\ kg^{-1}$.

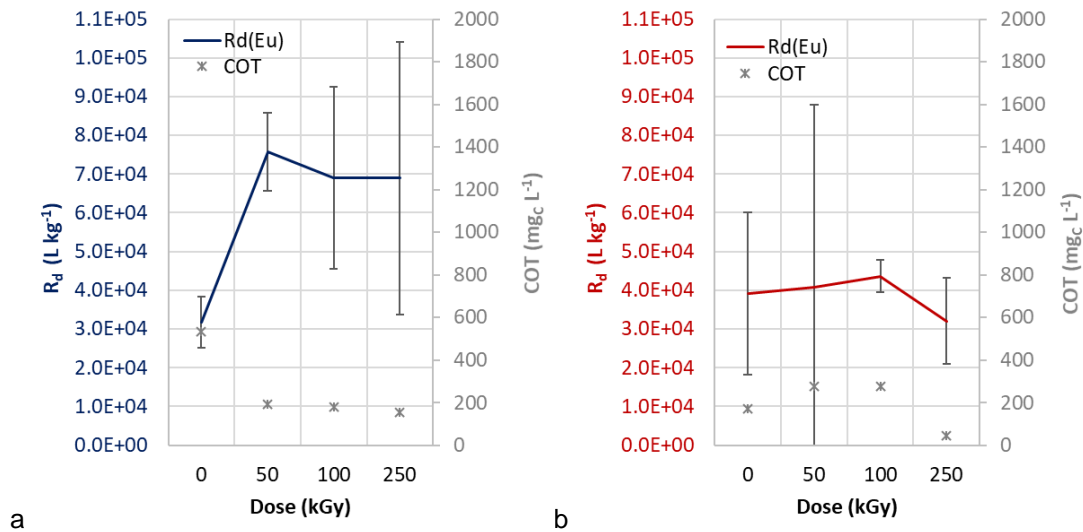


Figure VI-10. Rapports de distribution de Eu, $R_d(Eu)$ en $L \cdot kg^{-1}$, pour les solutions porales issues du pressage de coulis à base de CEM I et adjuvanté en MG (a) et SK (b) non irradié (0 kGy) et irradiés (50, 100 et 250 kGy).

Les valeurs de R_d obtenues en solution porale et reportées en Figure VI-10 varient entre $3 \cdot 10^4$ et $8 \cdot 10^4 L \cdot kg^{-1}$. Les écarts obtenus entre les deux SPs et les deux doses ne sont pas significativement différents. Seules les valeurs de R_d du MG irradié pourraient être considérées comme différentes avec une rétention plus forte d'un facteur 3 après irradiation. Si on considère une variation de R_d entre $3 \cdot 10^4$ et $8 \cdot 10^4 L \cdot kg^{-1}$, cela diminuerait significativement le D_a d'un facteur 10. Pour le dimensionnement des essais de diffusion entrante en ^{152}Eu , **la valeur moyenne des R_d retenue pour tous les systèmes est $5 \cdot 10^4 L \cdot kg^{-1}$.**

VI.3.2 Diffusion entrante en ^{152}Eu

Les essais de diffusion de ^{152}Eu ont été réalisés dans des cellules dites « entrante ». Dans ce cas, l'échantillon est totalement immergé en solution, la diffusion de ^{152}Eu a donc lieu sur toute la surface externe de l'échantillon.

Dans ces essais, l'échantillon de coulis est découpé sous la forme d'un disque de 5 mm d'épaisseur et 5 cm de diamètre. Il est préalablement caractérisé (porosité à l'eau, porosité au Hg, μ -tomographie X). Les 7

systèmes étudiés et le résultat de ces investigations macroscopiques sont discutés dans le chapitre IV-2. La cellule est munie d'un compartiment extérieur en PMMA (Polyméthacrylate de méthyle) permettant de maintenir le système sans CO₂. Ce type de cellule doit exclure la présence d'organique exogène pour éviter les interactions éventuelles avec Eu(III). Pour cela, l'échantillon a été tout d'abord posé dans une coupelle en verre borosilicatée. Cette coupelle en verre était munie de picots pour optimiser le contact solide/solution et a permis d'immerger totalement le disque avec un minimum de solution. Ici, l'utilisation de solution porale a été alors possible (cf. Figure VI-11). L'immersion du disque en solution porale a permis, dans un premier temps, la resaturation du coulis et la mise en équilibre du système avant d'ajouter le traceur radioactif. Le rapport m/V est d'environ 1,6 kg L⁻¹ (soit 12 g de coulis pour 7,5 mL de solution porale), donc un rapport m/V plus grand que celui utilisé lors des essais de rétention (3.10⁻³ kg L⁻¹). Les données sont reportées en Annexe 25.1 pour l'ensemble des systèmes étudiés.



Figure VI-11. Photo d'une cellule de diffusion entrante en ¹⁵²Eu.

Les résultats obtenus précédemment lors des essais de rétention (cf. Annexe 23) et de diffusion de HTO (cf. Annexe 24) ont permis de dimensionner les essais de diffusion de ¹⁵²Eu(III). Des profils de diffusion théoriques sont calculés à l'aide de l'outil MIED (cf. Rappels théoriques en §VI.1) pour un K_d de 5.10⁴ L kg⁻¹ et pour D_e(HTO) correspondant au système étudié, tout en faisant varier l'activité de ¹⁵²Eu introduite et le temps de diffusion. Le but étant d'obtenir un profil d'activité de ¹⁵²Eu mesurable dans l'épaisseur du disque sans être

traversant et pour un temps d'essai optimisé. Pour le coulis à base de CEM I et MG non irradié (FC1-MG-0kGy) présenté en Figure VI-12, l'estimation faite pour 10^5 Bq de ^{152}Eu introduit et un temps de diffusion de 1 mois montre un profil d'activité massique de ^{152}Eu mesurable dans une épaisseur de 0,2 mm donc non traversante ($e_{\text{disque}} = 5$ mm). Après 1 mois de diffusion, l'activité de ^{152}Eu en solution est estimée à 0,1% de l'activité de Eu initialement introduite. Les activités de ^{152}Eu et le temps de diffusion semblent donc satisfaisants pour déterminer les paramètres de diffusion du système étudié. Les profils de diffusion théoriques des autres systèmes étudiés sont similaires sauf pour la formulation de coulis à base de CEM III/C pour laquelle le temps de diffusion atteint 3 mois. Les $D_e(\text{HTO})$ déterminés en milieu CEM III/C sont plus faibles d'un facteur 100 (cf. §VI.2).

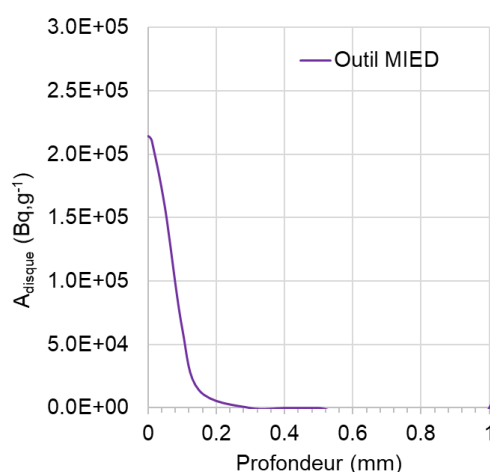


Figure VI-12. Profil de diffusion calculé à l'aide de l'outil MIED pour un coulis à base de CEM I et MG (FC1-MG) non irradié (0 kGy) – K_d de 5.10^4 L kg⁻¹ ; D_e de 4.10^{-11} m² s⁻¹ ; $\omega = 0,53$, $T_{\text{diffusion}} = 1$ mois.

Le traceur ^{152}Eu a ensuite été ajouté dans les solutions porales en équilibre avec les disques de coulis. La solution mère radioactive de $^{152}\text{Eu}(\text{III})$ utilisée (E & Z N°2257-15) contient EuCl_3 comme entraîneur stable en milieu HCl 0,5 M avec $[\text{Eu}_{\text{total}}] = (2,1 \pm 0,4).10^{-6}$ mol L⁻¹ et $A(^{152}\text{Eu}) = (2,1 \pm 0,4).10^6$ Bq g⁻¹. Une concentration totale en Eu de 10^{-8} mol L⁻¹ avec 10^5 Bq de ^{152}Eu a été introduite. L'activité en solution est ensuite mesurée au cours du temps. Les données sont reportées en Annexe 26.2 pour l'ensemble de systèmes étudiés.

Après la diffusion de $^{152}\text{Eu}(\text{III})$ pour le temps déterminé précédemment pour chaque système, le disque a été séché sommairement. Le rayon a été réduit de 0,4 mm de diamètre à l'extérieur du disque comme le montre la Figure VI-13a, pour s'affranchir de la diffusion latérale par les bords du disque et permettre une interprétation des données des deux faces par un modèle de diffusion 1D. Le disque a ensuite été abrasé manuellement sur une 1^{ère} face avant d'être collé sur un support pour réaliser l'abrasion de la 2^{nde} face jusqu'à une abrasion totale, comme présenté en Figure VI-13b. Deux profils d'activité de ^{152}Eu ont donc été obtenus pour un même essai de diffusion entrante. L'abrasion a été faite sur un drap de polissage au carbure de silicium de grade fin (Norton 484-5914 ; T489 ; P120). A chaque abrasion, la poudre et le disque ont été pesés et son épaisseur a été mesurée aux 4 points cardinaux et au centre afin d'estimer au mieux respectivement la quantité de poudre abrasée et la profondeur. L'activité de ^{152}Eu a alors été mesurée par comptage gamma (*cf.* Protocole en Annexe 7).

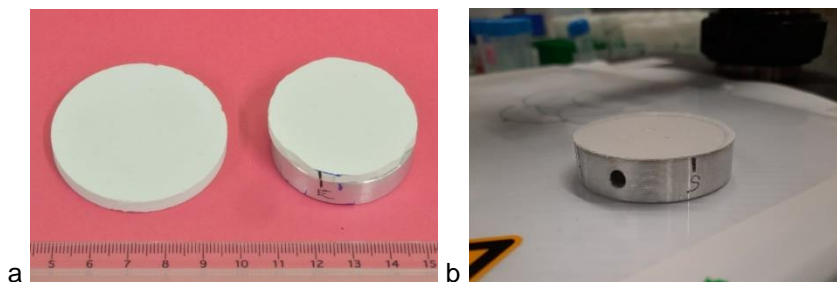


Figure VI-13 ; Séchage et écorçage (a) et abrasion (b).

La Figure VI-14 représente l'activité en solution (A_{solution}) au cours du temps (a) et l'activité dans le disque (A_{disque}) en fonction de la profondeur par les deux faces (b) lors de l'essai de diffusion entrante de $^{152}\text{Eu}(\text{III})$ pour le coulis CEM I adjuvanté en MG non irradié (FC1-MG-0kGy). Les points notés « verif-Eu » (♦) correspondent à l'activité de ^{152}Eu mesuré au cours du temps dans la solution initialement introduite afin de vérifier que les conditions de comptages sont maîtrisées.

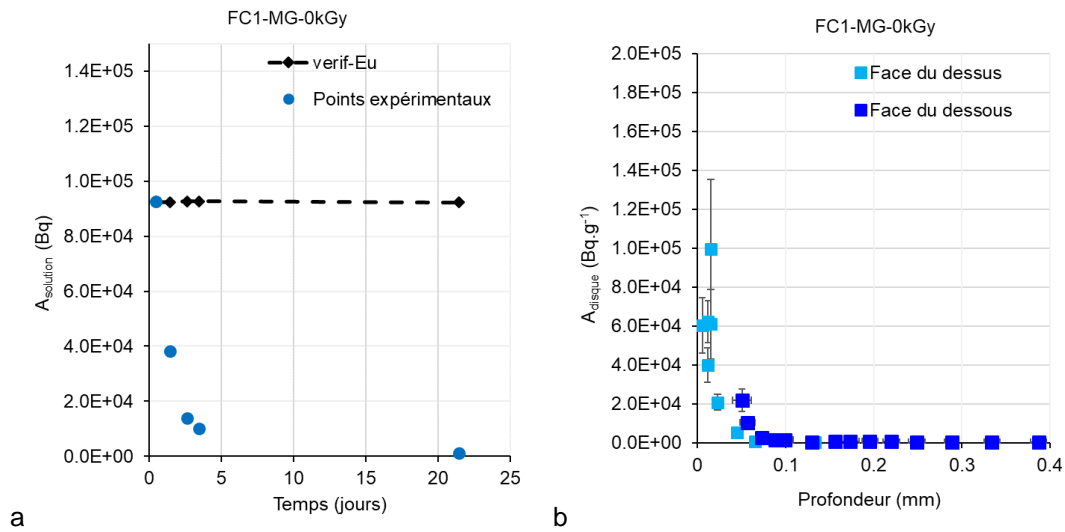


Figure VI-14. Représentation graphique de l'activité en solution, A_{solution} en Bq, en fonction du temps (a) et de l'activité dans le disque, A_{disque} en Bq.g^{-1} , en fonction de la profondeur après 22 jours de diffusion (b) lors de l'essai de diffusion entrante en ^{152}Eu pour le coulis CEM I adjuvanté en MG non irradié (FC1-MG-0kGy) - Activité de ^{152}Eu initialement introduit en solution (\blacklozenge), activité résiduelle de ^{152}Eu mesurée dans la solution porale (\bullet) et activité de ^{152}Eu mesurée lors de l'abrasion de la face du dessus (\blacksquare) et du dessous (\blacksquare) du disque immergé en solution porale.

En parallèle, un essai de diffusion dans une cellule de diffusion entrante en $^{152}\text{Eu}(\text{III})$ ne contenant aucun disque a été réalisé afin d'observer une éventuelle adsorption de ^{152}Eu sur les parois en verre. Cette hypothèse est confirmée comme le montre la Figure VI-15. Le traceur $^{152}\text{Eu}(\text{III})$ s'adsorbe rapidement sur les parois jusqu'à atteindre un équilibre : 33% de l'activité introduite en ^{152}Eu est adsorbé sur le verre après 3 jours. Ce biais expérimental a été pris en compte par la suite dans la modélisation.

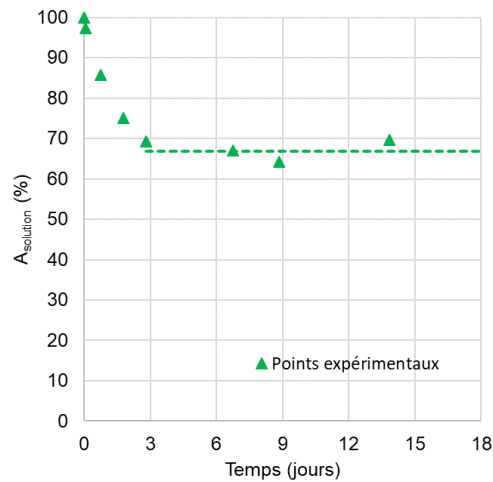


Figure VI-15. Représentation graphique de l'évolution en fonction du temps de l'activité résiduelle de ^{152}Eu en solution, A_{solution} en %, après mise en contact de la solution active exempte d'échantillon solide avec une coupelle en verre identique à celle utilisée dans les cellules de diffusion entrante en ^{152}Eu - Pourcentage de l'activité ^{152}Eu introduite dans la solution porale (\blacktriangle) et la tendance associée (- -).

Les premiers essais de modélisation à l'aide de l'outil MIED sont réalisés en écartant les mesures d'activité de ^{152}Eu en solution pour $T_{\text{diff}} < 3$ jours pour tenir compte de l'adsorption de $^{152}\text{Eu}(\text{III})$ sur les parois. Les paramètres choisis pour dimensionner les essais de diffusion de $^{152}\text{Eu}(\text{III})$ sont utilisés en première intention soit une valeur de D_e de $4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ et un K_d de $5 \cdot 10^4 \text{ L kg}^{-1}$ pour le coulis CEM I adjuvanté en MG non irradié (FC1-MG-0kGy). Cette première modélisation, comme représentées en Figure VI-16, correspond à une valeur de D_a de $8 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

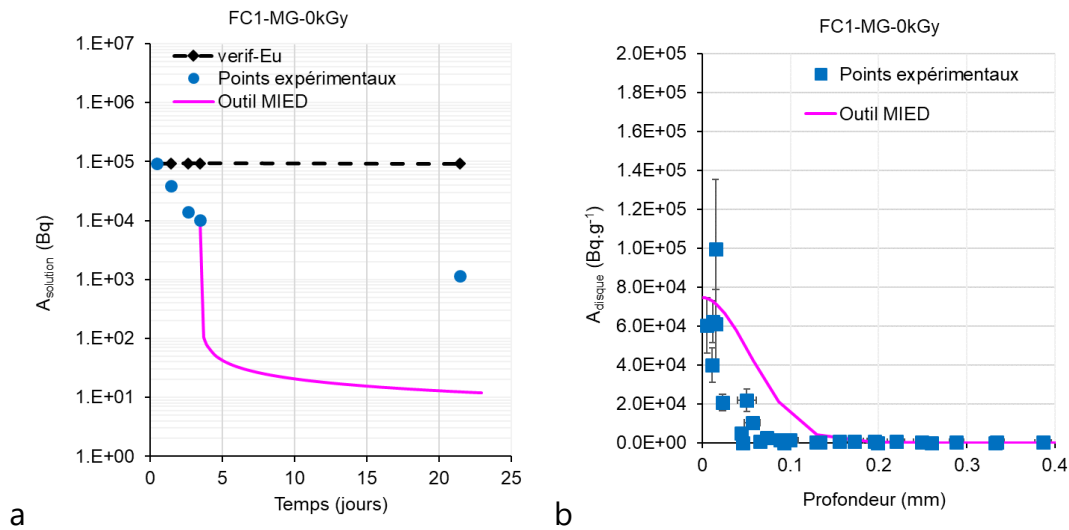


Figure VI-16. Première essai de modélisation pour une valeur de D_e de $4.10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ et un K_d de 5.10^4 L kg^{-1} : représentation graphique de l'activité en solution, A_{solution} en Bq, en fonction du temps (a) et de l'activité dans le disque, A_{disque} en Bq g^{-1} , en fonction de la profondeur après 22 jours de diffusion (b) lors de l'essai de diffusion entrante en ^{152}Eu pour le coulis CEM I adjuvanté en MG non irradié (FC1-MG-0kGy) - Activité de ^{152}Eu initialement introduit (\blacklozenge), activité résiduelle en ^{152}Eu mesurée dans la solution porale (\bullet), activité de ^{152}Eu mesurée lors de l'abrasion des deux faces du disque immergé en solution porale (\blacksquare) et modélisation MIED ($-$).

Au vu de la Figure VI-16, les paramètres utilisés ne permettent pas une simulation optimale. Un ajustement visuel est nécessaire afin d'optimiser la modélisation des points expérimentaux. Plus exactement, deux modélisations sont choisies afin d'encadrer l'ensemble des points expérimentaux ; comme représentées en Figure VI-17. Le coefficient de diffusion apparent D_a varie donc entre $3,3.10^{-16}$ et $3,0.10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

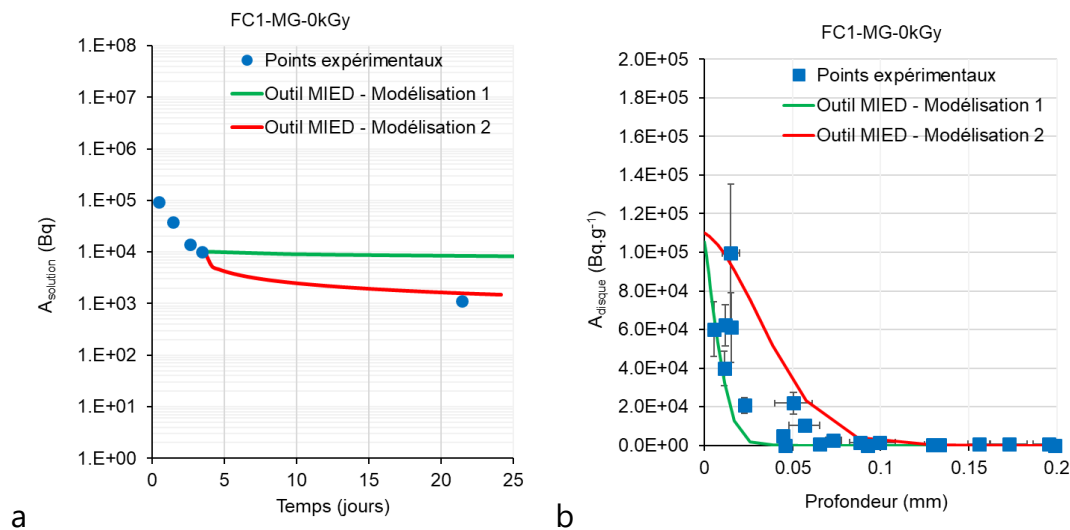


Figure VI-17. Étude de sensibilité réalisée : représentation graphique de l'activité en solution, $A_{solution}$ en Bq, en fonction du temps (a) et de l'activité dans le disque, A_{disque} en Bq g⁻¹, en fonction de la profondeur après 22 jours de diffusion (b) lors de l'essai de diffusion entrante en ¹⁵²Eu pour le coulis CEM I adjuvanté en MG non irradié (FC1-MG-0kGy) - activité résiduelle en ¹⁵²Eu mesurée dans la solution porale (●), activité de ¹⁵²Eu mesurée lors de l'abrasion des deux faces du disque immergé en solution porale (■) et modélisations MIED (— et —).

Les résultats expérimentaux des 6 autres essais de diffusion entrante obtenus ainsi que les paramètres de diffusion apparent associés sont reportés en Annexe 25.3. Les profils obtenus sont reproductibles pour les deux faces étudiées. Ils sont très abrupts et peu pénétrants quel que soit le système étudié ce qui peut se traduire par une valeur de $D_e(^{152}\text{Eu})$ faible et une valeur de $K_d(^{152}\text{Eu})$ importante. Les $D_a(^{152}\text{Eu})$ sont de l'ordre de 10^{-16} m² s⁻¹ ce qui est largement inférieur au $D_a(\text{HTO})$ qui avoisine 10^{-11} m² s⁻¹ pour les coulis à base de CEM I et CEM V/A et 10^{-13} m² s⁻¹ pour les coulis à base de CEM III/C. **La majorité de l'activité de ¹⁵²Eu reste en surface ce qui tend à montrer que la mobilité de ¹⁵²Eu est largement limitée par sa rétention.**

La Figure VI-18 reprend les différents coefficients de diffusion apparent du traceur ¹⁵²Eu estimés à l'aide de l'outil MIED en fonction de la dose pour chaque système étudié. Les évolutions observées quels que soient le SP, la dose et le ciment restent difficilement

interprétables.

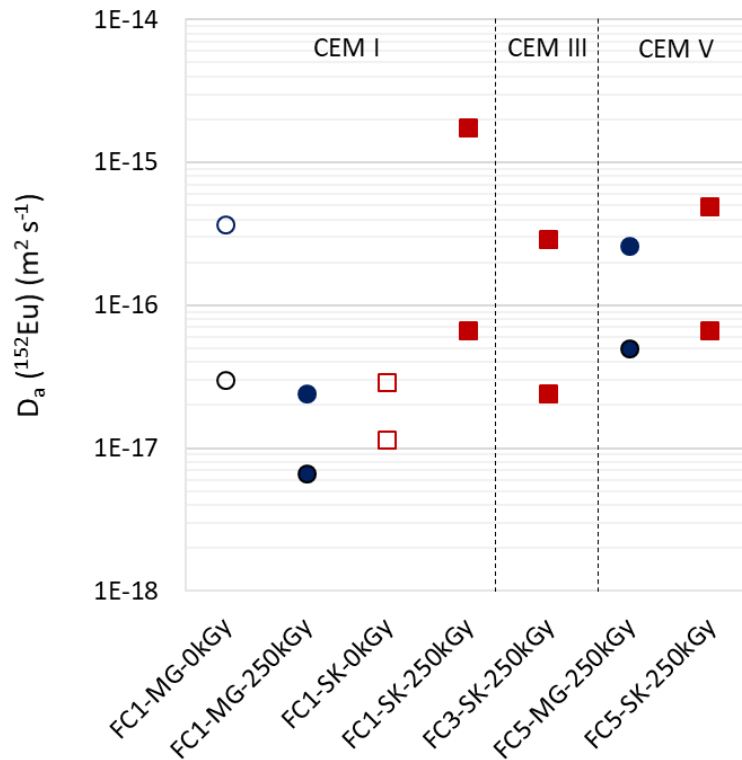


Figure VI-18 . Valeurs modélisées minimales et maximales de coefficients de diffusion apparent $D_a(^{152}\text{Eu})$ estimées à l'aide de l'outil MIED pour chaque système étudié – coulis à base de CEM I, CEM III/C et CEM V/A adjuvantées de MG (en bleu) ou de SK (en rouge) non irradiées (symbole vide) et irradiées à 250kGy (symbole plein) ; Porosité ω de $0,53 \pm 0,1$ (FC).

En tout rigueur, les paramètres de diffusion sont D_e et K_d (cf. Équation VI-1 en §VI.1) mais ici, la rétention sera exprimée par des valeurs de R_d car les essais menés ne permettent pas de montrer, entre autres, que l'adsorption est réversible (cf. critères en §II.4.2.1).

Pour plus de précision, les $R_d(^{152}\text{Eu})$ des différents systèmes étudiés sont quant à eux obtenus à partir d'un bilan matière réalisé en fin d'essai et non par la modélisation MIED. Les valeurs sont reportées en Annexe 25.4. Elles sont comprises entre 7,5 et 53,3 L kg⁻¹, pour un rapport m/V d'environ 1,6 kg L⁻¹, comme reportées en Figure VI-19. Les $R_d(^{152}\text{Eu})$ semblent plus faibles pour les matériaux à base de CEM I.

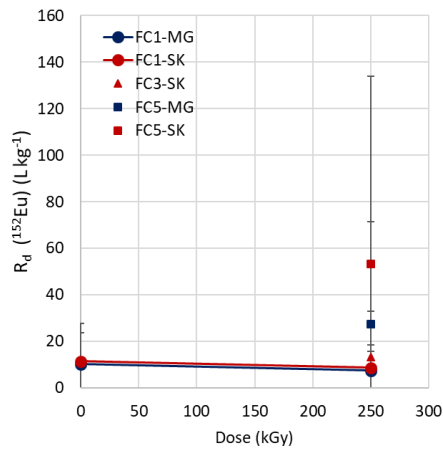


Figure VI-19 . Rapports de rétention, $R_d(^{152}\text{Eu})$ en L kg^{-1} , estimés à l'aide d'un bilan matière en fonction de la dose pour chaque système étudié - Porosité ω de $0,53 \pm 0,1$ (FC).

VI.4 BILAN DES ESSAIS DE DIFFUSION DE L'EAU TRITIÉE ET DU TRANSFERT REACTIF DE L'EUROPIUM

Les valeurs de $D_a(\text{HTO})$ obtenues lors des essais de diffusion entrante en HTO sont de l'ordre de $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pour les coulis à base de CEM I et CEM V/A, et $10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pour les coulis à base de CEM III/C. Ces données confirment celles de la littérature où la diffusivité de HTO est plus importante dans les matériaux les plus poreux (coulis > mortier) et ceux comportant plus de clinker (CEM I > CEM V/A > CEM III/C). Cette étude montre aussi que les deux SPs et la dose de 250 kGy étudiés n'ont pas d'impact significatif sur la diffusivité de HTO dans les systèmes étudiés.

Les valeurs de $R_d(^{152}\text{Eu})$ obtenues lors des essais de rétention en solution porale issue de coulis à base de CEM I, irradiés ou non, sont comprises entre $3 \cdot 10^4$ à $8 \cdot 10^4 \text{ L kg}^{-1}$. Elles sont légèrement plus faibles que celles observées par Wieland *et al.* (1998) à pH 13,3 (PCH ; $[\text{Eu}_{\text{initial}}] = 10^{-12}$ et $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$). Ces données sont en accord avec celles de Wieland *et al.* (1998) qui indiquent que le R_d diminue (10^6 et 10^5 L kg^{-1}) quand le rapport m/V augmente (10^{-5} et $10^{-4} \text{ kg L}^{-1}$). Ces valeurs de R_d restent néanmoins très approximatives donc difficilement comparables, mais elles ont été utilisées en première intention pour

dimensionner les essais de diffusion de $^{152}\text{Eu}(\text{III})$.

Enfin les valeurs de $D_a(^{152}\text{Eu})$ et le $R_d(^{152}\text{Eu})$ ont été déterminés à partir d'essai de diffusion entrante en ^{152}Eu . Ces essais ont été dimensionnés à partir des $D_a(\text{HTO})$ obtenus pour chaque système et un R_d moyen de $5 \cdot 10^4 \text{ L kg}^{-1}$. Les valeurs de $D_a(^{152}\text{Eu})$ varient entre 10^{-15} à $7 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ dans les différents systèmes étudiés à base de CEM I, CEM III/C et CEM V/A irradiés. Aucune tendance significative n'est observée quels que soient le SP, la dose et le ciment. Les valeurs de $D_a(^{152}\text{Eu})$ obtenues sont sensiblement différentes de celles de $D_a(\text{HTO})$ qui restent supérieures $10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Les valeurs de $R_d(^{152}\text{Eu})$ sont comprises entre 7,5 et $53,3 \text{ L kg}^{-1}$ pour un rapport m/V d'environ $1,6 \text{ kg L}^{-1}$. Ces R_d semblent plus faibles pour les matériaux à base de CEM I. Les ordres de grandeur sont différents de ceux des R_d obtenus lors des essais de rétention. Cette différence s'explique par une variation du rapport m/V , soit $1,6 \text{ kg L}^{-1}$ pour les essais de diffusion entrante et $10^{-3} \text{ kg L}^{-1}$ pour les essais de rétention. Une tendance est observée sur la Figure VI-20.

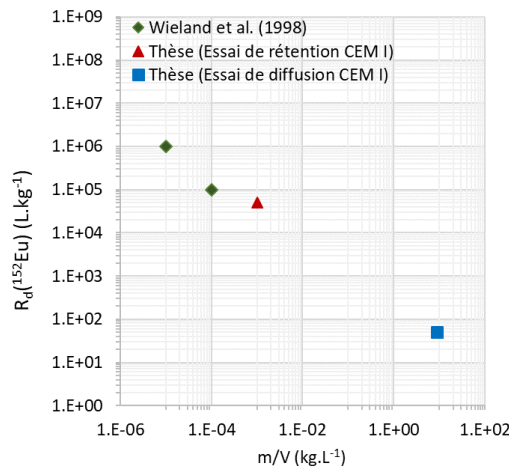


Figure VI-20. Comparaison des valeurs de $R_d(^{152}\text{Eu})$ en fonction du rapport m/V - données extraites de la littérature (◆) (Wieland et al., 1998) et données expérimentales obtenues pour des coulis à base de CEM I à partir des essais de rétention (▲) et de diffusion (■).

Ces travaux ont donc permis d'optimiser les cellules de diffusion entrante et de mettre au point une démarche pour déterminer les valeurs de D_a et le R_d en milieu complexe pour un RN très interagissant, Eu. Les paramètres de rétention et de diffusion du traceur ^{152}Eu dans ces milieux d'intérêt ont ainsi pu être déterminés : en matrices cimentaire adjuvanté de SP, mais également après avoir été irradiées à 250 kGy. De plus, les coefficients de diffusion ont été mesurés en solution porale, solution pour lesquelles ces travaux de thèse ont montré une meilleure représentativité au regard des solutions alcalines additionnées de SP irradiées ou non. L'ensemble des résultats de cette thèse initie donc une nouvelle base de données concernant les interactions RN/PCH/SP/Dose. Ces données de migration sont complémentaires à celles disponibles dans la littérature.

VII. CONCLUSION GENERALE

Ces travaux de thèse ont été menés pour obtenir des données expérimentales de migration pour deux radionucléides (RN) modèles (^{152}Eu et ^3H) à travers différentes formulations de matrices cimentaires et en fonction de la dose d'irradiation. Le but était de fournir des éléments clés de réponse concernant l'effet de la radiolyse couplée à l'hydrolyse sur la spéciation et le transfert de l'eau tritiée (HTO) et l'euporium III (Eu(III)) en milieu cimentaire adjuvanté de superplastifiant (SP). Dans le contexte de cette étude, axé sur le stockage des déchets radioactifs, il était primordial d'améliorer la compréhension globale des interactions RNs/PDHs/matrices cimentaires après irradiation.

Dans un premier temps, un état de l'art a permis de mettre en évidence dans le Chapitre II, les points manquants pour répondre à cette problématique : i) le manque de données concernant la dégradation sous radiolyse alcaline des SPs surtout pour le PNS ; ii) la difficulté de prédire la solubilité des RNs dans les eaux porales des matériaux cimentaires adjuvantés ; et iii) l'absence d'étude reportant les paramètres de diffusion de Eu(III) en milieu cimentaire adjuvanté de SP dégradé ou non par radiolyse. Cet état de l'art a permis de préciser la démarche scientifique à adopter vis-à-vis du problème posé et en particulier de définir les conditions expérimentales.

Dans un deuxième temps, les matières premières utilisées ont été présentées et caractérisées. Les solutions commerciales de SP utilisées ont été le MasterGlenium 201 et le SikaFluid, comprenant respectivement un polymère de type PCE et PNS. Tous les matériaux cimentaires à base de CEM I, CEM III/C et CEM V/A ont été gâchés et mis en équilibre pendant un temps de cure minimale avant utilisation : soit 28 jours, 3 et 6 mois pour les coulis à base de CEM I, CEM III/C et CEM V/A, respectivement. La fabrication de coulis ($E/C = 1,5$) a été privilégiée pour obtenir la quantité nécessaire d'eau porale extraite et une porosité suffisamment importante pour optimiser les durées des essais de migration. Des échantillons de mortiers en CEM I ont aussi été préparés et utilisés pour quelques essais ciblés. Enfin, les étapes de

dégradation alcaline sous radiolyse ont été détaillées et un bilan des échantillons disponibles en CEM I, CEM III/A et CEM V/A est présenté (Chapitre III). L'ensemble des échantillons préparés a été irradié lors de différentes campagnes au SECR. Les doses cibles de 25, 50, 100 et 250 kGy ont été appliquées. Les échantillons solides ou solutions additionnées de SP issus de ces campagnes d'irradiation ont été conservés à l'abri de la carbonatation jusqu'à leur utilisation pour caractérisation et essais de migration. La démarche générique adoptée au début de cette thèse faisait état d'un nombre important d'échantillons et d'essais. Ce plan d'expérience a été confronté aux réalités de sa mise en pratique et compliqué par la crise sanitaire, en particulier en termes de délai d'approvisionnement, nécessitant de le réduire. Néanmoins, l'étude sur les matériaux à base de CEM I a été menée à son terme. Elle a permis de cibler les échantillons, les doses et les essais les plus pertinents. C'est pourquoi : i) la dose de 25 kGy a été réalisée uniquement pour les solutions alcalines additionnées de SP ; et ii) les matériaux à base de CEM III/C et CEM V/A ont été irradiés uniquement à 250 kGy pour lesquels ont été réalisés uniquement des essais de diffusion.

Dans le Chapitre IV, les caractérisations réalisées suite à la dégradation par hydrolyse basique ou radiolyse sont présentées. Ainsi, les gaz émis sous irradiation, les solutions alcalines additionnées de SP et les solutions porales extraites par pressage de matériaux cimentaires ont été analysées. La **caractérisation des gaz** a permis de vérifier l'état des conditions d'irradiation (anaérobie partielle ou totale) et d'obtenir des rendements de production de gaz avec un intérêt particulier pour H₂. Les résultats ont permis d'observer la quantité de gaz produite par des effets de radiolyse, de recombinaison, de rétroaction et de diffusion. Des phénomènes de radiolyse entrent en compétition, comme par exemple, la formation des PDHs qui inhibe la destruction du H₂, et la recombinaison de H₂ qui entraîne sa destruction. L'**impact de l'hydrolyse basique et de la radiolyse sur la structure des SPs** a ensuite été essentiellement étudié par le biais des solutions alcalines additionnées de SPs initialement préparées pour caractériser plus facilement la dégradation du SP et identifier des PDHs. Les caractérisations ont mis en évidence des phénomènes de dégradation des SPs (coupures de chaînes/réticulation, formation de PDHs), déjà

décrits dans la littérature pour certains polymères (Kadlubowski et al., 2003; Ulanski et al., 1999; Von Sonntag, 2003). Ces phénomènes ont été observés pour les deux SPs et ils augmentent avec la dose d'irradiation. Deux PDHs ont été identifiés et utilisés comme marqueur de la dégradation : l'acétate et les sulfites/sulfates pour le MG et le SK, respectivement. Leur dosage a permis de mettre en évidence des taux de conversion comparables pour les deux SPs à doses équivalentes. Ainsi, à 250 kGy un taux de conversion de 22-25% est calculé, ce qui signifie qu'en solution alcaline additionnée, 22-25% de la structure du SP est dégradée pour la dose maximale étudiée. De plus, le SK, bien que plus radio-résistant *a priori* de par son caractère aromatique, montre une sensibilité à l'hydrolyse basique seule (sans irradiation) ce qui ne semble pas être le cas pour le MG. La caractérisation des solutions porales a, quant à elle, clairement révélé que l'assemblage de molécules organiques présentes en solution alcaline additionnée de SP est différent de celui contenu dans les solutions porales extraites. Les molécules organiques contenues dans les solutions porales extraites représenteraient uniquement les plus petites molécules présentes dans la solution commerciale de SP, quels que soient le SP et la dose.

Par la suite, la **solubilité opérationnelle de Eu(III) en présence de SPs et des PDHs** formés après irradiation a également été étudiée dans les différentes solutions à base de CEM I. L'étude réalisée dans les solutions alcalines additionnées de SP a montré que le SP ajouté directement en solution (1 à 2%_m. SP) a un impact significatif sur la solubilité de Eu. Dans le cas du SK, la solubilité de Eu augmente avec la dose. Par contre, les petites molécules extraites par pressage des coulis (rapport SP/E = 1 à 3%_m.) présentes en solution porale ne semblent avoir aucun impact sur la solubilité de Eu, quels que soient le SP adjuvanté et la dose.

Un changement dans l'environnement de complexation de Eu(III) a été confirmé lors des études réalisées par spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle (SLRT) dans le cas du MG. Les ligands présents dans les solutions alcalines additionnées de MG après hydrolyse basique et radiolyse semblent mieux complexer Eu(III) que ceux présents dans les solutions porales, pour une même concentration de COT. Les solutions alcalines additionnées de SP ne sont donc pas

représentatives des solutions porales. Dans la littérature, l'augmentation de la solubilité des RNs d'intérêt (Eu/Am) n'est pas observée lors des études de solubilité réalisées en présence d'eau mise en contact avec un coulis SP ou d'eau porale d'un coulis SP (Clacher *et al.*, 2013; Greenfield *et al.*, 1998; Kitamura *et al.*, 2013; Lezane, 1994). Les résultats obtenus viennent conforter ceux de la littérature, mais également les compléter puisqu'aucune étude sur la solubilité de Eu en solution porale de coulis adjuvants de SP et irradiés n'avait été réalisée. La caractérisation des solutions a permis d'expliquer cette différence de solubilité. En effet, elle a montré qu'une partie du SP est retenue dans le matériau cimentaire et non extraite par pressage. Les plus longues chaînes des SPs semblent adsorbées dans le matériau cimentaire, comme cela a été proposé par Fujita *et al.* (2008). Une adsorption des molécules organiques de plus hauts poids moléculaires à la surface des minéraux cimentaires est envisagée, comme illustrée en Figure VII-1. Les molécules organiques de plus bas poids moléculaires qui ont des affinités plus faibles pour Eu(III) seraient plus présentes dans la solution porale.

Dans un dernier temps, la rétention de Eu a été évaluée expérimentalement dans les différents systèmes à base de CEM I et les essais de diffusion de HTO et de $^{152}\text{Eu(III)}$ ont été élargis aux matériaux à base de CEM III/A et CEM V/A. Les **pouvoirs de rétention de la matrice vis-à-vis de Eu(III)** ont été déterminés pour des suspensions de matériau cimentaire. Les valeurs de $R_d(\text{Eu})$ obtenus dans les solutions porales issues des coulis à base de CEM I adjuvants de SP et irradiés jusqu'à 250 kGy sont comprises entre 3.10^4 et 8.10^4 L kg^{-1} pour un m/V de $10^{-3} \text{ kg L}^{-1}$. Les rapports m/V expérimentés ont rendu les données difficilement exploitables puisque la concentration de ^{152}Eu n'était plus mesurable en solution. Les **paramètres de diffusion de HTO**, traceur de référence sans interaction forte avec le type de matrice étudiée, ont été acquis pour le mortier à base de CEM I ainsi que pour les coulis en CEM III/C et CEM V/A à 0 et 250kGy.

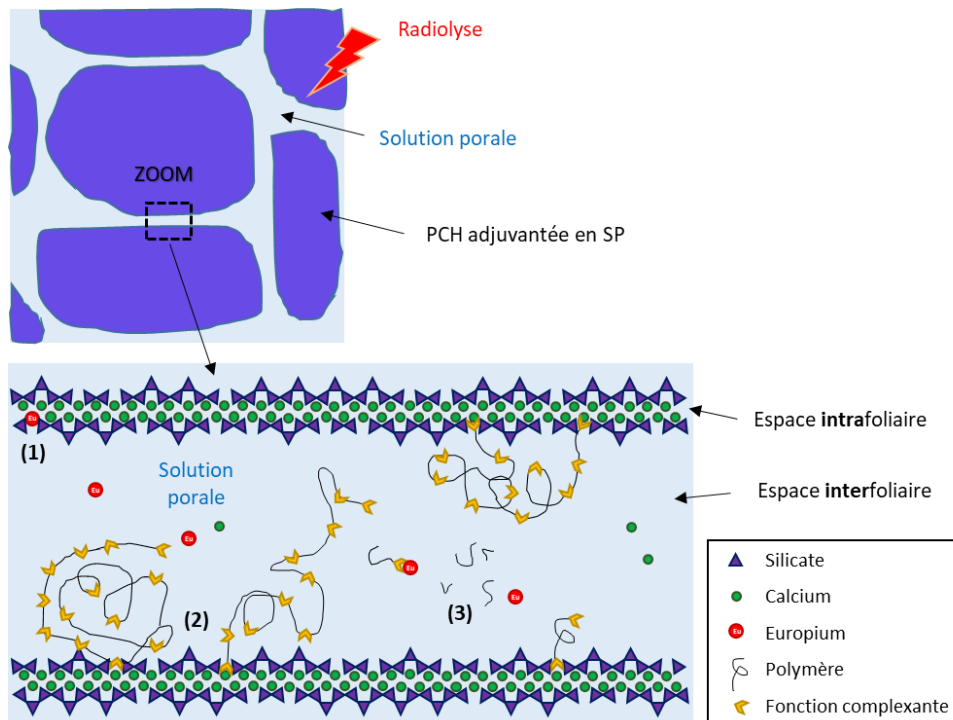


Figure VII-1. Représentation schématique d'une PCH adjuvantée en SP et dégradée par radiolyse. La PCH est représentée par une succession de feuillets de silicate et de calcium entourée de solution porale. L'adjuvantation en SP est représentée par de longues chaînes de polymère et des chaînes plus courtes formées par radiolyse, munies ou non de fonction complexante - (1) substitution de Ca(II) par Eu(III) ; (2) adsorption majoritaire des plus grosses molécules munies de fonctions complexantes ayant plus d'affinité pour le calcium (3) libération majoritaire des petites molécules non complexantes en solution ayant moins d'affinité avec le calcium.

Les valeurs de $D_a(\text{HTO})$ atteignent $4.10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ dans le cas d'un coulis CEM I adjuvanté en MG et irradié à 250 kGy. Les écarts obtenus entre les différents échantillons sont faibles quels que soient le SP et la dose. Par contre, le type de ciment et le rapport E/C utilisé ont un impact significatif sur la diffusion de HTO, comme le montre aussi les études de Richet *et al.* (2004) et Bejaoui & Bary (2007). Le $D_a(\text{HTO})$ augmente avec la proportion de clinker du ciment utilisé : $D_a(\text{HTO}) \text{ CEM I} > \text{CEM V/A} > \text{CEM III/C}$. Le $D_a(\text{HTO})$ augmente également avec le rapport E/C puisque la porosité et la tortuosité sont différentes pour un pourcentage de ciment comparable. Les pouvoirs de rétention de

Eu(III) et les paramètres de diffusion de HTO déterminés ont permis de dimensionner les essais de diffusion de $^{152}\text{Eu(III)}$ en solution porale. La prise en compte d'une adsorption importante de Eu sur les parois de la cellule de diffusion a dû être prise en compte dans le bilan matière afin d'obtenir une interprétation satisfaisante des données expérimentales en solution et dans le solide à l'aide de l'outil numérique MIED. Les valeurs de $D_a(^{152}\text{Eu})$ obtenues sont comprises entre 1.10^{-15} à $7.10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ quels que soient le SP, la dose et le ciment. Ils sont sensiblement inférieurs aux $D_a(\text{HTO})$ qui restent supérieures $10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}$. Ainsi, les valeurs de $R_d(^{152}\text{Eu})$ extraits de ces interprétations atteignent 55 L kg^{-1} pour un rapport m/V de $1,6 \text{ kg L}^{-1}$. Les ordres de grandeur sont différents de ceux des R_d obtenus lors des essais de rétention. Cette différence s'explique par une variation du rapport m/V.

Par la suite, il serait intéressant d'accentuer la dégradation des matériaux pour confirmer les observations faites pendant cette étude. Pour cela, il serait intéressant :

- (i) d'augmenter la dose d'irradiation ;
- (ii) de mettre en équilibre les matériaux obtenus dans des conditions de pH variable pour simuler différents états de dégradation des matrices cimentaires.

En considérant, le taux de conversion de 22-25% obtenus à 250 kGy, une dose cible de 1 MGy permettrait une dégradation du SP quasi totale pour être dans des conditions très pénalisantes. En ce qui concerne les conditions de pH, il serait intéressant de les abaisser entre 12,5 et 11,5 pour simuler un état altéré avec dissolution par décalcification des CSH.

En conclusion, les doses appliquées dans cette étude ont permis d'obtenir un état suffisamment dégradé des SPs pour étudier l'effet des SPs et des PDHs formés sur la spéciation et le transfert réactif de Eu. Aucun impact significatif n'a été observé de l'effet couplé de la radiolyse pour des doses inférieures à 250 kGy et de l'hydrolyse alcaline (pH 12,9) des SPs sur la solubilité de Eu(III) dans la solution porale (SP-coulis CEM I avec 1 et 2%_m. de MG et de SK, respectivement). Enfin, ces travaux ont permis de mettre

au point une démarche pour déterminer le D_a et le R_d de ^{152}Eu . Des données expérimentales originales ont pu être obtenues sur le transfert réactif de Eu en matrice cimentaire adjuvantée de SP et irradiée à 250 kGy. Elles mettent en évidence, comme attendu une rétention forte et une diffusivité de Eu largement inférieure à celle de HTO, pour tous les systèmes étudiés.

Dans les conditions de l'étude, les macromolécules des solutions commerciales de superplastifiant restent immobilisées dans la matrice cimentaire et ne changent pas leurs propriétés de confinement. Cette thèse initie une nouvelle base de données concernant les interactions RN/PCH/SP/Dose.

RÉFÉRENCES

Ait-Mouheb, N., Deissmann, G., Henocq, P., Macé, N., & Bosbach, D. (2021). *Impact of phthalates on the migration behaviour of Eu(III) and Am(III) in a cementitious repository environment*. <https://doi.org/10.7185/gold2021.7572>

Al-Bayati, H. K. (2016). *Effect of different treatment methods on the interfacial transition zone microstructure to coarse recycled concrete aggregate*. Green technology in geotechnical and materials engineering, Toronto Canada. https://www.tac-atc.ca/sites/default/files/conf_papers/al-bayati_.pdf

Allard, B., Eliasson, L., Höglund, S., & Andersson, K. (1984). *Sorption of Cs, I and actinides in concrete systems* (KBS TR 84 15; p. 39). https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/16/072/16072387.pdf

Allen, A. O., Hochanadel, C. J., Ghormley, J. A., & Davis, T. W. (1952). Decomposition of water and aqueous solutions under mixed fast neutron and gamma radiation. *The Journal of Physical Chemistry*, 56(5), 575–586. <https://doi.org/10.1021/j150497a007>

Andersson, M., Holgersson, S., & Ervanne, H. (2008). *Development of methodology for evaluation of long-term safety aspects of organic cement paste components* (POSIVA-WR-08-28; p. 324). Posiva Oy. http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:43066521

Andra. (n.d.). *Inventaire Andra catalogues de familles de déchets*. <https://inventaire.andra.fr/les-donnees/les-dechets-radioactifs/catalogue-des-familles>

Andra. (2000). *Epreuves techniques. Détermination du coefficient de diffusion effectif de l'eau tritiée dans un matériau (E.T 053)*. (ACO.SP.ASRE 00-053; p. 28).

Andra. (2005). *Dossier 2005. Argile. Tome Evolution phénoménologique du stockage géologique*. (p. 520). <https://www.andra.fr/sites/default/files/2018-02/269.pdf>

ASTM C125-07. (n.d.). *Standard Terminology Relating to Concrete and Concrete Aggregates*. <https://doi.org/10.1520/C0125-07>

ASTM C1733-10. (2010). *Standard test method for distribution coefficients of inorganic species by the batch method*. <https://doi.org/10.1520/C1733-10>

Atkins, P., De Paula, J., & Keeler, J. (2017). *Atkins' Physical Chemistry* (11e édition). OUP Oxford.

Barthelemy, P. P., & Choppin, G. R. (1989). Luminescence study of complexation of europium and dicarboxylic acids. *Inorganic Chemistry*, 28(17), 3354–3357. <https://doi.org/10.1021/ic00316a023>

Baston, G., Cowper, M., Dawson, J., Farahani, B., Heath, T., Schlofield, J., Smith, V., Watson, S., & Wilson, J. (2017). *The impacts of PVC additives and their degradation products on radionuclide behaviour*. (Contractor Report no. Amec FW/0006604/4; p. 175). Amec Foster Wheeler. <https://rwm.nda.gov.uk/publication/the-impacts-of-pvc-additives-and-their-degradation-products-on-radionuclide-behaviour-2/>

Baston, G., Dawson, J., Farahani, B., Saunders, R., Schofield, J., & Smith, V. (2019). *Further studies to underpin the use of PCE superplasticisers in the packaging of low-heat-generating wastes. Updates on the effects of radiolysis products on sorption and solubility* (Contractor Report to RWM NDA Report no. RWM/Contr/19/035; p. 124). <https://rwm.nda.gov.uk/publication/further-studies-to-underpin-the-use-of-pce-superplasticisers-in-the-packaging-of-low-heat-generating-wastes/>

Bazer-Bachi, F. (2005). *Etude de l'influence de la rétention chimique sur la diffusion d'espèces anioniques dans les milieux argileux compacts* [Thesis, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL]. <https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-01752510/>

Bejaoui, S., & Bary, B. (2007). Modeling of the link between microstructure and effective diffusivity of cement pastes using a simplified composite model. *Cement and Concrete Research*, 37(3), 469–480. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.06.004>

Berner, U. R. (1992). Evolution of pore water chemistry during degradation of cement in a radioactive waste repository environment. *Waste Management*, 12(2), 201–219. [https://doi.org/10.1016/0956-053X\(92\)90049-O](https://doi.org/10.1016/0956-053X(92)90049-O)

Berthoud, T., Decambox, P., Kirsch, B., Mauchien, P., & Moulin, C. (1989). Direct determination of traces of lanthanide ions in aqueous solutions by laser-induced time-resolved spectrofluorimetry. *Analytica Chimica Acta*, 220, 235–241. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)80266-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)80266-4)

Bessaies-Bey, H. (2015). *Polymères et propriétés rhéologiques d'une pâte de ciment: Une approche physique générique* [Thesis, Université Paris-Est]. <https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-01234556/>

Binnemans, K. (2015). Interpretation of europium(III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews*, 295, 1–45. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>

Blanc, Ph., Bourbon, X., Lassin, A., & Gaucher, E. C. (2010). Chemical model for cement-based materials: Temperature dependence of thermodynamic functions for nanocrystalline and crystalline C–S–H phases. *Cement and Concrete Research*, 40(6), 851–866. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.12.004>

Bouniol, P. (2021). Bétons de radioprotection. *Techniques de l'Ingénieur*, BN3740. <https://doi.org/10.51257/a-v2-bn3740>

Bouniol, P., & Bjergbakke, E. (2008). A comprehensive model to describe radiolytic processes in cement medium. *Journal of Nuclear Materials*, 372(1), 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.10.004>

Bourbon, X. (2009). *Composition de solution type "eaux cimentaires* (Rapport Andra n° C.NT. ASCM.09.0010 B; p. 14).

Braunová, A., Pechar, M., & Ulbrich, K. (2004). Degradation behavior of poly(ethylene glycol) diblock and multiblock polymers with hydrolytically degradable ester linkages. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 69. <https://doi.org/10.1135/cccc20041643>

Bunzli, J. C., & Piguet, C. (2005). Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chemical Society Reviews*, 34(12), 1048–1077. <https://doi.org/10.1039/B406082M>

Buresova, M., Drtinova, B., & Kittnerova, J. (2022). *Interaction of europium with cementitious materials in the presence of organic substances* [Poster - International Symposium on Cement-Based Materials for Nuclear Wastes (NUWCEM 20022), Avignon, France].

Cantarel, V., Arisaka, M., & Yamagishi, I. (2019). On the hydrogen production of geopolymer wastefoms under irradiation. *Journal of the American Ceramic Society*, 102, 7553–7563. <https://doi.org/10.1111/jace.16642>

Caré, S. (2003). Influence of aggregates on chloride diffusion coefficient into mortar. *Cement and Concrete Research*, 33, 1021–1028. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00009-7](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00009-7)

Carey, F. A., & Sundberg, R. J. (2007). *Advanced Organic Chemistry. Part A: structure and mechanisms* (5th ed.). Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-44899-2>

Carnall, W. T., Fields, P. R., & Rajnak, K. (1968). Electronic energy levels of the trivalent lanthanide aquo ions. IV. Eu^{3+} . *The Journal of Chemical Physics*, 49(10), 4450–4455. <https://doi.org/10.1063/1.1669896>

Chebbi, S., Allouache, A., Schwarz, M., Rabhi, S., Belkacemi, H., & Merabet, D. (2018). Treatment of produced water by induced air flotation: Effect of both tween 80 and ethanol concentrations on the recovery of pahs. *Nova Biotechnologica et Chimica*, 17, 181–192. <https://doi.org/10.2478/nbec-2018-0019>

Chernyshev, A., Jonsson, M., & Forsberg, K. (2018). Characterization and degradation of a polyaryl ether based superplasticizer for use in concrete barriers in deep geological repositories. *Applied Geochemistry*, 95, 172–181. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.05.014>

Chida, T., & Sugiyama, D. (2008). Diffusion behavior of organic carbon and iodine in low-heat portland cement containing fly ash. *MRS Online*

Proceedings Library Archive, 1124. <https://doi.org/10.1557/PROC-1124-Q10-15>

Choppin, G. R., & Wang, Z. M. (1997). Correlation between ligand coordination number and the shift of the ${}^7F_0-{}^5D_0$ transition frequency in europium(III) complexes. *Inorganic Chemistry*, 36(2), 249–252. <https://doi.org/10.1021/ic9500220>

Clacher, A., Marshall, T., & Swanton, S. (2013). *Solubility studies: Effect of ADVA cast 551 at low concentration. Amec report 004249/001 Issue 04*, p.50. https://rwm.nda.gov.uk/publication/amec_ts_004249_001-issue-04/

Cooper, D. M., & Fujishiro, H. (2017). Terminology of elemental speciation – an IUPAC perspective. *Coordination Chemistry Reviews*, 352, 424–431. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.02.002>

Cowper, M. M., Baker, S., Chambers, A. V., Heath, T. G., Mihara, M., & Williams, S. J. (2006). The sorption of thorium and americium onto fresh and degraded ordinary portland cement and onto green tuff. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 932. <https://doi.org/10.1557/PROC-932-18.1>

Crank, J. (1975). *The mathematics of diffusion*. 2ed. Clarendon Press,.

Daïan, J. F. (2013). *Equilibre et transferts en milieux poreux* (p. 641). <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00452876v3>

Davies, C. W. (1962). *Ion association*.

Degischer, G., & Choppin, G. R. (1972). Malonate complexing of lanthanide ions. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 34(9), 2823–2830. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(72\)80588-8](https://doi.org/10.1016/0022-1902(72)80588-8)

Deschamps, T., Benzaazoua, M., Bussière, B., Belem, T., & Mbonimpa, M. (2006). Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide: Cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. *Vertigo - la revue électronique en sciences de l'environnement*, 7(2), 12. <https://doi.org/10.4000/vertigo.2171>

Descostes, M., Blin, V., Bazer-Bachi, F., Meier, P., Grenut, B., Radwan, J.,

Schlegel, M. L., Buschaert, S., Coelho, D., & Tevissen, E. (2008). Diffusion of anionic species in Callovo-Oxfordian argillites and Oxfordian limestones (Meuse/Haute-Marne, France). *Applied Geochemistry*, 23(4), 655–677. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.11.003>

Didierjean, S., Maillet, D., & Moyne, C. (2004). Analytical solutions of one-dimensional macrodispersion in stratified porous media by the quadrupole method: Convergence to an equivalent homogeneous porous medium. *Advances in Water Resources*, 27, 657–667. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2004.02.022>

Diesen, V., Forsberg, K., & Jonsson, M. (2017). Effects of cellulose degradation products on the mobility of Eu(III) in repositories for low and intermediate level radioactive waste. *Journal of Hazardous Materials*, 340, 384–389. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.07.008>

Dobbs, J. C., Susetyo, W., Carreira, L. A., & Azarraga, L. V. (1989). Competitive binding of protons and metal ions in humic substances by lanthanide ion probe spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 61(14), 1519–1524. <https://doi.org/10.1021/ac00189a012>

Dunster, A. M., Lachowski, E. E., & Macphee, D. E. (1990). Discussion: An investigation of the carbonation of cement paste using trimethylsilylation. *Advances in Cement Research*, 3(12), 179–180. <https://doi.org/10.1680/adcr.1990.3.12.179>

Dutzer, V., Dridi, W., Poyet, S., Le Bescop, P., & Bourbon, X. (2019). The link between gas diffusion and carbonation in hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 123, 105795. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105795>

Elfmarkova, V., Spiesz, P., & Brouwers, H. J. H. (2015). Determination of the chloride diffusion coefficient in blended cement mortars. *Cement and Concrete Research*, 78, 190–199. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.06.014>

ENPC. (2007). *Grandeurs associées à la durabilité des bétons (Grandubé)*, Collectif Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et chaussées (ENPC). Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées. <https://www.eyrolles.com/BTP/Livre/grandube-9782859784256/>

Ershov, B. G., & Gordeev, A. V. (2008). A model for radiolysis of water and aqueous solutions of H₂, H₂O₂ and O₂. *Radiation Physics and Chemistry*, 77(8), 928–935. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2007.12.005>

EURAD-CORI. (2021). *Deliverable 3.1. - SOTA on cement-organic-radionuclide- interactions (Work Package 3): State of the art report on cement-organic-radionuclide interactions* (p. 74). <https://www.ejp-eurad.eu/sites/default/files/2021-05/EURAD%20-%20D3.1%20CORI%20SOTA%20on%20cement-organic-radionuclide%20interactions%20in%20the%20content%20of%20L-ILW%20disposal.pdf>

Feldman, R. F., & Sereda, P. J. (1968). A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties. *Matériaux et Construction*, 1(6), 509–520. <https://doi.org/10.1007/BF02473639>

Felekoğlu, B., & Sarikahya, H. (2008). Effect of chemical structure of polycarboxylate-based superplasticizers on workability retention of self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*, 22(9), 1972–1980. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.07.005>

Ferry, M. (2008). *Comportement des verres cyclohexane/benzène et des copolymères éthylène/styrène sous rayonnements ionisants: Transferts d'énergie et d'espèces entre les groupements aliphatiques et aromatiques* [These de doctorat, Caen]. <http://www.theses.fr/2008CAEN2060>

Flatt, R., & Schober, I. (2012). Superplasticizers and the rheology of concrete. In N. Roussel (Ed.), *Understanding the Rheology of Concrete* (pp. 144–208). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9780857095282.2.144>

Frankel, G. S. (1998). Pitting Corrosion of Metals: A Review of the Critical Factors. *Journal of The Electrochemical Society*, 145(6), 2186. <https://doi.org/10.1149/1.1838615>

Friedel, R. A., Orchin, M., & Reggel, L. (1948). Steric hindrance and short

wave length bands in the ultraviolet spectra of some naphthalene and diphenyl derivatives¹. *Journal of the American Chemical Society*, 70(1), 199–204. <https://doi.org/10.1021/ja01181a057>

Fröhlich, D. R., Koke, C., Maiwald, M. M., Chomyn, C., Plank, J., & Panak, P. J. (2019). A spectroscopic study of the complexation reaction of trivalent lanthanides with a synthetic acrylate based PCE-superplasticizer. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 207, 270–275. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.09.025>

Fröhlich, D. R., Maiwald, M. M., Taube, F., Plank, J., & Panak, P. J. (2017). A thermodynamical and structural study on the complexation of trivalent lanthanides with a polycarboxylate based concrete superplasticizer. *Dalton Transactions*, 46(12), 4093–4100. <https://doi.org/10.1039/C7DT00200A>

Fromentin, E. (2017). *Lixiviation des polymères irradiés: Caractérisation de la solution et complexation des actinides* [Thesis]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01622137v1>.

Fromentin, E., Lebeau, D., Bergounioux, A., Ferry, M., & Reiller, P. E. (2020). Interactions between hydro-soluble degradation products from a radio-oxidized polyesterurethane and Eu(III) in contexts of repositories for low and intermediate level radioactive waste. *Radiochimica Acta*, 108(5), 383–385. <https://doi.org/10.1515/ract-2019-3122>

Fromentin, E., Pielawski, M., Lebeau, D., Esnouf, S., Cochin, F., Legend, S., & Ferry, M. (2016). Leaching of radio-oxidized poly(ester urethane): Water-soluble molecules characterization. *Polymer Degradation and Stability*, 128, 172–181. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.03.007>

Fromentin, E., & Reiller, P. E. (2018). Influence of adipic acid on the speciation of Eu(III): Review of thermodynamic data in NaCl and NaClO₄ media, and a new determination of Eu-adipate complexation constant in 0.5mol.kg_w⁻¹ NaClO₄ medium by time-resolved luminescence spectroscopy. *Inorganica Chimica Acta*, 482, 588–596.

<https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.06.035>

Fujita, J., Haga, K., Shibata, M., & Mihara, M. (2008). Concentration and molecular weight of superplasticizer contained in pore solution extracted from hardened cement pastes. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 6(3), 389–395. <https://doi.org/10.3151/jact.6.389>

Furman, A., & Neuman, S. P. (2003). Laplace-transform analytic element solution of transient flow in porous media. *Advances in Water Resources*, 26(12), 1229–1237. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2003.09.003>

García, D. M. (2018). *The role of superplasticizers and their degradation products on radionuclide mobility* [Thesis]. Universitat Politècnica de Catalunya. <https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2117/122700/TDMGC1de1.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.

Gartner, E., Young, J., Damidot, D., & Jawed, I. (2001). *Structure and performance of cements. Chapitre 3 hydration of portland cement* (2nd edition. CRC Press). J. Bensted, P. Barnes.

Giffaut, E., Grivé, M., Blanc, Ph., Vieillard, Ph., Colàs, E., Gailhanou, H., Gaboreau, S., Marty, N., Madé, B., & Duro, L. (2014). Andra thermodynamic database for performance assessment: ThermoChimie. *Applied Geochemistry*, 49, 225–236. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.05.007>

Giorla, A., Vaitová, M., Le Pape, Y., & Štemberk, P. (2015). Meso-scale modeling of irradiated concrete in test reactor. *Nuclear Engineering and Design*, 295, 59–73. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2015.08.027>

Glaus, M., Laube, A., & Van Loon, L. (2003). A Generic Procedure for the Assessment of the Effect of Concrete Admixtures on the Sorption of Radionuclides on Cement: Concept and selected results. *MRS Proceedings*, 807. <https://doi.org/10.1557/PROC-807-365>

Glaus, M., Laube, A., & Van Loon, L. R. (2006). Solid-liquid distribution of selected concrete admixtures in hardened cement pastes. *Waste*

Management, 26(7), 741–751.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.01.019>

Greenfield, B. F., Ilett, D. J., Ito, M., McCrohon, R., Heath, T. G., Tweed, C. J., Williams, S. J., & Yui, M. (1998). The effect of cement additives on radionuclide solubilities. *Radiochimica Acta*, 82(1), 27–32.
<https://doi.org/10.1524/ract.1998.82.special-issue.27>

Groves, G. W., Rodway, D. I., & Richardson, I. G. (1990). The carbonation of hardened cement pastes. *Advances in Cement Research*, 3(11), 117–125. <https://doi.org/10.1680/adcr.1990.3.11.117>

Guérandel, C., Vernex-Loset, L., Krier, G., De Lanève, M., Guillot, X., Pierre, C., & Muller, J. F. (2011). A new method to analyze copolymer based superplasticizer traces in cement leachates. *Talanta*, 84(1), 133–140. Scopus. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.12.022>

Guillaumont, R., Fanghänel, T., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Palmer, D. A., & Rand, M. (2003). *Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium* (Vol. 5). OECD Nuclear Energy Agency.

Hamada, D., Sato, T., Yamato, F., & Mizunuma, T. (2000). Development of new superplasticizer and its application to self-compacting concrete. *International Concrete Abstracts Portal. Symposium Paper*, 195, 291–304. <https://doi.org/10.14359/9918>

Hayon, E., & Moreau, M. (1965). Reaction mechanism leading to the formation of molecular hydrogen in the radiation chemistry of water. *The Journal of Physical Chemistry*, 69(12), 4058–4062. <https://doi.org/10.1021/j100782a002>

Hewlett, P. C. (1998). *Lea's chemistry of cement and concrete*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-6256-7.X5007-3>

Hill, D. J. T., O'Donnell, J. H., Pomery, P. J., & Winzor, C. L. (1992). Gamma radiolysis of poly(acrylic acid) and poly(methacrylic acid). *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*, 39(3), 237–241. [https://doi.org/10.1016/1359-0197\(92\)90147-8](https://doi.org/10.1016/1359-0197(92)90147-8)

Hilsdorf, H., Kropp, J., & Koch, H. (1978). The effects of nuclear radiation on the mechanical properties of concrete. *Douglas McHenry International Symposium On Concrete and Concrete Structures*, 223–251.

Holgerson, S. (2012). Studies on Batch Sorption Methodologies: Eu sorption onto Kivetty granite. *Procedia Chemistry*, 7, 629–640. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2012.10.096>

Horrocks, W. D., Schmidt, G. F., Sudnick, D. R., Kittrell, C., & Bernheim, R. A. (1977). Laser-induced lanthanide ion luminescence lifetime measurements by direct excitation of metal ion levels. A new class of structural probe for calcium-binding proteins and nucleic acids. *Journal of the American Chemical Society*, 99(7), 2378–2380. <https://doi.org/10.1021/ja00449a079>

Horrocks, W. D., & Sudnick, D. R. (1979). Lanthanide ion probes of structure in biology. Laser-induced luminescence decay constants provide a direct measure of the number of metal-coordinated water molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 101(2), 334–340. <https://doi.org/10.1021/ja00496a010>

Horvath, A. L. (1985). *Handbook of aqueous electrolyte solutions: Physical properties, estimation, and correlation methods*. Halsted Press.

Hummel, W., Berner, U., Curti, E., Pearson, F. J., & Thoenen, T. (2002). *Nagra/psi chemical thermodynamic data base 01/01* (Technical report 02-16. NAGRA, Wettingen, Switzerland; p. 589). [http://www.nagra.ch/data/documents/database/dokumente/\\$default/Default%20Folder/Publikationen/NTBs%202001-2010/e_ntb02-16.pdf](http://www.nagra.ch/data/documents/database/dokumente/$default/Default%20Folder/Publikationen/NTBs%202001-2010/e_ntb02-16.pdf)

Infociments. (n.d.). *Infociments: La base documentaire de référence sur les ciments et bétons*. <https://www.infociments.fr/>

Jain, V., & Ni, Y. (2008). Alkaline hydrolysis of methyl acrylate grafted cellulose fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 107(6), 3885–3890. <https://doi.org/10.1002/app.27424>

Jakob, A., Sarott, F. A., & Spieler, P. (1999). *Diffusion and sorption on*

hardened cement pastes Experiments and modelling results (Rapport PSI No. PSI-Bericht nr.99-5; p. 194). <https://www.osti.gov/etdeweb/servlets/purl/20020539>

Jaspard, E. (2012). <http://biochimej.univ-angers.fr/Page2/COURS/3CoursdeBiochSTRUCT/7Transports/3Figures/1Introduction/5SchemLoiFick.png>

Jenkins, A. D., Kratochvíl, P., Stepto, R. F. T., & Suter, U. W. (1996). Glossary of basic terms in polymer science (IUPAC Recommendations 1996). *Pure and Applied Chemistry*, 68(12), 2287–2311. <https://doi.org/10.1351/pac199668122287>

Johnston, H. M., & Wilmot, D. J. (1992). Sorption and diffusion studies in cementitious grouts. *Waste Management*, 12(2), 289–297. [https://doi.org/10.1016/0956-053X\(92\)90055-N](https://doi.org/10.1016/0956-053X(92)90055-N)

Kadlubowski, S., Grobelny, J., Olejniczak, W., Cichomski, M., & Ulanski, P. (2003). Pulses of fast electrons as a tool to synthesize poly(acrylic acid) nanogels. Intramolecular cross-linking of linear polymer chains in additive-free aqueous solution. *Macromolecules*, 36(7), 2484–2492. <https://doi.org/10.1021/ma021628s>

Karimzadeh, L., Lippold, H., Stockmann, M., & Fischer, C. (2020). Effect of DTPA on europium sorption onto quartz – Batch sorption experiments and surface complexation modeling. *Chemosphere*, 239, 124771. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124771>

Kimura, T., & Choppin, G. R. (1994). Luminescence study on determination of the hydration number of Cm(III). *Journal of Alloys and Compounds*, 213–214, 313–317. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90921-0](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90921-0)

Kitamura, A., Fujiwara, K., Mihara, M., Cowper, M., & Kamei, G. (2013). Thorium and americium solubilities in cement pore water containing superplasticiser compared with thermodynamic calculations. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 298(1), 485–493. <https://doi.org/10.1007/s10967-013-2618-4>

Kitano, H., Onishi, Y., Kirishima, A., Sato, N., & Osamu, T. (2006).

Determination of the thermodynamic quantities of complexation between Eu(III) and carboxylic acids by microcalorimetry. *Radiochimica Acta*, 94, 541–547. <https://doi.org/10.1524/ract.2006.94.9-11.541>

Lajunen, L. H. J., Lajunen, M., Choppin, G. R., & Yao, K. (1988). Thermodynamics of complexation of lanthanides by 3- and 4-hydroxybenzoic acids. *Inorganica Chimica Acta*, 147(1), 127–130. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)80641-6](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)80641-6)

Le Pape, Y., Field, K. G., & Remec, I. (2015). Radiation effects in concrete for nuclear power plants, Part II: Perspective from micromechanical modeling. *Nuclear Engineering and Design*, 282, 144–157. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2014.10.014>

Lezane, A. (1994). *Incidence des adjuvants pour béton sur le confinement des radioéléments et la tenue sous rayonnement des matrices "ciments"* [Thesis, Université René Descartes - Paris V]. https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/47/096/47096912.pdf

LNHB. (n.d.). *Laboratoire national Henri Becquerel*. <http://www.lnhb.fr/donnees-nucleaires/>

Lothenbach, B., & Winnefeld, F. (2006). Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 36(2), 209–226. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.03.001>

Lothenbach, B., & Winnefeld, F. (2007). *Influence of superplasticizers on the hydration of Portland cement* [Paper - Conference: 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montreal, Canada,]. https://www.researchgate.net/publication/303016748_Influence_of_superplasticizers_on_the_hydration_of_Portland_cement

Macé, N., Fichet, P., Savoye, S., Radwan, J., Lim, C., Lefèvre, S., Page, J., & Henocq, P. (2018). Use of quantitative digital autoradiography technique to investigate the chlorine-36-labelled radiotracer transport in concrete. *Applied Geochemistry*, 100. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.12.014>

Manceau, A., Marcus, M., & Tamura, N. (2002). Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 49, 341–428. <https://doi.org/10.2138/gsrmg.49.1.341>

Maruyama, I., Kontani, O., Ishizawa, A., Takizawa, M., & Sato, O. (2012). *Development of system for evaluating concrete strength deterioration due to radiation and resultant heat* [Paper - Conference: 3rd International Conference on NPP Life Management for Long Term]. https://www.researchgate.net/publication/252326031_Development_of_System_for_Evaluating_Concrete_Strength_Deterioration_Due_to_Radiation_and_Resultant_Heat

Mauchien, P. (1985). *Dosage de l'uranium par spectrofluorimétrie à source d'excitation laser* (Report CEA-R-5300; p. 213). Commissariat à l'Énergie Atomique.

Mikanovic, N., Simard, M. A., & Jolicoeur, C. (2000). Interaction between poly-naphthalene sulfonate-type superplasticizers and cements during initial hydration. *International Concrete Abstracts Portal. Symposium Paper*, 195, 561–584. <https://doi.org/10.14359/9934>

Milinchuk, V. K., & Tupikov, V. I. (1989). *Organic Radiation Chemistry Handbook*. Ellis Horwood Ltd, Publisher.

Mills, R., & Lobo, V. M. M. (1989). *Self-diffusion in Electrolyte Solutions: A critical examination of data compiled from the literature*. Elsevier.

Mompean, F., & Wanner, H. (2003). The OECD nuclear energy agency thermochemical database project. *Radiochimica Acta*, 91(11), 617–621. http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:35016058

Moreau, P., Colette-Maatouk, S., Vitorge, P., Gareil, P., & Reiller, P. E. (2015). Complexation of europium(III) by hydroxybenzoic acids: A time-resolved luminescence spectroscopy study. *Inorganica Chimica Acta*, 432, 81–88. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.03.036>

Moridis, G. J. (1999). Semianalytical solutions for parameter estimation in diffusion cell experiments. *Water Resources Research*, 35(6), 1729–1740. <https://doi.org/10.1029/1999WR900084>

NDA. (2015). *Solubility studies in the presence of polycarboxylate ether superplasticisers*. DA DRP LOT 2: *Integrated Waste Management WP/B2/7 Ref. S2885/500/003*, p.121. https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/476842/Solubility_Studies_in_the_Presence_of_Polycarboxylate_Ether_Superplasticisers_-_August_2015.pdf

NF EN 197-1. (2012). *Ciment Partie 1: Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants. Norme française*, 6.

NF EN 206. (2018). *Béton spécification, performances, production et conformité. Norme française*.

NF EN 934-2+A1. (2012). *Adjuvants pour bétons, mortier et coulis Partie 2: Adjuvants pour béton Définitions, exigences, conformité, marquage et étiquetage. Norme française*.

NF EN 1008. (2003). *Eau de gâchage pour bétons. Spécifications d'échantillonnage, d'essais et d'évaluation de l'aptitude à l'emploi, y compris les eaux des processus de l'industrie du béton, telle que l'eau de gâchage pour béton. Norme française*, 21.

NF P18-545. (2021). *Granulat. Élément de définition, conformité et codification. Norme Française*, 78.

NIST. (n.d.). *National institute of standards and technology*. <https://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/periodictable.htm>

Nucléide – Lara. (n.d.). *Library for gamma and alpha emissions*. <http://www.nucleide.org/Laraweb/index.php>

Ochs, M., Mallants, D., & Wang, L. (2016). *Radionuclide and metal sorption on cement and concrete*. Springer.

Page, C. L., Short, N. R., & El Tarras, A. (1981). Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 11(3), 395–406. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(81\)90111-3](https://doi.org/10.1016/0008-8846(81)90111-3)

Palacios, M., & Puertas, F. (2004). Stability of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures in high basic media. *Materiales de Construcción*, 54(276), 65–86.

<https://doi.org/10.3989/mc.2004.v54.i276.256>

Parkhurst, D. L., & 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* (Rapport U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations, 99-4259; p. 326). Lakewood, Colorado (U.S.A) <https://doi.org/10.3133/wri994259>

Parkhurst, D. L., & Appelo, C. A. J. (2013). *Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3—A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations: Vol. Chapter 43 of Section A* (Groundwater Book 6, Modeling Techniques, U.S. Geological Survey, Denver, Colorado, USA.). <http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43/pdf/tm6-A43.pdf>.

Pearson, R. G. (1963). Hard and Soft Acids and Bases. *Journal of the American Chemical Society*, 85(22), 3533–3539. <https://doi.org/10.1021/ja00905a001>

Pérez-Nicolás, M., Duran, A., Navarro-Blasco, I., Fernández, J. M., Sirera, R., & Alvarez, J. I. (2016). Study on the effectiveness of PNS and LS superplasticizers in air lime-based mortars. *Cement and Concrete Research*, 82, 11–22. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.12.006>

Picq, V., Ramillon, J. M., & Balanzat, E. (1998). Swift heavy ions on polymers: Hydrocarbon gas release. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 146(1), 496–503. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(98\)00497-2](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(98)00497-2)

Plank, J., & Sachsenhauser, B. (2009). Experimental determination of the effective anionic charge density of polycarboxylate superplasticizers in cement pore solution. *Cement and Concrete Research*, 39(1), 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.09.001>

Plummer, L. N., Wigley, T. M. L., & Parkhurst, D. L. (1978). The kinetics of calcite dissolution in CO₂-water systems at 5 degrees to 60 degrees C and 0.0 to 1.0 atm CO₂. *American Journal of Science*, 278(2), 179–216. <https://doi.org/10.2475/ajs.278.2.179>

Pointeau, I., Coreau, N., & Reiller, P. E. (2008). Uptake of anionic radionuclides onto degraded cement pastes and competing effect of organic ligands. *Radiochimica Acta*, 96(6), 367–374. <https://doi.org/10.1524/ract.2008.1503>

Pointeau, I., Hainos, D., Coreau, N., & Reiller, P. E. (2006). Effect of organics on selenite uptake by cementitious materials. *Waste Management*, 26(7), 733–740. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.01.026>

Pointeau, I., Reiller, P. E., Macé, N., Landesman, C., & Coreau, N. (2006). Measurement and modeling of the surface potential evolution of hydrated cement pastes as a function of degradation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 300(1), 33–44. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.03.018>

Pollet, B., Germaneau, B., & Defossé, C. (1997). Fixation des adjuvants de type polynaphtalène ou polyméline sulfonate dans les mortiers et bétons. *Materials and Structures*, 30(10), 627–630. <https://doi.org/10.1007/BF02486905>

Poyet, S. (2021). *Durabilité des ouvrages en béton soumis à l'atmosphère* [HDR]. <https://hal-cea.archives-ouvertes.fr/tel-03414176/>

Ragoussi, M. E., & Brassinnes, S. (2015). The NEA Thermochemical Database Project: 30 years of accomplishments. *Radiochimica Acta*, 103(10), 679–685. <https://doi.org/10.1515/ract-2015-2392>

Rahier, A. (2012). Constantes des réactions de complexation Déterminations et applications. *Techniques de l'ingénieur, K110 V1*. <https://www.techniques-ingenieur.fr/res/pdf/encyclopedia/42337210-k110.pdf>

Ran, Q., Song, F., Wang, T., Fan, S., Ma, J., Yang, Y., & Liu, J. (2017). Effect of the different hydrophobic groups of polycarboxylate superplasticizers on the properties in cement mortars. *Polymer Composites*, 38(9), 1783–1791. <https://doi.org/10.1002/pc.23748>

Reiller, P. E., Fromentin, E., Ferry, M., Dannoux-Papin, A., Badji, H., Tabarant, M., & Vercouter, T. (2017). Complexing power of hydro-

soluble degradation products from γ-irradiated polyvinylchloride: Influence on $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{s})$ solubility and $\text{Eu}(\text{III})$ speciation in neutral to alkaline environment. *Radiochimica Acta*, 105(8), 665–675. <https://doi.org/10.1515/ract-2016-2691>

Richaud, E., Ferry, M., Carpentier, F., Rouif, S., Cortella, L., & Esnouf, S. (2021). Sterilization Induced Changes in Polypropylene-Based Ffp2 Masks. *Polymers*, 13(23), 4107. <https://doi.org/10.3390/polym13234107>

Richet, C. (1992). *Etude de la migration des radioéléments dans les liants hydrauliques, influence du vieillissement des liants sur les mécanismes et la cinétique des transferts* [Thesis, Université Paris XI Orsay]. <https://www.theses.fr/1992PA112217>

Richet, C., Gallé, C., Le Bescop, P., Peycelon, H., Bejaoui, S., Tovenà, I., Pointeau, I., L'Hostis, V., & Lovera, P. (2004). *Synthèse des connaissances sur le comportement à long terme des bétons, applications aux colis cimentés* (Rapport CEA No. CEA-R-6050; p. 285).

Ringböm, A. (1963). *Complexation in analytical chemistry: A guide for the critical selection of analytical methods based on complexation reactions*. (Vol. 16). Interscience Publishers. New York, NY, USA. <https://searchworks.stanford.edu/view/4735949>

Robira, M. (2018). *Propriétés physico-chimiques et comportement différencié des matériaux cimentaires sous irradiations gamma* [Thèse, Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Atlantique]. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02111875>

Rosseel, T. M., Maruyama, I., Pape, Y. L., Kontani, O., Giorla, A. B., Remec, I., Wall, J. J., Sircar, M., Andrade, C., & Ordonez, M. (2016). Review of the Current State of Knowledge on the Effects of Radiation on Concrete. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 14(7), 368–383. <https://doi.org/10.3151/jact.14.368>

Sarott, F. A., Bradbury, M. H., Pandolfo, P., & Spieler, P. (1992). Diffusion and adsorption studies on hardened cement paste and the effect of carbonation on diffusion rates. *Cement and Concrete Research*, 22(2), 439–444. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(92\)90086-B](https://doi.org/10.1016/0008-8846(92)90086-B)

Sasaki, T., Kubo, S., Kubota, T., Takagi, I., & Moriyama, H. (2006). Complex formation of lanthanides(III) and actinides(III) with dicarboxylates containing soft donor groups. *Journal of Alloys and Compounds*, 408–412, 1283–1286. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.04.130>

Sauman, Z., & Lach, V. (1972). Long-term carbonization of the phases $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Cement and Concrete Research*, 2(4), 435–446. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(72\)90058-0](https://doi.org/10.1016/0008-8846(72)90058-0)

Savoie, S., Beaucaire, C., Fayette, A., Herbette, M., & Coelho, D. (2012). Mobility of Cesium through the Callovo-Oxfordian Claystones under Partially Saturated Conditions. *Environmental Science & Technology*, 46, 2633–2641. <https://doi.org/10.1021/es2037433>

Savoie, S., Page, J., Puente, C., Imbert, C., & Coelho, D. (2010). New Experimental Approach for Studying Diffusion through an Intact and Unsaturated Medium: A Case Study with Callovo-Oxfordian Argillite. *Environmental Science & Technology*, 44(10), 3698–3704. <https://doi.org/10.1021/es903738t>

Schlegel, M. L., Pointeau, I., Coreau, N., & Reiller, P. E. (2004). Mechanism of Europium Retention by Calcium Silicate Hydrates: An EXAFS study. *Environmental Science & Technology*, 38(16), 4423–4431. <https://doi.org/10.1021/es0498989>

Schott, J., Acker, M., Barkleit, A., Brendler, V., Taut, S., & Bernhard, G. (2012). The influence of temperature and small organic ligands on the sorption of Eu(III) on Opalinus Clay. *Radiochimica Acta*, 100, 315–324. <https://doi.org/10.1524/ract.2012.1921>

Scott, A. I. (1964). *Interpretation of ultraviolet spectra of natural products* (Pergamon Press, New York, NY, USA.).

Scrivener, K. L., & Nonat, A. (2011). Hydration of cementitious materials, present and future. *Cement and Concrete Research*, 41(7), 651–665. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.026>

Shackelford, C. D., & Moore, S. M. (2013). Fickian diffusion of

radionuclides for engineered containment barriers: Diffusion coefficients, porosities, and complicating issues. *Engineering Geology*, 152(1), 133–147. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2012.10.014>

Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5), 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>

Silva, R. J., Bidoglio, G., Rand, M., Wanner, H., Robouch, P., & Puigdomènech, I. (1995). *Chemical thermodynamics of americium*. https://www.oecd-nea.org/jcms/pl_13706

Stephant, S. (2015). *Etude de l'influence de l'hydratation des laitiers sur les propriétés de transfert gazeux dans les matériaux cimentaires* [Thesis, Université de Bourgogne]. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01697851/document>

Supkowski, R. M., & Horrocks, W. (2002). On the determination of the number of water molecules, q , coordinated to europium(III) ions in solution from luminescence decay lifetimes. *Inorganica Chimica Acta*, 340, 44–48. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(02\)01022-8](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(02)01022-8)

Suzuki, K., Nishikawa, T., & Ito, S. (1985). Formation and carbonation of C-S-H in water. *Cement and Concrete Research*, 15(2), 213–224. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(85\)90032-8](https://doi.org/10.1016/0008-8846(85)90032-8)

Taylor, H. F. W. (1997). *Cement chemistry*. Thomas Telford Publishing. <https://doi.org/10.1680/cc.25929>

Telchadder, R., Smith, K., & Bryan, N. D. (2012). Europium interaction with a vault backfill at high pH. *Mineralogical Magazine*, 76(8), 3083–3093. <https://doi.org/10.1180/minmag.2012.076.8.23>

Thoenen, T., Hummel, W., Berner, U., & Curti, E. (2014). *The PSI/Nagra chemical thermodynamic database 12/07* (Report PSI Bericht Nr 14-04 (ISSN 1019-0643). Paul Scherrer Institute, Villigen, Switzerland; p. 445). https://www.lib4ri.ch/archive/nebis/PSI_Berichte_000478272/PSI-Bericht_14-04.pdf

Thomas, M. (2017). *Supplementary cementing materials in concrete* (1 edition). CRC Press.

Tits, J., Jakob, A., Wieland, E., & Spieler, P. (2003). Diffusion of tritiated water and $^{22}\text{Na}^+$ through non-degraded hardened cement pastes. *Journal of Contaminant Hydrology*, 61(1), 45–62. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(02\)00112-2](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(02)00112-2)

Tits, J., Stumpf, T., Rabung, T., Wieland, E., & Fanghänel, T. (2003). Uptake of Cm(III) and Eu(III) by Calcium Silicate Hydrates: A Solution chemistry and time-resolved laser fluorescence spectroscopy study. *Environmental Science & Technology*, 37(16), 3568–3573. <https://doi.org/10.1021/es030020b>

Tits, J., Wieland, E., & Bradbury, M. H. (2005). The effect of isosaccharinic acid and gluconic acid on the retention of Eu(III), Am(III) and Th(IV) by calcite. *Applied Geochemistry*, 20(11), 2082–2096. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.07.004>

Tits, J., Wieland, E., Bradbury, M. H., & Dobler, J. P. (2000). The uptake of Eu(III) and Th(IV) by cement-type minerals in the alkaline disturbed zone of a nuclear waste repository. *Applied Mineralogy in Research, Economy, Technology, Ecology and Culture. Proceedings of the Sixth International Congress on Applied Mineralogy (ICAM), Göttingen, Germany, 2*, 691–694. [https://doi.org/10.1016/S0926-6410\(00\)00020-8](https://doi.org/10.1016/S0926-6410(00)00020-8) <https://www.dora.lib4ri.ch/psi/islandora/object/psi:25406>

Tramaux, A. (2018). *Synthèse de nouveaux superplastifiants phosphonés et évaluation de leur efficacité sur des suspensions de carbonate de calcium* [Thesis, Université de Montpellier]. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01866739/document>

Tyrrell, H. J. V., & Harris, K. R. (1984). *Diffusion in Liquids: A Theoretical and Experimental Study*. Butterworths.

Ulanski, P., Bothe, E., & von Sonntag, C. (1999). OH radical induced depolymerization of poly(methacrylic acid). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials*

and Atoms, 151(1–4), 350–355. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)00078-6](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00078-6)

US5670578. (1997). *Cement additives -brevet*. 8.

Van Loon, L. R., Glaus, M. A., & Vercammen, K. (2004). Stability of the ion pair between Ca^{2+} and 2-(hydroxymethyl)-3-deoxy-D-erythropentionate (α -isosaccharinate). *Journal of Solution Chemistry*, 33(12), 1573–1583. <https://doi.org/10.1007/s10953-004-1394-8>

Van Loon, L. R., & Müller, W. (2014). A modified version of the combined in-diffusion/abrasive peeling technique for measuring diffusion of strongly sorbing radionuclides in argillaceous rocks: A test study on the diffusion of caesium in Opalinus Clay. *Applied Radiation and Isotopes: Including Data, Instrumentation and Methods for Use in Agriculture, Industry and Medicine*, 90, 197–202. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2014.04.009>

Verbeck, G. (1958). Carbonation of Hydrated Portland Cement. *ASTM Special Technical Publication*, 205, 17–36. <https://doi.org/10.1520/STP39460S>

Vercammen, K., Glaus, M., & Van Loon, L. (2001). Complexation of Th(IV) and Eu(III) by α -isosaccharinic acid under alkaline conditions. *Radiochimica Acta*, 89, 393–401. <https://doi.org/10.1524/ract.2001.89.6.393>

Vercouter, T. (2005). *Complexes aqueux de lanthanides (III) et actinides (III) avec les ions carbonate et sulfate. Etude thermodynamique par spectrofluorimétrie laser résolue en temps et spectrométrie de masse à ionisation électrospray* [These de doctorat, Evry-Val d'Essonne]. <http://www.theses.fr/2005EVRY0003>

Viallis-Terrisse, H., Nonat, A., & Petit, J. C. (2001). Zeta-potential study of calcium silicate hydrates interacting with alkaline cations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 244, 58–65. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7897>

Vichot, A., & Ollivier, J. (2008). *La durabilité des bétons*. Presses école nationale ponts chaussées.

Villain, G., Baroghel-Bouny, V., Kounkou, C., & Hua, C. (2011). Mesure de la perméabilité aux gaz en fonction du taux de saturation des bétons. *Revue Française de Génie Civil*, 5, 251–268. <https://doi.org/10.1080/12795119.2001.9692306>

Von Sonntag, C. (2003). Free-radical-induced chain scission and cross-linking of polymers in aqueous solution—an overview. *Radiation Physics and Chemistry*, 67(3), 353–359. [https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(03\)00066-5](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(03)00066-5)

Wang, Z. M., van de Burgt, L. J., & Choppin, G. R. (2000). Spectroscopic study of lanthanide(III) complexes with aliphatic dicarboxylic acids. *Inorganica Chimica Acta*, 310(2), 248–256. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)00259-0](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)00259-0)

Wang, Z.-M., van de Burgt, L. J., & Choppin, G. R. (1999). Spectroscopic study of lanthanide(III) complexes with carboxylic acids. *Inorganica Chimica Acta*, 293(2), 167–177. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(99\)00234-0](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(99)00234-0)

Wanner, H. (1988). The NEA thermochemical data base project. *Radiochimica Acta*, 44–45(2), 325–330. <https://doi.org/10.1524/ract.1988.4445.2.325>

Wieland, E., Jakob, A., Tits, J., Lothenbach, B., & Kunz, D. (2016). Sorption and diffusion studies with low molecular weight organic compounds in cementitious systems. *Applied Geochemistry*, 67, 101–117. Scopus. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.01.009>

Wieland, E., Lothenbach, B., Glaus, M. A., Thoenen, T., & Schwyn, B. (2014). Influence of superplasticizers on the long-term properties of cement pastes and possible impact on radionuclide uptake in a cement-based repository for radioactive waste. *Applied Geochemistry*, 49, 126–142. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.04.002>

Wieland, E., Tits, J., Dobler, J., & Spieler, P. (2002). The effect of α -isosaccharinic acid on the stability of and Th(IV) uptake by hardened cement paste. *Radiochimica Acta*, 90, 683–688. https://doi.org/10.1524/ract.2002.90.9-11_2002.683

Wieland, E., Tits, J., SPIELER, P., & DOBLER, J. P. (1998). Interaction of Eu(III) and Th(IV) with sulphate-resisting Portland cement. *Materials Research Society Symposia Proceedings. Materials Research Society*, 506, 573–578. <https://doi.org/10.1557/PROC-506-573>

Wieser, M. E. (2006). Atomic weights of the elements 2005 (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 78(11), 2051–2066. <https://doi.org/10.1351/pac200678112051>

William, K., Xi, Y., & Naus, D. (2013). *A review of the effects of radiation on microstructure and properties of concretes used in nuclear power plants* (Washington, D.C.: United States Nuclear Regulatory Commission, Office of Nuclear Regulatory Research). <http://purl.fdlp.gov/GPO/gpo42084>

Yilmaz, V. T., Odabaoğlu, M., İçbudak, H., & Ölmez, H. (1993). The degradation of cement superplasticizers in a high alkaline solution. *Cement and Concrete Research*, 23(1), 152–156. Scopus. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90146-Z](https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90146-Z)

Young, A. J., Warwick, P., Milodowski, A. E., & Read, D. (2013). Behaviour of radionuclides in the presence of superplasticiser. *Advances in Cement Research*, 25(1), 32–43. Scopus. <https://doi.org/10.1680/adcr.12.00032>

Zhang, Y., & Zhang, M. (2014). Transport properties in unsaturated cement-based materials – A review. *Construction and Building Materials*, 72, 367–379. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.09.037>

ANNEXES

1. Principaux symboles en notation cimentière

Tableau 1. Tableau regroupant les principales phases cimentaires anhydres et hydratées utilisées dans ce document - C = CaO ; S = SiO₂ ; A = Al₂O₃ ; M = MgO ; s = SO₃ ; F = Fe₂O₃ ; H = H₂O ; c = CO₂.

Formule Brute	Nom	Notation
(CaO) ₃ SiO ₂	Silicate tricalcique, allite	C ₃ S
(CaO) ₂ SiO ₂	Silicate dicalcique, bélite	C ₂ S
(CaO) _x (SiO ₂) _y (H ₂ O) _z	Silicates de calcium hydratés	CSH
(CaO) ₃ Al ₂ O ₃	Aluminates tricalciques	C ₃ A
(CaO) ₄ Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	Alumino-ferrique tétracalcique	C ₄ AF
Ca(OH) ₂	Dihydroxide de calcium, portlandite	CH
(CaO) ₃ (SiO ₂) ₂ (H ₂ O) ₃	Afwillite	C ₃ S ₂ H ₃
(CaO) ₉ (SiO ₂) ₃ (H ₂ O) ₆	Jennite	C ₉ S ₃ H ₆
(CaO) _a (Al ₂ O ₃) _b (SiO ₂) _c (H ₂ O) _d	Silicates de calcium alumineux hydratés	CASH
(CaO) ₆ Al ₂ O ₃ (SO ₃) ₃ .32H ₂ O	Trisulfoaluminate de calcium hydraté, ettringite	C ₆ AS ₃ H ₃₂ ou AFt
(CaO) ₄ Al ₂ O ₃ (SO ₃).12H ₂ O	Monosulfoaluminate de calcium hydraté	C ₄ AS ₁ H ₁₂ ou AFm
Ca ₄ Al ₂ (CO ₃) _{0,5} (OH) _{13,5} .5H ₂ O	Hémicarboaluminate de calcium hydraté	-
Ca ₄ Al ₂ (CO ₃)(OH) ₁₂ .5H ₂ O	Monocarboaluminate de calcium hydraté	-
CaCO ₃	Calcite, vaterite, aragonite	-

2. Extrait de la base de données thermodynamiques utilisée (Format PHREEQC)

La base de données utilisée est celle de l'Andra (Giffaut *et al.*, 2014). Quelques exemples des principales espèces et phases issues de la version 10a :

Eu(OH)₃

```
1.000Eu+3 - 3.000H+ + 3.000H2O = Eu(OH)3
log_k -26.200
delta_h 226.860 #kJ/mol
# Enthalpy of formation: -1235.961 #kJ/mol
-analytic 1.35441E+1 0E+0 -1.18497E+4 0E+0 0E+0
```

Eu(OH)₂⁺

```
1.000Eu+3 - 2.000H+ + 2.000H2O = Eu(OH)2+
log_k -15.700
delta_h 144.521 #kJ/mol
# Enthalpy of formation: -1032.471 #kJ/mol
-analytic 9.61896E+0 0E+0 -7.54885E+3 0E+0 0E+0
```

Eu(SO₄)⁺

```
1.000Eu+3 + 1.000SO4-2 = Eu(SO4)+
log_k 3.500
delta_h 15.577 #kJ/mol
# Enthalpy of formation: -1499.094 #kJ/mol
-analytic 6.22897E+0 0E+0 -8.13642E+2 0E+0 0E+0
```

Eu(Acetate)⁺₂

```
log_k 2.900
# delta_h 0.000 #kJ/mol
# Enthalpy of formation: #kJ/mol
-analytic 2.9E+0 0E+0 0E+0 0E+0 0E+0
```

Portlandite



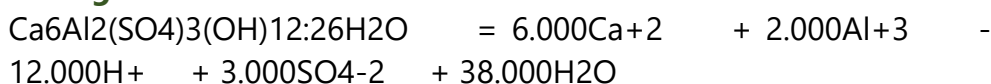
log_k 22.810

delta_h -130.078 #kJ/mol

Enthalpy of formation: -984.582 #kJ/mol

-analytic 2.13461E-2 0E+0 6.79444E+3 0E+0 0E+0

Ettringite



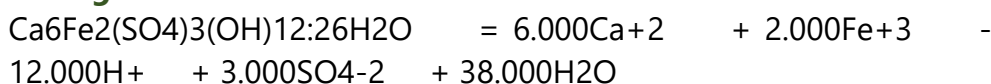
log_k 56.970

delta_h -379.830 #kJ/mol

Enthalpy of formation: -17544.53 #kJ/mol

-analytic -9.57326E+0 0E+0 1.98399E+4 0E+0 0E+0

Ettringite-Fe



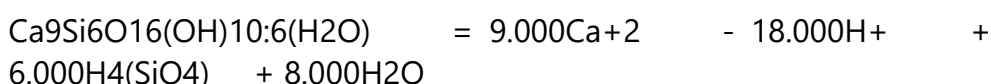
log_k 54.550

delta_h -343.754 #kJ/mol

Enthalpy of formation: -16601.806 #kJ/mol

-analytic -5.67303E+0 0E+0 1.79555E+4 0E+0 0E+0

Jennite



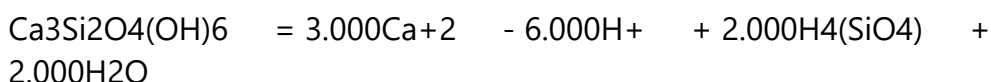
log_k 147.330

delta_h -751.764 #kJ/mol

Enthalpy of formation: -15189.04 #kJ/mol

-analytic 1.56268E+1 0E+0 3.92673E+4 0E+0 0E+0

Afwillite



log_k 49.420

delta_h -269.228 #kJ/mol

Enthalpy of formation: -4853.82 #kJ/mol

-analytic 2.25335E+0 0E+0 1.40627E+4 0E+0 0E+0

Tobermorite-11A

$\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16.5}(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O} = 5.000\text{Ca}^{+2} - 10.000\text{H}^+ +$
 $6.000\text{H}_4(\text{SiO}_4) - 1.500\text{H}_2\text{O}$
log_k 65.580
delta_h -372.499 #kJ/mol
Enthalpy of formation: -10680.92 #kJ/mol
-analytic 3.21072E-1 0E+0 1.94569E+4 0E+0 0E+0

Tobermorite-14A

$\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16.5}(\text{OH})_{10}\text{H}_2\text{O} = 5.000\text{Ca}^{+2} - 10.000\text{H}^+ +$
 $6.000\text{H}_4(\text{SiO}_4) + 3.500\text{H}_2\text{O}$
log_k 62.940
delta_h -307.419 #kJ/mol
Enthalpy of formation: -12175.15 #kJ/mol
-analytic 9.08258E+0 0E+0 1.60576E+4 0E+0 0E+0

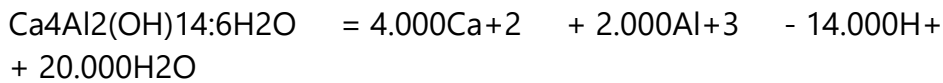
C3AH6 (Hydrogarnet)

$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12} = 3.000\text{Ca}^{+2} + 2.000\text{Al}^{+3} - 12.000\text{H}^+ +$
 $12.000\text{H}_2\text{O}$
log_k 80.320
delta_h -584.260 #kJ/mol
Enthalpy of formation: -5551.5 #kJ/mol
-analytic -2.20378E+1 0E+0 3.0518E+4 0E+0 0E+0

C3FH6

$\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12} = 3.000\text{Ca}^{+2} + 2.000\text{Fe}^{+3} - 12.000\text{H}^+ +$
 $12.000\text{H}_2\text{O}$
log_k 72.390
delta_h -509.370 #kJ/mol
Enthalpy of formation: -4647.59 #kJ/mol
-analytic -1.68477E+1 0E+0 2.66062E+4 0E+0 0E+0

C4AH13



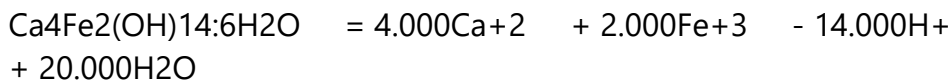
log_k 103.650

delta_h -647.400 #kJ/mol

Enthalpy of formation: -8318 #kJ/mol

-analytic -9.76944E+0 0E+0 3.3816E+4 0E+0 0E+0

C4FH13



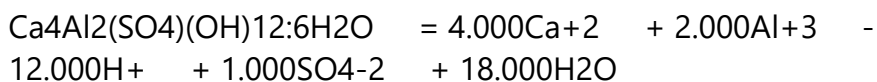
log_k 95.160

delta_h -569.200 #kJ/mol

Enthalpy of formation: -7417.4 #kJ/mol

-analytic -4.55941E+0 0E+0 2.97313E+4 0E+0 0E+0

Monosulfoaluminate



log_k 73.070

delta_h -539.400 #kJ/mol

Enthalpy of formation: -8763.68 #kJ/mol

-analytic -2.14287E+1 0E+0 2.81748E+4 0E+0 0E+0

Anhydrite



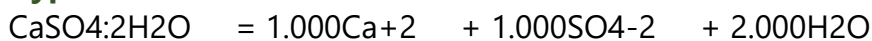
log_k -4.440

delta_h -17.940 #kJ/mol

Enthalpy of formation: -1434.4 #kJ/mol

-analytic -7.58295E+0 0E+0 9.3707E+2 0E+0 0E+0

Gypsum



log_k -4.610

delta_h -1.050 #kJ/mol

Enthalpy of formation: -2022.95 #kJ/mol

-analytic -4.79395E+0 0E+0 5.48452E+1 0E+0 0E+0

Quartz

$\text{SiO}_2 = 1.000\text{H}_4(\text{SiO}_4) - 2.000\text{H}_2\text{O}$
log_k -3.740
delta_h 21.166 #kJ/mol
Enthalpy of formation: -910.7 #kJ/mol
-analytic -3.18814E-2 0E+0 -1.10558E+3 0E+0 0E+0

Vaterite

$\text{CaCO}_3 = 1.000\text{Ca}^{+2} + 1.000\text{CO}_3^{-2}$
log_k -7.900
delta_h -14.930 #kJ/mol
Enthalpy of formation: -1203.3 #kJ/mol
-analytic -1.05156E+1 0E+0 7.79847E+2 0E+0 0E+0

Aragonite

$\text{CaCO}_3 = 1.000\text{Ca}^{+2} + 1.000\text{CO}_3^{-2}$
log_k -8.310
delta_h -10.454 #kJ/mol
Enthalpy of formation: -1207.776 #kJ/mol
-analytic -1.01415E+1 0E+0 5.4605E+2 0E+0 0E+0

CSH0.8

$\text{Ca}_{0.8}\text{SiO}_{2.8}:1.54\text{H}_2\text{O} = 0.800\text{Ca}^{+2} - 1.600\text{H}^{+} + 1.000\text{H}_4(\text{SiO}_4) + 0.340\text{H}_2\text{O}$
log_k 11.050
delta_h -47.646 #kJ/mol
Enthalpy of formation: -1945.13 #kJ/mol
-analytic 2.70279E+0 0E+0 2.48872E+3 0E+0 0E+0

CSH1.2

$\text{Ca}_{1.2}\text{SiO}_{3.2}:2.06\text{H}_2\text{O} = 1.200\text{Ca}^{+2} - 2.400\text{H}^{+} + 1.000\text{H}_4(\text{SiO}_4) + 1.260\text{H}_2\text{O}$
log_k 19.300
delta_h -88.600 #kJ/mol
Enthalpy of formation: -2384.34 #kJ/mol
-analytic 3.77797E+0 0E+0 4.62789E+3 0E+0 0E+0

CSH1.6

Ca_{1.6}SiO_{3.6}:2.58H₂O = 1.600Ca⁺² - 3.200H⁺ + 1.000H₄(SiO₄)
+ 2.180H₂O

log_k 28.000

delta_h -133.313 #kJ/mol

Enthalpy of formation: -2819.79 #kJ/mol

-analytic 4.6446E+0 0E+0 6.96341E+3 0E+0 0E+0

Calcite

CaCO₃ = 1.000Ca⁺² + 1.000CO₃⁻²

log_k -8.480

delta_h -10.620 #kJ/mol

Enthalpy of formation: -1207.61 #kJ/mol

-analytic -1.03405E+1 0E+0 5.5472E+2 0E+0 0E+0

-Vm 36.93

Hemicarboaluminate

Ca₆O₆:Al₄O₆:CaCO₃:Ca(OH)₂:21H₂O = 8.000Ca⁺² + 4.000Al⁺³
- 26.000H⁺ + 1.000CO₃⁻² + 35.000H₂O

log_k 173.200

delta_h -1189.079 #kJ/mol

Enthalpy of formation: -15987.789 #kJ/mol

-analytic -3.51174E+1 0E+0 6.21098E+4 0E+0 0E+0

-Vm 569.02

Monocarboaluminate

(CaO)₃Al₂O₃:CaCO₃:10.68H₂O = 4.000Ca⁺² + 2.000Al⁺³ -
12.000H⁺ + 1.000CO₃⁻² + 16.680H₂O

log_k 70.300

delta_h -515.924 #kJ/mol

Enthalpy of formation: -8175.75 #kJ/mol

-analytic -2.00859E+1 0E+0 2.69485E+4 0E+0 0E+0

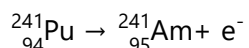
-Vm 261.96

3. Généralités concernant l'américium et de l'euporium

3.1. Américium

3.1.1. La chimie de Am

L'américium est produit selon la Réaction 1.



Réaction 1

C'est un radioélément transuranien qui ne possède donc pas d'isotopes stables. Les isotopes ${}^{241}\text{Am}$, ${}^{242\text{m}}\text{Am}$ et ${}^{243}\text{Am}$ ont un temps de demi-vie ou période radioactive (noté $t_{1/2}$) supérieur à 31 ans, ce qui les classent dans les RN à vie longue selon les critères de l'Andra. Les temps de demi-vie et les voies de désintégration de ces isotopes sont récapitulés dans le Tableau 2.

Tableau 2. Les principaux isotopes de Am issus des données du (LNHB, n.d.)^{*}.

Isotope	Abondance	$t_{1/2}$	Mode de désintégration et probabilité associée
${}^{241}\text{Am}$	synthétique	432,6 (6) ans	α , 100%
${}^{242\text{m}}\text{Am}$	synthétique	141 (2) ans	α , 100%
${}^{243}\text{Am}$	synthétique	7 367 (23) ans	α , 100%

* Laboratoire National Henri Becquerel (LNHB)

3.1.2. La spéciation de Am

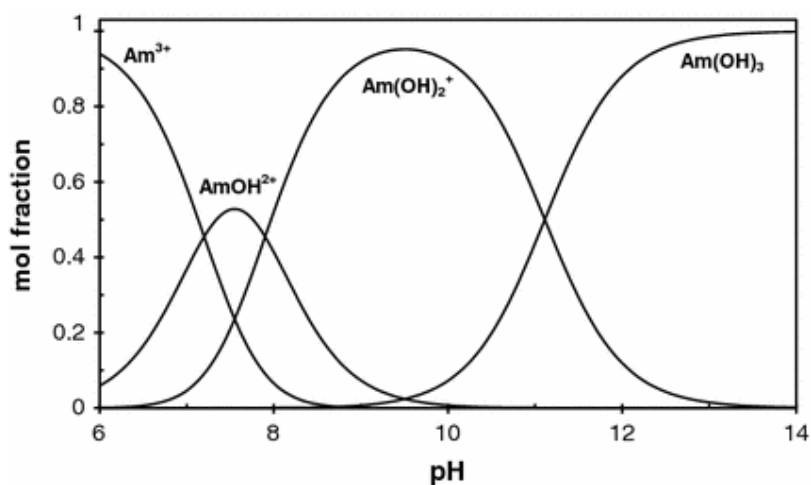


Figure 1. Spéciation de Am(III) en solution aqueuse en fonction du pH ($T = 25^{\circ}\text{C}$; $[\text{Am}]_{\text{totale}} = 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$; $a[\text{H}_2\text{O}] = 1$) réalisée à partir des données thermodynamiques de (Guillaumont et al., 2003) et (Ochs et al., 2016).

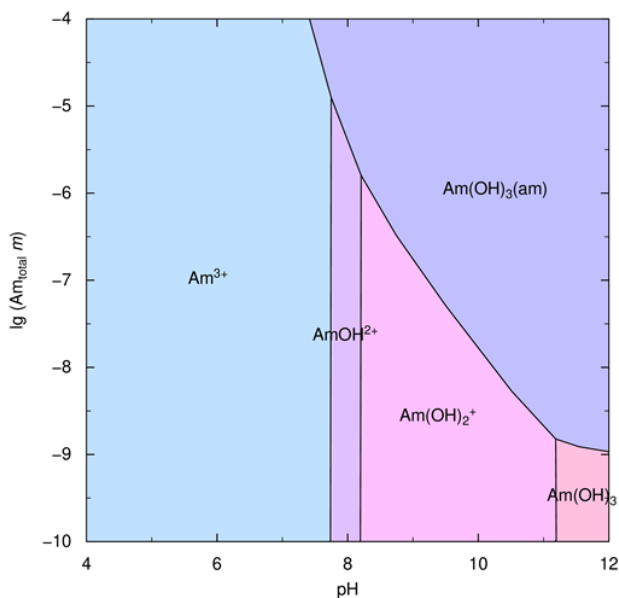


Figure 2. Diagramme de solubilité de Am(III) en fonction du pH ($T = 25^{\circ}\text{C}$; $I = 0,1 \text{ mol/kg}_{\text{eau}}$) réalisé à partir des données thermodynamiques de (Guillaumont et al., 2003).

3.2. Europium

L'euporium possède des isotopes stables, ^{153}Eu et ^{151}Eu , mais aussi des isotopes synthétiques. Les temps de demi-vie et les voies principales de désintégration des principaux isotopes de Eu sont récapitulés dans le Tableau 3.

Tableau 3. Principaux isotopes de Eu issus des données du (NIST, n.d.)^{*}, (Nucléide – Lara, n.d.)[†] et (LNHB, n.d.).

Isotope	Abondance	$t_{1/2}$	Mode de désintégration et probabilité associée
^{150}Eu	synthétique	36,9 (9) ans	CE 100%
^{151}Eu	52,2%	Stable	
^{152}Eu	synthétique	13,522 (16) ans	CE 72% ; β^- 28% γ (61,5% ; 121,8 keV)
^{153}Eu	47,8%	Stable	
^{154}Eu	synthétique	8,601 (4) ans	β^- 99,982% ($E_{\beta\text{max}} = 1968,4$ keV) ; CE : 0,018% γ (88,8% ; 123,1 keV)
^{155}Eu	synthétique	4,753 (14) ans	β^- 100% ($E_{\beta\text{max}} = 252,1$ keV)

* National Institute of Standards and Technology (NIST)

† Nucléide – Lara : Library for gamma and alpha emissions

4. Fiches produits des ciments utilisés pour cette étude

▪ CEM I 52,5 N - SR 5 CE PM-CP2 NF HTS (Le Teil)

Ce ciment est un ciment de type Portland (**CEM I**) comportant entre 95 et 100% de clinker. Le matériau issu de ce ciment présenterait une résistance de 52,5 MPa après 28 jours de cure (**52,5**) et une résistance considérée normale (**N**) à court terme (pour 2 ou 7 jours) ; avec une haute résistance aux sulfates (**SR**). Ce ciment possède une spécification particulière de type ciment Prise Mer (**PM**), une teneur en sulfures limitée (**CP2**), une haute teneur en silice (**HTS**) et répond aux certifications européennes (**CE**) et aux normes françaises (**NF**).

FICHE TECHNIQUE PRODUIT
CIMENT

USINE DU TEIL

CEM I 52,5 N - SR 5 CE PM-CP2 NF HTS

NF EN 197-1 NF P 15-317 NF P 15-318

SERVICES EXCLUSIFS

Centre de Relation Clientèle :

0 825 888 425

Service 0,15 € / min
+ prix appel

Déclaration de Performance n°

0333-CPR-1203

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET MECANIQUES

	DP (min)	Stabilité (mm)	Résistances mécaniques (MPa)			MV (g/cm3)	SSB (cm²/g)	Demande en eau (%)	L*	Q41h (J/g)	Q120h (J/g)
			1 jour	2 jours	28 jours						
Val. moyenne	190	0	20,9	33,9	67,2	3,17	3635	27,1	63	314	325
Val. garantie	> 60	< 5		> 18	> 50						

CARACTERISTIQUES CHIMIQUES

	Valeur moyenne	Valeur garantie		Valeur moyenne
SO3 (%)	2,2	≤ 2,5	Alcalins équivalents [Na2O + 0,658 K2O] (%)	0,2
Chlorures Cl- (%)	0,03	≤ 0,1	Alcalins actifs [suivant la norme NF P 18-454] (%)	0,2
Perte au feu 950°C (%)	1,4	≤ 3	Vc coefficient de variation des alcalins actifs	0,1
Insolubles (%)	0,25	≤ 0,75		
S- (%)	0	≤ 0,2		
C3A Clinker (%)	4	≤ 5		

CONSTITUANTS PRINCIPAUX ET SECONDAIRES :

Clinker	97%
Constituants secondaires	3%

AUTRES CONSTITUANTS

Gypse (%)	2,5
Agent de mouture - Teneur sous forme d'extrait sec (%)	0,04

LIVRAISON EN VRAC

A member of LafargeHolcim

Date de révision : 22/05/2019

Les données figurant sur la présente fiche technique sont la propriété de LafargeHolcim Ciments et ne peuvent être reproduites partiellement ou totalement sans notre autorisation préalable. Les résultats indiqués ne sont mentionnés qu'à titre purement indicatif, ils sont susceptibles de variation dans les limites des normes applicables et ne sauraient en conséquence engager la responsabilité de LafargeHolcim Ciments. Les résultats de nos autocontrôles périodiques sont disponibles sur demande auprès de votre interlocuteur commercial habituel ou sur notre site internet www.lafarge-france.fr

Cette fiche reste valable jusqu'au 30/06/2020 sauf si une nouvelle version est éditée.

▪ CEMIII/C 32,5N-SR-PM (Calcia)

Ce ciment est un ciment de haut fourneau (**CEM III**) comportant entre 5 et 19% de clinker (**C**) et au moins 81% laitier de haut fourneau. Le matériau issu de ce ciment présenterait une résistance de 32,5 MPa après 28 jours de cure (**32,5**) et une résistance considérée normale (**N**) à court terme (pour 2 ou 7 jours) ; avec une haute résistance aux sulfates (**SR**). Ce ciment possède une spécification particulière de type ciment Prise Mer (**PM**).

Fiche d'un CEM III/C proche en l'absence d'un retour du fournisseur



Ciments Calcia
Italcementi Group

Direction Industrielle
et Technique
Les Technodes
B.P. 01
78931 Guerville cedex

Direction Commerciale
Assistance
et Prescription Clients
Tél. : 01 34 77 78 81
Fax : 01 30 98 73 50

Version du : 15/02/2010

N° certificat CE : 0333-CPD-2205

Fiche produit de

Rombas

CEM III/C 32,5 N CE PM-ES NF "HRC"

Caractéristiques physiques et mécaniques

Compression en MPa				Eau pâte pure en %	Début de prise en mn à 20 °C	Chaleur en J/g à 41h	Masse volumique en g/cm ³	Surface Blaine en cm ² /g	Stabilité en mm
1j	2j	7j	28j						
nd	10	28	42	35.5	260	200	2.91	4800	1

Composition élémentaire (%)		Constituants (%)		Caractéristiques des constituants		
Perte au feu	1.4	Principaux		Nature	Caractéristiques	
SiO ₂	32.0	Clinker (K) de	15.0	Clinker (K)	CaO/SiO ₂	3.1
Al ₂ O ₃	10.3	<i>Couvrot</i>		Couvrot	C3S+C2S	79
Fe ₂ O ₃	0.8	Laitier (S)	85.0		MgO (%)	1.0
TiO ₂	0.5	Cendres (V)			C3S (%)	66
MnO	0.4	Calcaire (L ou LL)			C2S (%)	13
CaO	45.1	Fumées de silice (D)			C3A (%)	11
MgO	6.1	Secondaires			C4AF (%)	7
SO ₂	2.9	Calcaire (L ou LL)		Laitier (S)	Laitier vitreux (%)	96.9
K ₂ O	0.55				(CaO+MgO)/SiO ₂	2.0
Na ₂ O	0.18	Total	100.0	Cendres (V)	CaO+MgO+SiO ₂ (%)	83.1
P ₂ O ₅	0.1	Sulfate de calcium			PF (%)	
S ⁻	0.77	Gypse			CaO réactive (%)	
Cl ⁻	0.04	Anhydrite	5.5		SiO ₂ réactive (%)	
		Additifs		Calcaire	CaCO ₃ (%)	
Insoluble CEN	0.5	Agent de mouture		(L ou LL)	Adsorption bleu méthylène (g/100g)	
Na ₂ O éq. actif	0.50	Cloter F5903 (AXIM)	0.016	Fumées	TOC (%)	
				de silice (D)	SiO ₂ amorphe (%)	
Colorimétrie (L*)	81				PF (%)	
					Aire massique BET (m ² /kg)	
Mouture						
Broyeur(s)	6 et 5					
Stockage						
Silo(s)	cf plan de silotage					
Etablissement						
Usine de Rombas				Vrac		Ensachage
Dépôt de Gennevillien				Oui		Oui*
				Oui		Non

Ces valeurs ne sont données qu'à titre indicatif. Les résultats d'auto-contrôle sont disponibles sur demande à la Direction Commerciale Assistance et Prescription Clients



Silège social :
Rue des Technodes
78930 Guerville
Tél. : 01 34 77 78 00
Fax : 01 34 77 78 06

SAS au capital de 593 836 525 €
Siren 654 800 689 RCS Versailles

■ CEMV/A (S-V) 42,5 N CE PM-ES-CP1 NF(Calcia)

Ce ciment est un ciment composé (CEM V) comportant entre 80 et 94% de clinker (A), complété principalement par des laitiers granulés de haut fourneau (S) et des cendres volantes siliceuses (V). Le matériau issu de ce ciment présenterait une résistance de 42,5 MPa après 28 jours de cure (42,5), considérée normale (N) à court terme (pour 2 ou 7 jours). Ce ciment possède des spécifications particulières de type ciment Prise Mer (PM), de type Ciment pour travaux en Eaux à haute teneur en Sulfates (ES), une teneur en sulfures limitée (CP1 et répond aux certifications européennes (CE) et aux normes françaises (NF).



Ciments Calcia
Italcementi Group

Direction Industrielle
et Technique
Les Technodes
B.P. 01
78931 Guerville cedex

Direction Commerciale
Assistance
et Prescription Clients
Tél. 01 34 77 78 81
Fax : 01 30 98 73 50

Version du : 23/01/2012

N° certificat CE : 0333-CPD-2209

Fiche produit de

Rombas

CEM V/A (S-V) 42,5 N CE PM-ES-CP1 NF "PMF3"

Caractéristiques physiques et mécaniques

Compression en MPa				Eau pâte pure en %	Début de prise en mn à 20 °C	Chaleur en J/g à 41h	Masse volumique en g/cm ³	Surface Blaine en cm ² /g	Stabilité en mm
1j	2j	7j	28j						
nd	19	nd	53	30.0	230	292	2.91	nd	1

Composition élémentaire (%)		Constituants (%)		Caractéristiques des constituants		
Perte au feu	2.0	Principaux		Nature	Caractéristiques	
SiO ₂	29.4	Clinker (K) de	54.0	<u>Clinker (K)</u>	CaO/SiO ₂	3.1
Al ₂ O ₃	10.2	<i>Couvrot</i>		<u>Couvrot</u>	C3S+C2S	79
Fe ₂ O ₃	3.3	Laitier (S)	23.0		MgO (%)	1.0
TiO ₂	0.5	Cendres (V)	23.0		C3S (%)	67
MnO	0.2	Calcaire (L ou LL)			C2S (%)	12
CaO	47.3	Fumées de silice (D)			C3A (%)	11
MgO	2.7				C4AF (%)	7
SO ₃	2.9	Secondaires		<u>Laitier (S)</u>	Laitier vitreux (%)	98.0
K ₂ O	1.42	Calcaire (L ou LL)			(CaO+MgO)/SiO ₂	1.4
Na ₂ O	0.23				CaO+MgO+SiO ₂ (%)	83.2
P ₂ O ₅	0.2	Total	100.0	<u>Cendres (V)</u>	PF (%)	4.5
S ⁻	0.21	Sulfate de calcium			CaO réactive (%)	0.9
Cl ⁻	0.02	Gypse	2.0	<u>Calcaire (L ou LL)</u>	SiO ₂ réactive (%)	44.2
		Anhydrite	3.0		CaCO ₃ (%)	
Insoluble CEN	17.4	Additifs		<u>Fumées de silice (D)</u>	Adsorption bleu méthylène (g/100g)	
Na ₂ O éq. actif	0.61	Agent de mouture			TOC (%)	
		<i>Cibex F0903 (AXM)</i>	0.016		SiO ₂ amorphe (%)	
Colorimétrie (L*)	63	Agent réducteur			PF (%)	
		<i>Sulfate de fer</i>	0.60		Aire massique BET (m ² /kg)	
Mouture						
Broyeur(s)	5					
Stockage						
Silo(s)	cf plan de silotage					
Etablissement		Vrac		Ensachage		
Usine de Rombas		Oui		Oui*		

Ces valeurs ne sont données qu'à titre indicatif. Les résultats d'auto-contrôle sont disponibles sur demande à la Direction Commerciale Assistance et Prescription Clients



Siège social:
Rue des Technodes
78330 Guerville
Tél. 01 34 77 79 00
Fax: 01 34 77 79 05

SAS au capital de 593 036 525 €
Siren 654 503 689 RCS Versailles

5. Fiches produits des superplastifiants utilisés pour cette étude

▪ MasterGlenium 201 (BASF)



We create chemistry

MasterGlenium 201



Superplastifiant haut réducteur d'eau pour béton à faible E/C, hautes performances et long maintien d'ouvrabilité

Description

Le MasterGlenium 201 est un superplastifiant haut réducteur d'eau issu des derniers développements de la chimie des polymères d'éthers polycarboxyliques. Cet adjuvant a été développé pour l'industrie du béton où qualité, durabilité, performance et ouvrabilité sont requises.

La nouvelle chimie du MasterGlenium

Le MasterGlenium se différencie des superplastifiants traditionnels par son action nouvelle et originale qui améliore de façon très significative le pouvoir dispersant sur le ciment. Cette nouvelle structure chimique agit sur le grain de ciment par répulsion électrostatique et effet stérique, c'est à dire en créant un obstacle physique au rapprochement des particules de ciment. L'état dispersé est ainsi amélioré.

De plus, cette réaction est la combinaison de deux actions successives. Dès l'incorporation du MasterGlenium dans le mélange cimentaire, une première partie active agit immédiatement et la seconde est présente mais inactive.

L'hydratation du ciment, qui se déroule normalement, fait évoluer le pH du mélange vers la basicité, ce qui provoque la libération progressive des molécules complémentaires. Celles-ci travaillent de la même manière que les premières et prolongent donc l'état de dispersion évitant ainsi la floculation et donc le raidissement précoce du mélange.

Le MasterGlenium 201 est fabriqué à partir des polymères de dernières générations, issues de la "Recherche et Développement" du groupe BASF.

Domaines d'application

Le MasterGlenium 201 est particulièrement recommandé pour l'élaboration de béton nécessitant un long maintien d'ouvrabilité et des performances mécaniques initiales élevées.

Le MasterGlenium 201 est donc adapté à l'industrie du béton prêt-à-l'emploi et aux chantiers de Génie Civil.

Propriétés

L'excellent effet de dispersion du MasterGlenium 201 permet de conserver une maniabilité très plastique ou fluide pendant plus de 1 heure 30 avec un faible rapport eau/ciment et sans effet de retard de prise.

Le MasterGlenium 201 apporte les avantages suivants au niveau de la mise en place, des performances et de la qualité intrinsèque du béton :

Augmente

- La résistance à la compression à jeune âge et à long terme
- La résistance à la flexion à jeune âge et à long terme
- Le module d'élasticité
- L'adhérence sur les aciers
- La résistance à la carbonatation
- L'imperméabilité
- La résistance aux agressions atmosphériques
- La qualité des parements et de la texture du béton

Diminue

- La vibration
- Le retrait
- Le risque de fissuration
- Le fluage

Mode d'emploi

Le MasterGlenium 201 est un adjuvant pour béton qui doit être incorporé isolément. L'effet optimal est obtenu par incorporation du MasterGlenium 201 dans le béton en différé, c'est-à-dire après l'addition de 70 % de l'eau de gâchage dans le malaxeur. Toutefois, il est possible d'incorporer le MasterGlenium 201 dans l'eau de gâchage.

Eviter d'ajouter le MasterGlenium 201 sur les granulats.

Compatibilité

Consultez votre Agent local BASF France - Division Construction Chemicals pour toute synergie.

Dosage

Plage normale d'utilisation :

0,3 à 3,0 % du poids du ciment, soit 0,28 à 2,86 L pour 100 kg de ciment.

Pour d'autres utilisations, consultez votre Agent local BASF France - Division Construction Chemicals.

Précaution d'emploi

Consulter la Fiche de Données de Sécurité.



We create chemistry

MasterGlenium 201



EN 934.2

Marque NF
cl. Po NF 085

Superplastifiant haut réducteur d'eau pour béton à faible E/C, hautes performances et long maintien d'ouvrabilité

Conditionnement

Le MasterGlenium 201 est disponible dans les conditionnements suivants :

- Bidon de 10 L
- Fût de 210 L
- Container de 1.000 L
- Vrac

Durée de vie

Le MasterGlenium 201 a une durée de vie de 12 mois, à compter de la date de fabrication.

Stockage

Le MasterGlenium 201 doit être stocké à une température supérieure à + 5° C.

Caractéristiques

Aspect	Liquide
Couleur	Brun
Masse volumique à + 20° C	1,05 ± 0,02 g/cm ³
pH	8,0 ± 2,0
Teneur en chlorures	< 0,1 %
Extrait sec	19,9 ± 2,0 %
Na ₂ O eq	≤ 2 %
Transport	non classé
Etiquetage	

BASF France SAS - Division Construction Chemicals a couvert sa responsabilité civile tant en exploitation qu'après livraison de ses produits par une police d'assurance souscrite auprès de la Compagnie HDI Gerling France. Les garanties de cette police sont complétées par la police "parapluie" responsabilité civile du Groupe souscrite auprès de la société d'assurances HDI Gerling Allemagne.

BASF France SAS - Division Construction Chemicals
Z.I. Petite Montagne Sud - 10, Rue des Cévennes - Lisses - 91017 Evry Cedex
Tél. : 01 69 47 50 00 Fax : 01 69 86 06 32 www.master-builders-solutions.basf.com

Nos fiches techniques ont pour objectif de vous conseiller d'après nos connaissances les plus récentes, nous nous réservons donc le droit de modifier à tout moment le contenu de celles-ci.

L'emploi des produits doit être adapté aux conditions spécifiques à chaque situation. Pour toute précision complémentaire, nous vous conseillons de prendre contact avec l'une de nos agences BASF France SAS - Division Construction France.

Conformément à la réglementation en vigueur, nos Fiches de Données de Sécurité (FDS) sont transmises automatiquement (par courrier postal ou électronique) aux clients livrés. En dehors de cette situation, contacter votre chargé de Clientèle pour tout autre besoin de FDS.



▪ SikaFluid (Sika)



NOTICE PRODUIT

SikaFluid®

SUPERPLASTIFIANT / HAUT RÉDUCTEUR D'EAU



INFORMATIONS SUR LE PRODUIT

SikaFluid® est un superplastifiant/haut réducteur d'eau polyvalent à base de polynaphtalène sulfonate.

DOMAINES D'APPLICATION

Action fluidifiante :

SikaFluid®, par son action sur le ciment, permet d'améliorer la maniabilité du béton ou du mortier, sans rajout d'eau et sans pénaliser les résistances mécaniques.

SikaFluid® permet de passer d'un béton de consistance S1 ou S2 (plasticité au cône d'Abrams entre 30 et 70 mm) à un béton de consistance S4 (plasticité au cône d'Abrams supérieure à 160 mm) tout en conservant les résistances mécaniques.

Ainsi, le béton se met en place très facilement avec une légère vibration.

Diminution de l'eau d'ajout :

SikaFluid® permet de réduire la quantité d'eau ajoutée au béton ou au mortier, ce qui a pour conséquence d'améliorer très significativement les résistances mécaniques obtenues.

SikaFluid® peut être utilisé dans tout type de béton ou mortier dont :

- les bétons armés ou non armés de toutes performances,
- les bétons précontraints,
- les chapes et dalles.

CARACTÉRISTIQUES / AVANTAGES

Par son action physico-chimique, SikaFluid® permet d'obtenir les propriétés suivantes.

Sur béton frais :

- améliore considérablement la maniabilité du béton et facilite sa mise en place,
- améliore la pompabilité du béton.

Sur béton durci :

- augmente les résistances mécaniques,
- diminue la porosité et la perméabilité du béton,
- améliore la durabilité du béton.

SikaFluid® est compatible avec tous les ciments.

AGRÈMENTS / NORMES

Marquage CE et NF selon la norme EN 934-2 tab 3.1 et 3.2

DESCRIPTION DU PRODUIT

Conditionnement	<ul style="list-style-type: none">• Bidon de 20 L• Fût de 200 L• CP de 800 L• Vrac
Aspect / Couleur	Liquide brun foncé
Durée de Conservation	18 mois dans son emballage d'origine intact.
Conditions de Stockage	A l'abri du gel. En cas de gel accidentel le produit retrouve ses qualités d'origine une fois dégelé lentement et réhomogénéisé.

Notice Produit
SikaFluid®
Mars 2019, Version 01.02
021303011000000002

Densité	1,150 ± 0,030
Valeur pH	7,5 ± 1,0
Extrait Sec	32,5 ± 1,6 % (NF EN 480-8) 31,5 ± 1,5 % (méthode halogène selon NF 085)
Teneur Totale en Ions Chlorure	≤ 0,1 %
Équivalent Oxyde de Sodium	≤ 6,0 %

RENSEIGNEMENTS SUR L'APPLICATION

Dosage	Plage de dosage : 0,1 à 5,0 % du poids du liant ou du ciment selon la fluidité et les performances recherchées.
--------	---

INSTRUCTIONS POUR L'APPLICATION

Pour une efficacité maximale, SikaFluid® doit être ajouté au béton après la fin de l'introduction de l'eau de gâchage. Il peut également être introduit en même temps que l'eau de gâchage.

VALEURS DE BASE

Toutes les valeurs indiquées dans cette Notice Produit sont basées sur des essais effectués en laboratoire. Les valeurs effectives mesurées peuvent varier du fait de circonstances indépendantes de notre contrôle.

RESTRICTIONS LOCALES

Veillez noter que du fait de réglementations locales spécifiques, les données déclarées pour ce produit peuvent varier d'un pays à l'autre. Veuillez consulter la Notice Produit locale pour les données exactes sur le produit.

ÉCOLOGIE, SANTÉ ET SÉCURITÉ

Pour obtenir des informations et des conseils sur la manipulation, le stockage et l'élimination en toute sécurité des produits chimiques, les utilisateurs doivent consulter la fiche de données de sécurité (FDS) la plus récente contenant les données physiques, écologiques, toxicologiques et autres données relatives à la sécurité. Nos FDS sont disponibles sur www.quickfds.com et sur le site www.sika.fr

INFORMATIONS LÉGALES

Les informations, et en particulier les recommandations concernant les modalités d'application et d'utilisation finale des produits Sika sont fournies en toute bonne foi et se fondent sur la connaissance et l'expérience que Sika a acquises à ce jour de ses produits lorsqu'ils ont été convenablement stockés, manipulés et appliqués dans des conditions normales, conformément aux recommandations de Sika. En pratique, les différences entre matériaux, substrats et conditions spécifiques sur site sont telles que ces informations ou recommandations écrites, ou autre conseil donné, n'impliquent aucune garantie de qualité marchande autre que la garantie légale contre les vices cachés, ni aucune garantie de conformité à un usage particulier, ni aucune responsabilité découlant de quelque relation juridique que ce soit. L'utilisateur du produit doit vérifier par un essai sur site l'adaptation du produit à l'application et à l'objectif envisagés. Sika se réserve le droit de modifier les propriétés de ses produits. Notre responsabilité ne saurait d'aucune manière être engagée dans l'hypothèse d'une application non conforme à nos renseignements. Les droits de propriété détenus par des tiers doivent impérativement être respectés. Toutes les commandes sont soumises à nos conditions générales de vente et de livraison en vigueur. Les utilisateurs doivent impérativement consulter la version la plus récente de la Notice Produit correspondant au produit concerné, accessible sur internet ou qui leur sera remise sur demande.

SIKA FRANCE S.A.S.
84 rue Edouard Vaillant
93350 LE BOURGET
FRANCE
Tél.: 01 49 92 80 00
Fax: 01 49 92 85 88
www.sika.fr



Notice Produit
SikaFluid®
Mars 2019, Version 01.02
021303011000000002

SikaFluid-fr-FR-[03-2019]-1-2.pdf

BUILDING TRUST



6. Moyens analytiques

6.1. Mesure de pH

Les mesures de pH sont opérées à l'aide d'un pHmètre PHM250 (radiometer analytical) muni d'une sonde de température et d'une micro-électrode combinée de pH (Metrohm), de diamètre 6 mm et de longueur d'insertion de 11,3 cm, permettant de réaliser des mesures de pH en milieu aqueux pour des valeurs comprises entre 1 et 14 et pour des températures allant jusqu'à 80°C. L'électrolyte de référence est une solution de KCl à 3 mol L⁻¹. L'étalonnage est réalisé à partir de 4 solutions tampons certipur (Merck) ayant pour valeurs de pH théorique à 25°C 4,01 (solution composée d'hydrogénophthalate de potassium) ; 7,00 (solution composée de dihydrogénophosphate de potassium et de di-sodium hydrogénophosphate) ; 9,00 (solution composée d'acide borique, de KCl et de NaOH) et 12,00 (solution composée de di-sodium hydrogénophosphate et d'hydroxyde de sodium). Une solution alcaline (0,13 mol L⁻¹ NaOH et 0,12 mol L⁻¹ KOH) dont le pH est estimé à 13,2 par calcul PHREEQC* est préparée pour vérifier la linéarité de l'étalonnage au-dessus de pH = 12. Les mesures de pH sont réalisées avec une incertitude calculée à 2σ soit 0,1 unité pH.

6.2. Mesure du carbone organique et inorganique total (COT-mètre)

Les mesures du carbone inorganique et organique total (CIT/COT) sont effectuées avec l'analyseur thermique VarioCube (Elementar) ou TOC-V CSH (Shimadzu) muni d'un logiciel de traitement des analyses. Le principe de mesure repose sur l'oxydation catalysée du carbone et la mesure du CO₂(g) par détection infrarouge (IR). Le carbone inorganique total (CIT) est mesuré en acidifiant l'échantillon avec de l'acide orthophosphorique H₃PO₄ dilué à 5% à partir d'une solution commerciale à 85% (Merck). Le CO₂(g) correspondant au carbone total

* **PHREEQC** est un logiciel de calcul géochimique permettant de calculer la spéciation de phases minérales, de proposer des solides à l'équilibre (en prenant éventuellement en compte la cinétique des réactions) et de modéliser le transport en 1D (Parkhurst & Appelo, 1999). Cette simulation d'un système nécessite une base de données référençant les données thermodynamiques des espèces chimiques, comme par exemple ThermoChimie, la base de données proposée par l'Andra (Giffaut *et al.*, 2014).

(CT) est obtenu par combustion catalytique d'un échantillon aqueux à 850°C. Le COT est obtenu par différence entre le CT et le CIT. L'étalonnage se fait à l'aide de solutions préparées à partir d'un mélange 50/50 d'hydrogénophthalate de potassium KHP (Elementar S35.00-0151) pour le COT et de carbonate de sodium Na_2CO_3 (Elementar S35.00-0152) pour le CIT, afin d'obtenir une concentration de CT entre 1 à 50 $\text{mg}_C \text{L}^{-1}$.

Les échantillons sont dilués par pesée dans de l'eau ultrapure Milli-Q (Millipore, COT <5ppbc, résistivité de 18,2 $\text{M}\Omega\text{cm}$ à 25°C). Le facteur de dilution est optimisé pour que la mesure soit dans la gamme d'étalonnage. Avant chaque injection, le système est rincé avec la solution à analyser. Le volume injecté est de 0,1 mL et chaque analyse est répétée 3 fois. A minima, un blanc (eau Milli-Q) est analysé entre chaque étalon/échantillon pour contrôler un éventuel effet mémoire du système. Les mesures sont réalisées avec une incertitude calculée à 2σ .

6.3. Spectrométrie de masse gaz (SMgaz)

L'analyse des atmosphères gazeuses issues de la radiolyse de l'ensemble des échantillons, est réalisée au DES/ISAS/DPC/SECR/LRMO (CEA-Paris Saclay) sur le spectromètre de masse gaz à champs magnétique haute résolution et à introduction directe (MAT271, Thermolectron). Cette technique permet la détection et la caractérisation qualitative et quantitative des composés gazeux. L'analyse du mélange gazeux est réalisée par impact électronique par introduction directe dans la source du spectromètre. Les composés sont partiellement ionisés par impact électronique avec des électrons d'énergie 70 eV. À ces valeurs d'énergie, les composés peuvent se dissocier et former des fragments caractéristiques de la molécule initiale. Les ions formés dans la source sont ensuite accélérés sous haute tension et séparés avec l'application d'un champ magnétique dans l'analyseur en fonction de leur rapport masse sur charge, noté m/z . Les espèces ionisées ainsi séparées sont collectées et détectées en fonction des intensités du courant ionique caractéristique de chaque rapport m/z . Deux types de détecteur peuvent être utilisés : les détecteurs de type cage de Faraday et les détecteurs de type multiplicateur d'électrons. Ici, un détecteur de type cage de Faraday est utilisé. Pour la caractérisation et la quantification

des espèces, deux propriétés sont considérées : d'une part la proportionnalité de l'intensité du courant ionique d'une espèce caractérisée par un pic de rapport m/z à la pression partielle de l'espèce dans le mélange gazeux, d'autre part l'additivité des courants ioniques pour différentes espèces correspondant à un pic de même rapport m/z . Le spectromètre est étalonné à partir de la réponse de composés connus (He , N_2) mesurée à des pressions partielles différentes. La sensibilité de la détection permet de mesurer une espèce pour une teneur inférieure ou égale au ppm volumique lorsqu'il n'y a pas de résiduel à la même masse. Les incertitudes relatives sont données à $\pm 10\%$ pour des concentrations supérieures à $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ ou à $\pm 30\%$ pour des concentrations inférieures à $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$.

6.4. Source plasma à couplage inductif (ICP-AES et ICP-MS)

Les compositions chimiques des solutions de SP commerciaux et d'eau porale sont analysées par spectrométrie d'émission atomique à source plasma à couplage inductif (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, ICP-AES). Avant analyse, une dilution des solutions est réalisée en utilisant une solution de HNO_3 2%v. L'appareil utilisé, au DES/ISAS/DPC/SEARS/LASE (CEA - Paris Saclay), est un SpectroBlue (Ametek). Le logiciel est Smart Analyser Vision (version 6.01.0951). Le principe repose sur la division de la solution en très fines gouttelettes par un nébuliseur, puis les plus fines gouttelettes ($<10 \mu\text{m}$) sont injectées au sein d'un plasma d'argon (Ar) à très haute température pour dissocier et exciter la matière. La détection repose sur la mesure des longueurs d'ondes émises par les ions. L'observation des spectres d'émission caractéristiques des éléments d'intérêt composant la solution permet la quantification de ces derniers à l'aide d'une série de solutions étalons standards certifiées Spex contenant les éléments d'intérêt. Les solutions sont diluées afin d'obtenir une gamme d'étalonnage pour l'élément d'intérêt variant entre 0 à 1 mg L^{-1} .

Les solutions mères de Eu radioactives sont analysées par spectrométrie de masse à source plasma à couplage inductif (Inductively Coupled Plasma mass Spectroscopy, ICP-MS) afin de caractériser leur composition isotopique en europium. L'appareil utilisé, au DES/ISAS/DPC/SEARS/LASE (CEA-Paris Saclay), est un 7900 Agilent. Le logiciel est MassHunter 4.3 (version C.01.03). La détection

par spectrométrie de masse repose sur la mesure de l'intensité des éléments selon leurs charges et leur masse. L'étalonnage issu d'une solution de Eu stable varie ici entre 0 à 10 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Les incertitudes sont calculées à partir de profils d'exactitude* (Norme NF T90-210).

6.5. Chromatographique ionique (CI)

Le principe repose sur les propriétés des résines échangeuses d'ions qui permettent une fixation sélective des anions ou des cations présents dans une solution. Elle est conditionnée sous forme d'une colonne chromatographique où circule un éluant. Les ions sont plus ou moins retenus et chaque espèce ionique ainsi séparée est détectée par conductimétrie en sortie de colonne.

6.5.1. Analyse des ions inorganiques

Le système utilisé est un système de chromatographie ionique 850 Professional (Metrohm) muni du logiciel MagIC Net. Les anions et cations inorganiques sont détectés parallèlement par conductivité. Le volume d'injection de l'échantillon est fixé à 10 μL . L'élution des cations inorganiques (Na^+ , K^+ et Ca^{2+}) est obtenue sur une colonne Metrosep C4 150/4mm par méthode isocratique à 3 mmol L^{-1} de HNO_3 , de 0 à 24 min, avec un débit de 0,7 mL min^{-1} . L'élution des anions inorganiques (Cl^-) est obtenue sur une colonne Metrosep A supp 7 150/4mm par méthode isocratique à 3,6 mmol L^{-1} de NaCO_3 , de 0 à 22 min, avec un débit de 0,8 mL min^{-1} . L'étalonnage est effectué à partir de solutions standards à 1 000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (Chem-Lab). Les concentrations obtenues après dilution varient de 0,05 à 5 mmol L^{-1} pour Na^+ , K^+ et Cl^- ; de 0,02 à 0,5 mmol L^{-1} pour Ca^{2+} . Les solutions étalons sont injectées trois fois et des blancs d'eau Milli-Q sont injectés avant chaque échantillon. Les échantillons sont filtrés (filtre-seringue nylon 0,2 μm diamètre 4 mm stérile, Thermofisher). Les échantillons sont également injectés trois fois pour estimer les écarts types de mesure et sont dilués dans de l'eau pure pour les anions et en HNO_3 3 mM pour les cations. Les mesures sont réalisées avec une incertitude calculée à 2σ .

* Le **profil d'exactitude** est la combinaison, sous la forme d'un graphique, de plusieurs intervalles de tolérance calculés à différents niveaux de concentration et d'une limite d'acceptabilité.

6.5.2. Analyse d'autres anions organiques ou non

Le système utilisé est un système de chromatographie ionique Integriion (Thermofisher Dionex) contrôlé par le logiciel Chromeleon. Les anions acétate (CH_3COO^-), sulfate (SO_4^{2-}) et sulfite (SO_3^{2-}) sont détectés par conductivité. La colonne de garde utilisée est une colonne « Hydroxide-Selective Anion-Exchange » Dionex IonPac AG15 RFIC 2 × 50 mm et la colonne est une AS15 2 × 250 mm, toutes deux maintenues à 30°C. L'élution est obtenue par méthode isocratique à 38 mmol L⁻¹ de KOH de 0 à 40 min. Le débit est de 0,3 mL min⁻¹ et le volume d'injection de l'échantillon est fixé à 10 µL. L'étalonnage est effectué par une solution standard « IC TraceCERT » à 1 000 mg L⁻¹ d'acétate dans l'eau (Sigma-Aldrich 51791), une solution standard pour « Ion Pair Chromatography » à 1 000 mg L⁻¹ de sulfate dans l'eau (Fisher Chemical J/4564/05) et une solution mère préparée à partir de sulfite de sodium (Na_2SO_3) anhydre (Sigma-Aldrich 31454) dissous dans de l'eau Milli-Q pour obtenir une concentration de 1 000 mg L⁻¹. Les solutions étalons préparées sont aux concentrations suivantes : 50, 30, 10, 5, 2, 1 et 0,5 mg L⁻¹. Les solutions étalons sont injectées trois fois et des blancs d'eau pure sont injectés avant chaque échantillon. Les échantillons sont également injectés trois fois pour estimer les écarts types de mesure et sont dilués dans de l'eau pure avec un facteur de dilution de 0 à 50. Les mesures sont réalisées avec une incertitude calculée à 2σ .

6.6. Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les solutions séchées à l'air ambiant sous hotte ventilée sont mises sous forme de pastille de bromure de potassium (KBr) pour être analysées par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) afin d'obtenir des détails de la structure moléculaire de l'échantillon. Chaque pastille, pressée à 10 tonnes, contient 10 mg solution séchée pour 150 mg de KBr.

Le spectromètre IRTF utilisé est un Vertex 70 (Bruker) composé d'une source laser MIR (Moyen Infrarouge) et d'un détecteur DTGS (sulfate de triglycine deutéré) de type pyroélectrique sensible de 6 000 à 350 cm⁻¹. Le signal est traité sur le logiciel Opus. Le principe repose sur l'absorption de la lumière par la plupart des molécules dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique en la convertissant en vibration moléculaire. Cette mesure de l'absorption du rayonnement

IR par l'échantillon est spécifique aux liaisons présentes dans la molécule. Elle est mesurée en fonction de la position du miroir, puis traitée à l'aide de la transformée de Fourier (FT) pour obtenir un spectre en fonction de la longueur d'onde. Dans cette étude, une optimisation de la température d'acquisition des spectres a été réalisée pour soustraire les bandes liées à l'eau résiduelle. Pour cela, des analyses IRTF sont réalisées à température ambiante et à 120°C. Comme le montre la Figure 3 la bande caractéristique de l'eau à 3000-3500 cm^{-1} disparaît. L'acquisition des spectres à 120°C est retenue.

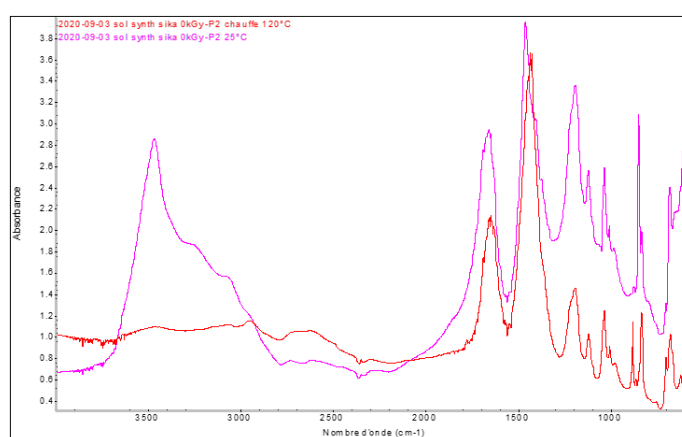


Figure 3. Spectres IRTF d'un échantillon séché à température ambiante et acquis à 25°C (en rose) puis 120°C (en rouge)

Les spectres ont été acquis à 120°C, entre 3800 et 600 cm^{-1} , en mode transmission avec 32 acquisitions par spectre et une résolution spectrale de 2 cm^{-1} . Les tests réalisés pour l'élimination des bandes dans la zone 1 500-1 600 cm^{-1} caractéristiques à la présence des sels NaOH et KOH n'ont pas été concluant. En effet, des cartouches comportant une phase SPE (Extraction en phase solide) de type Chromafix PS-H+ de la marque Macherey Nagel sont testées. Ce type de phase est constituée de copolymères de polystyrène-divinylbenzène contenant des échangeurs forts. Lors de ces tests, les spectres IRTF restent les mêmes (Figure 4b) avant et après échange, la bande des sels à 1500-1600 cm^{-1} ne disparaît pas. Les échanges ne semblent pas suffisants pour améliorer la qualité des spectres infrarouges.

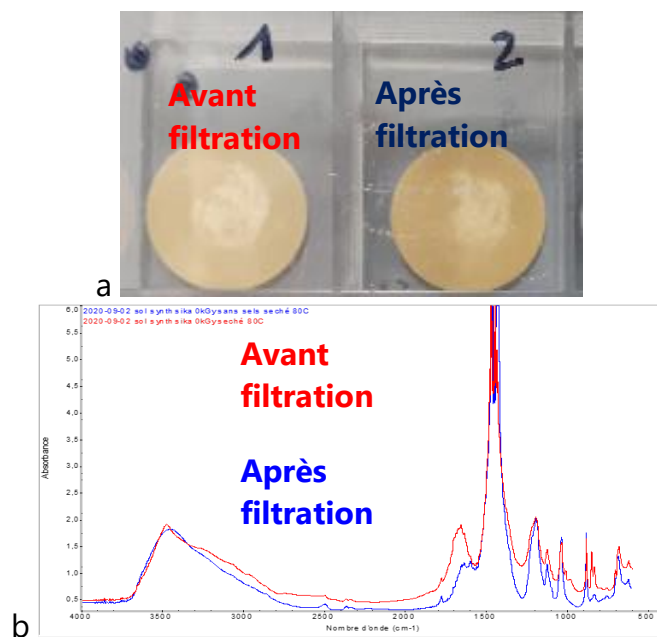


Figure 4. Pastilles de KBr avant et après échange d'une solution alcaline additionnée séchée (a) et les spectres infrarouge correspondants (b)

6.7. Spectrophotomètre ultraviolet-visible (UV-Visible)

Le principe repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 190 à 800 nm, ce qui correspond à l'ultraviolet (190-400 nm) et au visible (400-800 nm). L'appareil utilisé un spectrophotomètre UV-Visible UV-2550PC (Shimadzu). Il est composé d'un double monochromateur dont le principal est de type « Czerny-Turner », qui permet de sélectionner une gamme plus étroite de longueurs d'onde. La source de radiation est un filament de tungstène qui émet dans le domaine du visible (800 – 350 nm) et une lampe à arc au deutérium qui émet dans l'UV (400 – 190 nm). Enfin le détecteur est un photomultiplicateur R-928 qui va détecter les photons incidents. Pour traiter les données, le logiciel UV-Probe permet d'observer les spectres d'absorbance obtenus en fonction de la longueur d'onde. Les cuves utilisées sont en quartz et de parcours optique de 1 cm (Hellma). Dans cette étude, les spectres sont acquis entre 200-800 nm et pour une largeur de fente de 1 nm.

6.8. Dosage colorimétrique des silicates

Le dosage de silicates repose sur une méthode colorimétrique. Les silicates dissous en milieu basique réagissent en milieu acide sulfurique ($1 < \text{pH} < 2$) avec les ions molybdates pour former l'acide silicomolybdique ($\text{H}_8[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$). Ce complexe jaune est réduit par un mélange de "métol" (sulfate de méthyl-amino-4-phénol) et de sulfite de sodium pour former le bleu de molybdène. La densité optique du complexe est ensuite mesurée par spectrophotométrie UV-Visible Cary 50 (Varian). Les étalons sont obtenus à partir de la dilution de la solution mère à $1\,000\text{ mg L}^{-1}$ aux concentrations comprises entre 0 et $1,5\text{ mg L}^{-1}$ Si (soit 0 à $4,2 \cdot 10^{-5}\text{ mol}_{\text{Si}}\text{ L}^{-1}$). Les échantillons sont dilués par 5 dans de l'eau Milli-Q. Le protocole suivi correspond à celui du kit de test silicate Spectroquant (1.14794.0001, Merck) permettant de doser entre $0,005$ et $5,00\text{ mg L}^{-1}$ Si. Les mesures sont réalisées avec une incertitude calculée à 2σ .

6.9. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC), également appelée chromatographie par perméation de gel (GPC), est une technique de chromatographie liquide de caractérisation qui permet la séparation de macromolécules en solution selon leurs tailles (volume hydrodynamique) et leurs structures. Le système utilisé est le système de chromatographie U3000 (ThermoFisher, Dionex) contrôlé par le logiciel Chromeleon. Le SP de type MG est détecté par réfractométrie (RI) ERC refractoMax 520 et le SP de type SK par un détecteur Dionex PDA-100 (à 290 nm). La colonne de garde utilisée est une Tosoh TSKgel superAW-L $4,6\text{ mm ID} \times 3,5\text{ cm L}$ et les deux colonnes en série sont des Tosoh TSKgel superAW4000 $6,0\text{ mm ID} \times 15\text{ cm L} \times 6\text{ }\mu\text{m}$ granulométrie, le tout maintenu à 35°C . L'élution est obtenue par méthode isocratique à 10 mmol L^{-1} d'acétate d'ammonium ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) à partir de 0 à 40 min. Le débit est de $0,2\text{ mL min}^{-1}$ et le volume d'injection de l'échantillon est fixé à $20\text{ }\mu\text{L}$. L'étalonnage standard, bien que largement répandu, n'est pas applicable au SP; les échantillons irradiés sont comparés entre eux.

6.10. Mesure de la porosité

6.10.1. Mesure de la porosité dans l'eau

La mesure de porosité est réalisée selon les étapes suivantes (ENPC, 2007). L'échantillon est :

- mis sous vide (-45 kPa) pendant 12 h avec un lit d'eau,
- mis sous eau pendant 48 h sous vide,
- pesé dans l'eau (2x) et dans l'air (2x),
- mis à l'étuve à 105°C,
- retiré de l'étuve pour être à nouveau peser.

Elle permet de déterminer :

$$\omega = \frac{m(\text{air})_0 - m(\text{air})_f}{m(\text{air})_0 - m(\text{eau})_0} \times 100 \quad \text{Équation 1}$$

$$\theta_{105^\circ\text{C}} = \frac{m(\text{air})_0 - m(\text{air})_f}{m(\text{air})_0} \times 100 \quad \text{Équation 2}$$

$$\rho_{\text{saturé}} = \frac{m(\text{air})_0}{m(\text{air})_0 - m(\text{eau})_0} \quad \text{Équation 3}$$

$$\rho_{\text{sec}} = \frac{m(\text{air})_f}{m(\text{air})_0 - m(\text{eau})_0} \quad \text{Équation 4}$$

$$\rho_{\text{grain}} = \frac{\rho_s}{1 - \omega_t} \quad \text{Équation 5}$$

avec :

ω : porosité du matériau (%);

$\theta_{105^\circ\text{C}}$: teneur en eau ou la perte en eau à 105°C (%);

$\rho_{\text{saturé}}$: masse volumique de l'échantillon saturé soit après 48h immergé dans de l'eau et sous vide (g cm^3);

ρ_{sec} : masse volumique de l'échantillon sec, soit après séchage à 105°C (g cm^3);

ρ_{grain} : masse volumique de grains (g cm^3);

$m(\text{air})_0$: masse de l'échantillon, mesurée dans l'air, avant séchage (g) ;

$m(\text{air})_f$: masse de l'échantillon, mesurée dans l'air, après séchage à 105°C (g) ;

$m(\text{eau})_0$: masse de l'échantillon, mesurée dans l'eau, avant séchage (g).

6.10.2. Mesure de la porosité au mercure

La porosimétrie au mercure permet d'obtenir les caractéristiques de la porosité des matériaux solides comme la porosité, la distribution de la taille des pores et la densité. Le principe consiste à injecter sous pression un liquide non mouillant, le mercure (Hg), dans le réseau poreux de l'échantillon sous vide. Le mercure pénètre dans des pores de diamètre d'entrée d'autant plus petits que la pression exercée est élevée, obéissant à l'Équation 6 de Washburn et Jurin :

$$pr = -2\gamma\cos\theta \quad \text{Équation 6}$$

γ : tension superficielle du liquide (en N m^{-1}), ici $0,436 \text{ N m}^{-1}$ à 20°C

θ : angle de mouillage du liquide avec le matériau (en °), ici 130°

Des petits morceaux de matériaux cimentaires (quelques cm^3) sont tout d'abord lyophilisés, entre -45°C et -36°C sur une journée sous vide, pour retirer l'eau libre des pores. Ils sont ensuite introduits dans des pénétromètres de 6,5 cm^3 environ. Le porosimètre de type WIN 95 (Micromeritics) fonctionne dans une gamme de pression variant de 0,03 à 413 MPa, ce qui permet la description de pores dont les diamètres équivalents sont compris entre 342 μm et 3,02 nm.

On peut ainsi déterminer la distribution du volume poreux en fonction du diamètre des pores, mais aussi calculer la porosité totale (\emptyset), la masse volumique apparente (ρ_{app}) et absolue (ρ_{abs}) selon les Équation 7, Équation 8 et Équation 9:

$$\omega_{\text{Hg}} = \frac{V_{\text{poro}}}{V_{\text{penetro}} - V_{\text{Hg}}} \times 100 \quad \text{Équation 7}$$

$$\rho_{\text{app}} = \frac{m_{\text{lyoph}}}{V_{\text{penetro}} - V_{\text{Hg}}} \quad \text{Équation 8}$$

$$\rho_{\text{abs}} = \frac{m_{\text{lyoph}}}{(V_{\text{ech}} - V_{\text{pores}})} \quad \text{Équation 9}$$

avec :

ρ_{app} : la masse volumique apparente (en g cm⁻³) soit la masse du système sur le volume apparent comprenant la porosité

m_{lyoph} : masse de l'échantillon après lyophilisation (en g)

V_{penetro} : volume total du pénétromètre (en cm³)

V_{Hg} : volume de mercure introduit dans le pénétromètre (en cm³)

ρ_{abs} : la masse volumique absolue (en g cm⁻³) soit la masse du système sur le volume solide exempt de porosité

V_{pores} : Volume des pores (en cm³) mesuré via une mesure de capacité électrique : chaque pénétromètre a une constante qui permet de convertir la capacité électrique en volume intrus de pores.

ω_{Hg} : Porosité mercure (en %)

6.11. μ -Tomographie à rayons X (TomoX)

Les matériaux cimentaires sont caractérisés au DES/ISAS/DPC/SECR/LECBA (CEA-Paris Saclay) par μ -tomographie à rayons X sur un appareil du type Phoenix V tome Wm (Général Electric) muni d'un tube XS 240 D3LRF 330018 et du logiciel VGstudio. Son principe repose sur l'analyse de l'atténuation d'un faisceau de rayons X par l'échantillon étudié. Les analyses sont obtenues à une taille de voxel de 0,0284 mm, une tension de 200 kV et une intensité 200 μ A. Cette technique permet d'observer la présence de bulles, de fissures, un aspect hétérogène au cœur des matériaux étudiés de l'ordre de 0,1 mm (Figure 5). Plus la nuance de gris est intense, plus la densité est faible (noir = vide et blanc = dense)

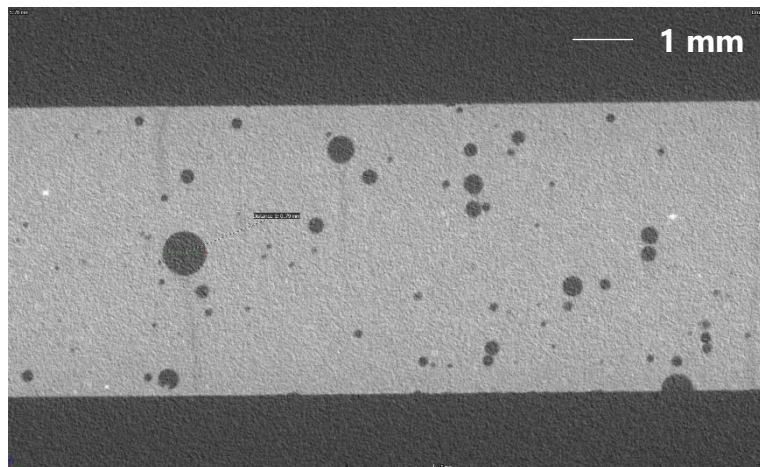


Figure 5. Image en niveaux de gris obtenue par TomoX d'une section d'éprouvette de coulis FC1-SK.

6.12. Diffraction de Rayons X (DRX)

Des échantillons de poudre de matériaux cimentaires adjuvants sont analysés par Diffraction de Rayons X (DRX). Cette technique permet la caractérisation cristallographique de minéraux ou de composés organiques. Les acquisitions sont réalisées sur un diffractomètre à rayons X INEL XRG 3000 qui comprend un générateur X, un goniomètre, un système de fentes, un détecteur courbe CPS120. Le principe repose sur la production de rayons X par une anode. Ici, la radiation utilisée est une radiation $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). Lorsque le rayonnement monochromatique percute un matériau polycristallin, des lignes de diffraction sont émises depuis l'échantillon suivant des cônes de Debye. Ces cônes ont un angle d'ouverture de 4θ . L'intersection de ces cônes de Debye, sur le plan de diffraction, donne le diffractogramme (2θ). L'étude de la position des pics conduit à identifier les phases. Le logiciel utilisé pour le dépouillement des diffractogrammes est « Match! Version 3 » (Crystal Impact). Les phases de références sont tabulées dans une base de données sans licence (COD- Crystallography Open Database, www.crystallography.net).

6.13. Comptage gamma

Les comptages gamma sont réalisés sur un appareil de type Wizard2 2480 automatic gamma counter (Perkin Elmer). Il permet la mesure des émetteurs gamma. Le principe repose sur la détection des photons produits lors de l'interaction des rayons gamma de l'échantillon avec le détecteur à scintillation NaI(Tl) entourant l'échantillon. Le système est doté d'un analyseur multicanal linéaire composé de 2048 canaux. La plage d'énergie est d'environ 15 à 2000 keV.

Les échantillons contenant de ^{152}Eu sont comptés entre 30 min et 4 h avec une fenêtre de comptage élargie (15-2000 keV) ou ciblée autour du pic gamma caractéristique de ^{152}Eu (25-355 keV) dont l'efficacité de comptage de ^{152}Eu est de 90,7 et 57,2% respectivement. L'efficacité du comptage dépend aussi du volume de l'échantillon ; dans un flacon de comptage de 20 mL, l'efficacité de comptage varie de moins de 2% entre 10 et 15 mL de solution de ^{152}Eu . La valeur obtenue, en coup par minute (cpm) est soustraite manuellement du bruit de fond (analyse d'un flacon vide). L'incertitude est donnée à 2 sigma.

6.14. Comptage par scintillation liquide bêta

Les comptages par scintillation liquide bêta sont réalisés sur un appareil de type Tri-Carb 2910 TR (Perkin Elmer). Il permet la détection de faibles activités en émetteurs alpha, bêta ou gamma. Le principe repose sur la détection du rayonnement lumineux émis par l'interaction entre la molécule du liquide scintillant et l'émetteur étudié. Le système est muni d'un détecteur à tube photomultiplicateur. La plage d'énergie est de 0 à 2000 keV.

Les échantillons contenant du tritium, un émetteur bêta pur, sont comptés pendant 1h maximum selon une méthode ciblée (0-18,6 keV). Le volume introduit dans les flacons de comptage est constant (4 mL). L'échantillon est mélangé à 16mL de liquide scintillant, ici de Ultima Gold (Perkin Elmer). Le volume d'échantillon est de 1mL (+3ml H₂O) ou 100 µL (+ 3,9 ml H₂O), dans le cas de faibles ou fortes activités, respectivement. L'efficacité de comptage du ^3H , déterminée automatiquement par le logiciel de traitement à partir de la Figure 6,

est de 42,5% pour un rapport TSIE* de 475. La valeur donnée, en cpm, est soustraite automatiquement du bruit de fond (analyse d'un flacon contenant 16 mL Ultima Gold et 4 mL H₂O). La valeur, en Bq, est obtenue en divisant la valeur donnée en cpm par l'efficacité et par 60. L'incertitude de la valeur en cpm est donnée à 2 sigma et l'incertitude sur la courbe d'efficacité calculée à 0,5% est négligée.

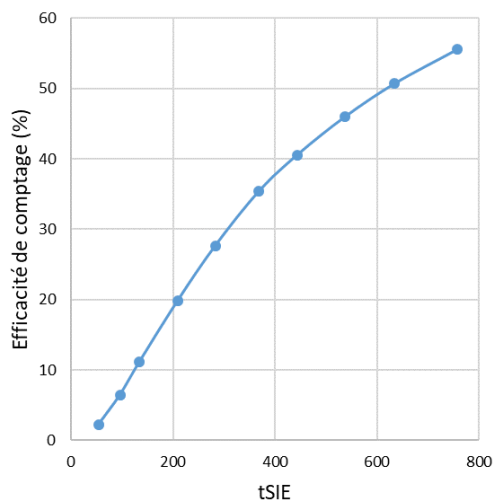


Figure 6. Courbe d'efficacité en fonction du TSIE.

* **tSIE** : Transformed Spectral Index of the External standard ; paramètre de quenching mesuré par l'appareil

6.15. Spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle (SLRT)

6.15.1. Propriété de fluorescence de Eu(III)

De manière générale les complexes (Am/Eu) peuvent être détectés et quantifiés par spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle (SLRT). Am(III) possède un temps de vie de fluorescence très court (de l'ordre de la nanoseconde) nécessitant un laser dont la durée de pulse est de quelque femtoseconde et les propriétés radioactives de Am nécessitent l'utilisation d'un spectrofluorimètre nucléarisé pour en caractériser la spéciation. Contrairement à Am, Eu stable est manipulable en laboratoire conventionnel de chimie, c'est à dire en zone sans radioactivité ajoutée (ZSRA) et/ou zone non contaminante (ZNC), généralement appelé « laboratoire froid ». C'est pourquoi son étude est beaucoup plus fréquemment reportée dans la littérature. De plus, le temps de vie de fluorescence de l'état excité le plus bas en énergie de (III) est de l'ordre de la centaine de microsecondes, permettant une détection aisée. Le choix de travailler avec Eu a été privilégié en première intention dans la thèse. Ainsi, seuls les travaux se basant sur l'utilisation de la SLRT pour la caractérisation des complexes de Eu(III) en solution ont été sélectionnés pour cette revue bibliographique.

Eu(III) possède des propriétés de luminescence* bien connues (Carnall *et al.*, 1968). La Figure 7 représente le diagramme énergétique de Eu(III) calculé à partir de (Carnall *et al.*, 1968) permettant d'identifier les transitions observées. Les longueurs d'onde de ce diagramme sont données en nm.

Comme le montre la Figure 7, la bande d'excitation la plus favorable est la transition $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$ ($\bar{\nu} = 25\,400\text{ cm}^{-1}$ ou $\lambda = 393,7\text{ nm}$ représentée par la flèche violette de la Figure 7).

* La **luminescence** est l'émission spontanée de photons par un atome à l'état excité afin de retourner à son état fondamental

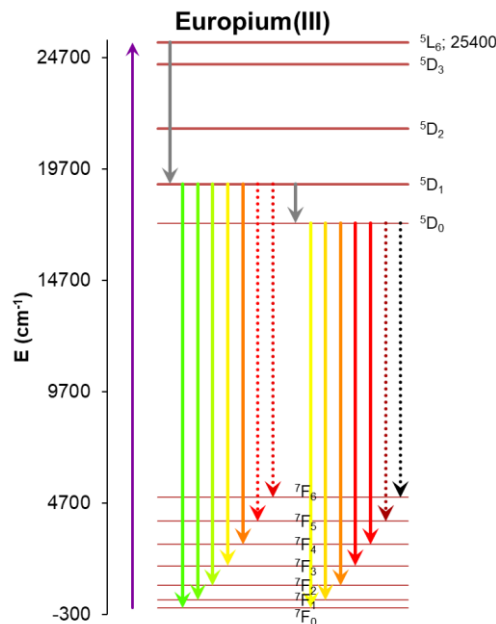


Figure 7. Diagramme énergétique de Eu(III) et les transitions observées (longueurs d'onde en nm) calculé à partir de (Carnall et al., 1968).

6.15.2. Principe de la SLRT

La SLRT est fondée sur l'excitation pulsée d'un élément fluorescent par une source laser (Binnemans, 2015; Mauchien, 1985). Après excitation par un faisceau laser et réarrangement interne, Eu^{3+} se désexcite en émettant deux groupes de bandes d'émissions ; la première de temps de vie $\tau \approx 2 \mu\text{s}$, issue du niveau ${}^5\text{D}_1$ ($\bar{\nu} = 19\,028 \text{ cm}^{-1}$) vers le niveau fondamental dégénéré ${}^7\text{F}_j$ (ces bandes sont en pratique très peu utilisées) ; un second groupe vient de la décharge ($\tau \approx 2 \mu\text{s}$) du niveau ${}^5\text{D}_1$ vers le niveau ${}^5\text{D}_0$ ($\bar{\nu} = 17\,217 \text{ cm}^{-1}$) vers le niveau fondamental ${}^7\text{F}_j$ ($\tau = 110 \mu\text{s}$ pour Eu^{3+}). La fluorescence est rouge-orangée et les raies les plus intenses correspondent aux transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ($\bar{\nu} = 16\,917 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 591 \text{ nm}$), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ($\bar{\nu} = 16\,257 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 615 \text{ nm}$) et ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ ($\bar{\nu} = 14\,412 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 694 \text{ nm}$) (cf. Figure 7). Les autres transitions sont plus faibles. La transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ ($\bar{\nu} = 17\,277 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 578,8 \text{ nm}$) qui n'est pas apparente pour Eu^{3+} , car interdite par les règles de sélection pour des raisons de symétrie, voit son interdiction partiellement levée par la complexation. La transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ est très faible ; les deux dernières transitions, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ et ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ dans l'infrarouge, sont très peu visibles.

En pratique, les transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ et ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ sont les plus utilisées : la ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ pour mettre en évidence des changements de symétrie lors de la complexation (Choppin & Wang, 1997) ; la ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ est, sauf exception, assez peu sensible aux changements de symétrie dus à la complexation ; l'intensité de la ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ est hypersensible à l'environnement de Eu(III). Le rapport d'intensité entre les transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ et ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (I_{7F_2}/I_{7F_1}) est couramment utilisé pour tracer des courbes de complexométrie (Dobbs *et al.*, 1989; Fromentin *et al.*, 2020; Fromentin & Reiller, 2018; Reiller *et al.*, 2017).

Pour Eu(III) à 10^{-5} mol kg_{eau}⁻¹ en solution aqueuse à pH 5 et 0,5 mol kg_{eau}⁻¹ NaClO₄ en l'absence de ligand, (Fromentin, 2017; Fromentin *et al.*, 2020) a pu mesurer les 5 bandes caractéristiques (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$; ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ et ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$) et obtenir un spectre d'émission caractéristique de Eu(III) libre (série « Eu libre », en bleu dans la). La fluorescence émise par Eu(III) est influencée par son environnement. En étudiant cette fluorescence, les auteurs parviennent à déduire des informations sur la sphère de coordination de Eu(III). Comme le montre la Figure 8, la forme et l'intensité des pics de luminescence, plus exactement les transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ et ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, diffèrent selon l'absence ou la présence de ligand.

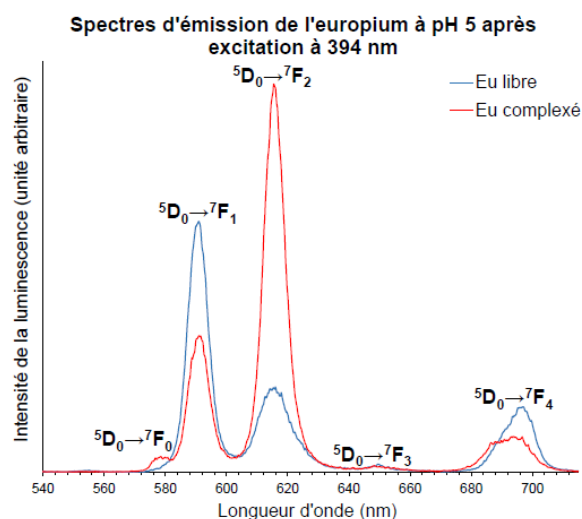


Figure 8. Exemples de spectres d'émission de Eu(III) à 10^{-5} mol kg_{eau}⁻¹ en solution aqueuse à pH 5 et 0,5 mol kg_{eau}⁻¹ NaClO₄ en l'absence de ligand (Eu libre, en bleu) et en présence d'acide adipique à 0,1 mol kg_{eau}⁻¹ (Eu complexé, en rouge) (Fromentin, 2017).

De façon générale, l'intensité lumineuse émise lors de la désexcitation d'un élément après l'impulsion laser varie en fonction de la longueur d'onde (en nm) ou du nombre d'onde (en cm^{-1}) et du temps (en μs). L'impulsion du laser étant brève (quelques nanosecondes), la notion de résolution en temps est utilisée. Comme montré en Figure 9, cela permet de séparer dans le temps la fluorescence de l'ion étudié des fluorescences parasites dues à d'autres molécules fluorescentes possédant des temps de vie courts (Berthoud *et al.*, 1989; Bunzli & Piguet, 2005). À condition d'attendre un délai suffisant pour commencer l'acquisition de la fluorescence, la décroissance de l'ion peut être étudiée et son temps de vie calculé.

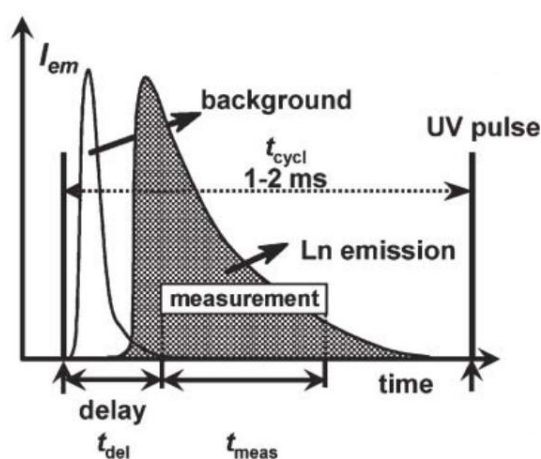


Figure 9. Principe de la résolution temporelle (Bunzli & Piguet, 2005).

Pour Eu(III) non complexé et à pH acide, les temps de vie mesurés sont de l'ordre de $110 \mu\text{s}$ (Kimura & Choppin, 1994). A pH basique, Eu(III) sous forme de $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{aq})$, ne présente pas de signal observable (Fromentin *et al.*, 2020)

6.15.3. Protocole de la SLRT

La poudre $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, REacton, 99,99%, 11297) a été utilisée comme précurseur pour atteindre $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Eu(III) dans les solutions analysées. Cette concentration a été considérée comme inférieure à la limite de solubilité de Eu dans ces milieux - voir la détermination opérationnelle précédente (Fromentin *et al.*, 2020; Reiller *et al.*, 2017). L'échantillon a été introduit dans une cellule en quartz (Hellma QS 111 10-40). La solution a été soumise à une

excitation par un laser Nd:YAG à triple impulsion (355 nm, 10 Hz) (Surelite, Continuum). La fréquence triplée a été ajustée à l'aide d'un oscillateur paramétrique optique (OPO) (Horizon, Continuum), qui permet d'ajuster la longueur d'onde d'excitation à 393,8 nm dans la transition ${}^5L_6 \leftarrow {}^7F_0$ pour Eu(III) (Carnall *et al.*, 1968). L'énergie laser incidente (3-4 mJ) a été contrôlée par un joulemètre (RJP-734, Laser Probe Inc.) placé après le porte-échantillon. La luminescence a été collectée à 90° par rapport au faisceau incident. Eu(III) est désexcité en émettant deux groupes de bandes d'émission ; la plus utilisée provient du transfert d'énergie de 5D_1 vers le niveau 5D_0 et de la désexcitation vers la variété d'état fondamental 7F_j (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$, $j = 0$ à 6, τ environ 110 μs pour Eu^{3+}) (Binnemans, 2015; Horrocks & Sudnick, 1979). Les raies les plus intenses correspondent aux transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ($\lambda = 591$ nm), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ($\lambda = 615$ nm) et ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ ($\lambda = 694$ nm). Le rapport d'intensité entre les transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ et ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (${}^7F_2/{}^7F_1$) est couramment utilisé pour tracer des courbes complexométriques (Dobbs *et al.*, 1989; Fromentin *et al.*, 2020; Fromentin & Reiller, 2018; Reiller *et al.*, 2017). Le spectromètre (Acton) convertit le signal lumineux en un signal électrique. Il est composé d'un réseau (le 300 traits mm^{-1} a été choisi) et d'un capteur CCD (Andor) refroidi par effet Peltier à -10°C et synchronisé avec les impulsions laser de pompe (Délai $D = 10$ μs , et largeur de grille W typiquement 300 μs). Le signal est acquis entre 503 et 715 nm (nombre d'accumulation entre 500 et 2000).

7. Modes opératoires

7.1. Protocoles de malaxage

Les gâchées sont réalisées au DPC/SECR/LECBA (CEA-Paris Saclay) dans un malaxeur Perrier Controlab Mixmatic (pour les gâchées inférieures à 2 L) ou dans un malaxeur Controlab (pour les gâchées supérieures à 2 L). Les protocoles de malaxage des mortiers et des coulis sont décrits respectivement dans le Tableau 4. Ils sont basés sur la norme NF EN 196-3A1 de janvier 2009 concernant la préparation des mortiers.

Tableau 4. Protocoles de malaxage pour les gâchées de mortier/coulis

Étape	Vitesse (tr min ⁻¹)	Temps (s)		
		Mortier		Coulis
		< 2 L	> 2 L	< 2 L
Ajout des charges sèches (ciment + sable/filler)	-	T0		
Malaxage	125	60	60	60
Ajout de l'eau et du SP	125	< 60	< 60	< 60
Malaxage	125	60	120	60
Mélange manuel en raclant les bords				
Malaxage	125	60	60	60
Malaxage	240	60	120	60
Malaxage	125	-	-	120

Les protocoles de malaxage comportent quelques différences. Les gâchées réalisées pour des grands volumes (> 2 L) contiennent 2 étapes de malaxage allongées (120 s au lieu de 60 s) pour s'assurer de l'homogénéité du mélange. Les gâchées de coulis comportent une étape finale supplémentaire de malaxage à petite vitesse (120 s à 125 tr.min⁻¹) pour évacuer les bulles formées.

7.2. Protocoles de pressage

Les différents matériaux cimentaires durcis sont introduits dans une presse hydraulique uniaxiale 2000 kN (ENERPAC) (Figure 10) afin d'extraire leur solution porale.



Figure 10. Presse hydraulique, moule pour extraire l'eau porale et échantillon dans le moule d'extraction (de gauche à droite).

Les échantillons de mortiers et de coulis sont soumis à une pression de 700 MPa afin de récupérer le maximum de solution (Figure 11). Ainsi, le protocole suivant a été appliqué : une montée par incrément de 10 MPa de 0 à 200 MPa (environ 1 min), puis une montée par incrément de 50 MPa suivi d'un palier final de 1 min de 200 à 700 MPa (environ 15min).



Figure 11. Photo d'un bloc de coulis à base de CEM I avant et après pressage ainsi que le volume d'eau porale récupéré correspondant à 10 mL pour une éprouvette de 125 cm³ initialement (de gauche à droite).

7.3. Protocoles de broyage

Le broyat de matériaux cimentaires est obtenu en trois étapes successives : i) l'éprouvette est découpée (Brillant 250, Escil) afin d'en ôter le haut et le bas du cylindre, pour s'affranchir des zones les plus hétérogènes ; ii) le matériau cimentaire est broyé à l'air manuellement dans un mortier en agate ; et iii) le broyat obtenu est tamisé à l'air afin de récupérer les fractions granulométriques de la taille désirée.

Les **broyats de mortiers** sont tamisés et les fractions granulométriques comprises entre 1 et 2 mm de diamètre sont conservées pour la mise en équilibre avec les solutions alcalines additionnées de SP. La fraction retenue permet d'obtenir une grande surface d'échange ($\varnothing < 2$ mm) tout en écartant les particules fines en suspension inadaptées lors de certaines analyses ($\varnothing < 1$ mm). Les **broyats de coulis** sont également tamisés pour les essais de rétention. Dans ce cas, tout un échantillon est broyé jusqu'à l'obtention d'une unique fraction granulométrique inférieure à 100 μm de diamètre, pour éviter la discrimination des phases et optimiser la surface d'échange.

8. Formulations testées

8.1. Formulation des mortiers à base de CEM I

Huit formulations de mortier ont été testées en faisant varier les rapports massiques eau/ciment (E/C), sable/ciment (S/C) et le SP. Les rapports et pourcentages initiaux ont été définis pour être proches d'un matériau représentatif des matrices de confinement des déchets, tout en ayant une quantité d'eau suffisante pour envisager la récupération d'eau porale et de SP pour étudier sa dégradation.

Pour chaque formulation testée, les critères suivants sont évalués (Figure 12 et Tableau 5) :

- La masse volumique du matériau non durci, qui consiste à placer dans un volume connu, une éprouvette graduée en verre, une quantité pesée de matériau frais ;
- La formation de ressuage à 24 h sur mortier coulé dans une éprouvette en verre ;
- L'affaissement par la méthode du cône d'Abrams ;
- Le granuloplacement et la détermination de la quantité de bulles sur mortier découpé et poli après un mois de cure, réalisé soit à l'œil nu soit par μ -tomographie X.



Figure 12. Photographies de mortier - De gauche à droite, le mortier non durci coulé dans une éprouvette en verre, résultat du test d'affaissement par la méthode du cône d'Abrams et section polie de l'échantillon après découpe après 28 jours de cure.

Tableau 5. Formulation de mortier en CEM I et les paramètres observés correspondant à chaque formulation.

	NOM	F1	F2	F8	F9	F4	F5	F6	F7
Formulation	E/C	0,40	0,30	0,30	0,25	0,30	0,25	0,40	0,30
	S/C	2,52	2,00	2,50	2,00	2,00	2,00	2,50	2,50
	MG/C (%)	1,00	1,00	1,00	1,01	-	-	-	-
	SK/C (%)	-	-	-	-	2,00	2,00	2,00	2,00
Paramètres de sélection	M. vol. (g/cm ³)	2,04	2,12	2,03	2,16	2,11	2,23	2,04	2,11
	Mousse	+++	+	+++	+	+	-	+++	+
	Ressuage à 24h	-	-	-	-	-	-	-	-
	Affaissement (cm)	8,5	7,5	1,0	2,4	9,0	0,4	10,1	0,7
	Granuloplacement	+	+	+	+	-	-	-	-
	Présence de bulles	+	++	+++	+++	++	+++	+	+++
	choix	OUI	NON	NON	NON	NON	NON	OUI	NON

(-) Non ; (+) faible ; (++) oui ; (+++) beaucoup

Le choix de deux formulations (une par SP) est fait sur la base d'un compromis entre les différents paramètres observés et la cible à atteindre. L'homogénéité (faible granuloplacement) du matériau pour la reproductivité des gâchées, mais également l'absence de bulles, rédhibitoires pour les essais de diffusion, est privilégiée. Enfin, deux formulations avec les mêmes rapports E/C et S/C sont choisies afin de pouvoir comparer plus facilement les deux études réalisées en parallèle sur le MG et le SK. Sachant que le granuloplacement varie peu en fonction des formulations testées, les mortiers F1 et F6 présentant peu de bulles et ayant les mêmes rapports E/C et S/C correspondent à l'optimum recherché. Les mortiers F1 et F6 en CEM I, avec MG et SK,

respectivement, ont été sélectionnés en première intention pour la suite des caractérisations.

8.2. Formulations des coulis à base de CEM I

Sept formulations de coulis ont été réalisées en faisant varier le rapports F/C et le pourcentage de SP.

Tableau 6. Formulation des coulis en CEM I et paramètres observés correspondant à chaque formulation

	NOM	F10	F11	F12	F13	F14	F15	F16
Formulation	E/C	1,50	1,50	1,5	1,50	1,50	1,50	1,50
	E/F	0,50	0,47	0,43	0,47	0,50	0,43	0,50
	F/C	2,00	2,20	2,50	2,20	2,00	2,52	2,00
	MG/C (%)	1,99	1,99	1,99	1,50	-	-	-
	SK/C (%)	-	-	-	-	3,99	4,02	3,00
Paramètres de sélection	M. vol. (g/cm3)	1,70	1,70	1,67	1,67	1,74	-	1,74
	Mousse	+	+	+	+	+	+	+
	Ressuage à 24h	-	-	-	-	-	-	-
	Affaissement (cm)	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
	Granulo-placement	-	-	-	-	-	-	-
	Présence de bulles	-/+	n.o.	n.o.	n.o.	-/+	n.o.	n.o.
Choix	OUI	NON	NON	NON	OUI	NON	NON	

(n.o.) non observé ; (-) Non ; (+) faible ; (++) oui ; (+++) beaucoup

Les échantillons ont alors répondu favorablement aux critères de sélection concernant la présence de mousse, de ressuage à 24 h, d'hétérogénéité du matériau ou de bulles. La seule différence observée lors de ces différentes gâchées est la consistance du matériau. En effet, l'ouvrabilité des formulations F15 (augmentation de la quantité de

filler) et F16 (diminution du pourcentage de SP) devient difficile. Les formulations F10 et F14 en CEM I, respectivement pour MG et SK ont été sélectionnées pour la suite des caractérisations. Elles possèdent les mêmes rapports E/C, E/F et S/C avec un pourcentage important de SP. Pour chacune des formulations F10 et F14, qui seront appelées FC1-MG et FC1-SK respectivement dans le reste du document, dix gâchées comparables de 1 litre ont été réalisées en novembre 2019, puis coulées dans 20 éprouvettes en verre de 500 mL (48 mm de diamètre, 300 mm de haut). Elles ont ensuite été stockées dans des enceintes étanches régulées passivement à 95% humidité relative avec une solution saturée de K_2SO_4 . Les éprouvettes ont été alors conditionnées pour les irradiations après 1 mois de cure à RH = 95%.

9. Protocoles de remplissage des flacons à irradier par les solutions alcalines additionnées de SP

L'ensemble des solutions sont introduites dans des flacons Duran de 250 mL. Ces flacons sont préalablement lavés trois fois à l'eau Milli-Q (18,2 M Ω cm, Millipore) puis étuvés à 160°C pendant 48 h. Trois types de flacon sont utilisés : simple (avec bouchon pour les échantillons non irradiés) ou à sceller avec ou sans système d'analyse de gaz de radiolyse comme illustré par la Figure 13.



Figure 13. Flacon en verre Duran de 250 mL : simple, à sceller sans et avec système pour l'analyse des gaz de radiolyse (de gauche à droite).

Toute la préparation est réalisée en boîte à gants (BàG) sous atmosphère inerte (Ar) (Figure 14, à gauche) pour éviter la carbonatation de la solution alcaline et pour imposer des conditions anoxiques pour les irradiations. Les solutions alcalines (sans SP) sont préalablement désaérées 30 min par bullage sous flux d'Ar. En BàG, la teneur en oxygène est inférieure à 0,5%. Les flacons remplis sont ensuite scellés au chalumeau, sous Ar et à la pression atmosphérique (Figure 14, à droite).

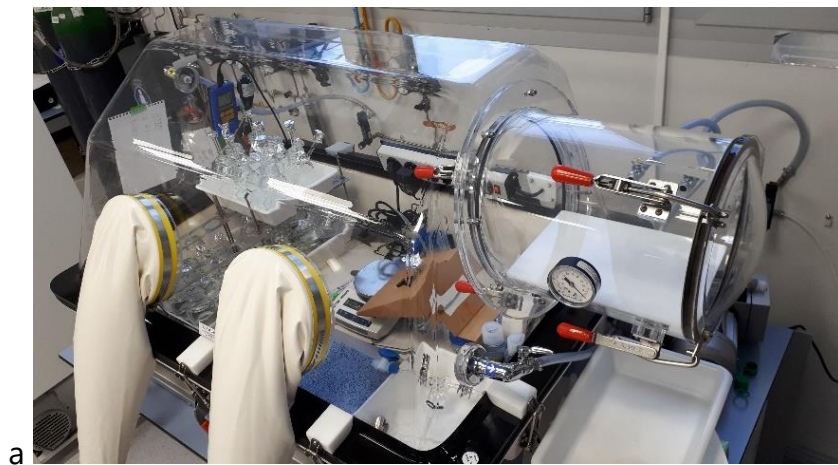


Figure 14. Boîte à gants sous atmosphère inerte (Ar) pour le remplissage des flacons à irradier (a) et rampe de scellement (b).

10. Composition des phases gazeuses

10.1. Composition gazeuse des flacons avec les solutions alcalines après irradiation (CEM I)

Tableau 7. Composition de la phase gazeuse des flacons contenant les solutions alcalines non additionnées, additionnées de MG et de SK après irradiation.

Échantillon	Pression (mbar)		Pourcentage volumique							
	Initiale	Finale	H ₂	CH ₄	H ₂ O	N ₂	CO	O ₂	Ar	CO ₂
Solution alcaline - BLC - 100kGy	800	790	0,89	0,02	0,72	1,00	0	0,01	97,36	0,00
	794	791	0,67	0,02	0,62	0,48	0,00	0,01	98,21	0,00
	795	791	0,60	0,00	0,41	0,85	0,00	0,01	98,14	0,00
	792	784	0,71	0,01	0,54	1,10	0,00	0,01	97,63	0,00
Solution alcaline -MG - 25kGy	837	782	7,03	0,02	0,25	0,60	0,00	0,00	92,10	0,01
	843	787	6,98	0,03	0,36	0,60	0,04	0,01	91,99	0,01
Solution alcaline -MG - 50kGy	898	782	12,93	0,06	0,43	0,68	0,00	0,01	85,89	0,01
	910	788	12,99	0,06	0,59	0,89	0,06	0,01	85,39	0,01
Solution alcaline -MG - 100kGy	1014	782	22,61	0,13	0,50	0,65	0,10	0,01	76,00	0,01
	1010	781	22,38	0,13	0,50	0,64	0,11	0,01	76,23	0,01
Solution alcaline -MG - 250kGy	788	1332	39,83	0,33	0,06	1,25	0,23	0,00	58,28	0,01
	781	1331	40,25	0,33	0,07	1,26	0,24	0,00	57,83	0,01
Solution alcaline - SK - 25kGy	834	791	5,28	0,01	0,18	1,02	0,00	0,00	93,51	0,00
	829	784	5,30	0,01	0,43	0,99	0,00	0,00	93,26	0,00
Solution alcaline - SK - 50kGy	867	781	9,99	0,01	0,17	1,02	0,00	0,00	88,80	0,00
Solution alcaline -SK - 100kGy	958	789	17,64	0,02	0,33	0,78	0,00	0,00	81,23	0,00
	956	781	17,93	0,01	0,55	0,94	0,05	0,01	80,50	0,00
Solution alcaline - SK - 250kGy	780	1178	33,27	0,01	0,08	1,34	0,03	0,00	65,27	0,00
	780	1177	33,19	0,01	0,09	1,41	0,00	0,00	65,29	0,00

10.2. Composition gazeuse des conteneurs avec les blocs et disques de coulis CEM I après irradiation

Tableau 8. Composition de la phase gazeuse des conteneurs contenant les blocs et les disques de coulis CEM I préparés avec addition de MG - Mesures réalisées après irradiation.

Formulation	Forme	Pression (mbar)		Pourcentage volumique							
		initiale	finale	H ₂	CH ₄	H ₂ O	N ₂	CO	O ₂	Ar	CO ₂
FC1- MG - 50kGy	Disque	988	1024	4,22	0,03	0,36	1,73	0,05	0,02	93,58	0,00
	Bloc	988	1162	10,97	0,10	0,49	5,82	0,14	0,01	82,47	0,00
		988	1263	11,28	0,08	0,24	12,37	0,15	0,01	75,87	0,00
		988	1212	12,10	0,10	0,45	8,08	0,16	0,01	79,10	0,00
FC1- MG - 100kGy	Disque	988	1072	8,33	0,08	0,76	1,37	0,09	0,01	89,36	0,00
	Bloc	988	1303	17,93	0,15	0,83	7,37	0,18	0,01	73,53	0,00
		988	1293	18,20	0,15	0,98	6,42	0,16	0,01	74,09	0,00
		-	-	10,00	0,17	0,28	78,31	0,47	4,16	6,60	0,01
FC1- MG - 250kGy	Disque	988	1232	19,66	0,17	0,89	1,33	0,15	0,01	77,78	0,00
	Bloc	988	1814	41,15	0,35	0,76	4,61	0,29	0,01	52,82	0,00
		988	1817	40,93	0,35	0,71	4,98	0,28	0,01	52,74	0,00
		988	1743	38,93	0,33	0,86	4,61	0,27	0,01	54,99	0,00

Tableau 9. Composition de la phase gazeuse des conteneurs contenant les blocs et les disques de coulis CEM I préparés avec addition de de SK
- Mesures réalisées après irradiation.

Formulation	Forme	Pression (mbar)		Pourcentage volumique							
		initiale	finale	H ₂	CH ₄	H ₂ O	N ₂	CO	O ₂	Ar	CO ₂
FC1- SK - 50kGy	Disque	988	1022	3,26	0,01	0,84	2,07	0,00	0,01	93,81	0,00
	Bloc	988	1124	8,36	0,03	1,21	5,06	0,04	0,01	85,29	0,00
		988	1122	7,95	0,03	0,55	5,96	0,05	0,01	85,44	0,00
FC1- SK - 100kGy	Disque	988	1115	7,38	0,02	1,38	5,19	0,03	0,01	85,98	0,00
	Bloc	988	1251	14,99	0,04	0,91	7,36	0,05	0,01	76,62	0,00
		-	-	1,83	0,01	0,74	81,53	0,05	13,85	1,98	0,01
		988	1191	13,08	0,04	0,68	5,66	0,00	0,06	80,48	0,00
Fc1- SK-250kGy	Disque	-	-	8,07	0,01	0,48	38,57	0,04	1,44	51,39	0,00
	Bloc	988	1454	29,71	0,06	0,99	3,29	0,04	0,02	65,90	0,00
		988	1463	30,14	0,06	0,59	3,66	0,05	0,00	65,50	0,00
		1468	988	29,11	0,05	1,16	4,33	0,03	0,02	65,30	0,00

10.3. Composition gazeuse des conteneurs avec les blocs et disques de coulis CEM III/C et CEM V/A après irradiation à 250 kGy

Tableau 10. Composition de la phase gazeuse des conteneurs contenant les blocs et les disques de coulis CEM III/C et CEM V/A avec addition de SK après irradiation.

Formulation	Forme	Pression (mbar)		Pourcentage volumique							
		initiale	finale	H ₂	CH ₄	H ₂ O	N ₂	CO	O ₂	Ar	CO ₂
FC3 – SK - 250kGy	Blocs	988	1154	33,28	0,22	1,34	6,29	0,44	0,00	58,42	0,01
		988	1169	14,64	0,02	1,03	1,24	0,05	0,00	83,02	0,00
		988	1141	15,74	0,02	0,98	1,23	0,01	0,00	82,01	0,00
		988	1178	14,31	0,02	0,81	0,75	0,05	0,00	84,05	0,00
		988	1183	14,34	0,02	0,77	3,50	0,00	0,00	81,36	0,00
		988	1181	16,73	0,02	0,68	1,58	0,00	0,00	80,98	0,00
		988	1204	15,97	0,02	0,91	1,96	0,00	0,00	81,14	0,00
	Disques	988	1049	20,18	0,03	0,19	0,00	0,00	0,00	79,60	0,00
FC5 - SK - 250kGy	Blocs	988	1640	5,89	0,01	1,97	0,76	0,00	0,02	91,34	0,00
		988	1521	34,81	0,06	0,50	6,12	0,07	0,01	58,44	0,00
		988	1520	31,47	0,05	0,68	4,76	0,00	0,01	63,02	0,00
		988	1539	30,33	0,05	1,04	5,43	0,07	0,02	63,06	0,00
		988	1555	31,19	0,05	1,27	5,13	0,04	0,02	62,29	0,00
		988	1567	31,77	0,05	1,46	5,03	0,02	0,03	61,65	0,00
		988	1401	31,94	0,05	1,10	5,67	0,04	0,02	61,19	0,00
	Disques	988	1112	26,74	0,04	1,01	3,71	0,06	0,02	68,43	0,00

Tableau 11. Composition de la phase gazeuse des conteneurs contenant les blocs et les disques de coulis CEM V/A avec addition de MG après irradiation.

Formulation	Forme	Pression (mbar)		Pourcentage volumique							
		initiale	finale	H ₂	CH ₄	H ₂ O	N ₂	CO	O ₂	Ar	CO ₂
FC5 – MG - 250kgy	Blocs	988	1555	9,95	0,03	1,77	2,07	0,00	0,02	86,16	0,00
		988	1499	32,46	0,10	1,19	4,45	0,14	0,02	61,63	0,00
		988	1459	30,62	0,10	1,57	3,61	0,13	0,03	63,94	0,00
		988	1574	29,03	0,10	1,62	3,40	0,13	0,03	65,69	0,00
		988	1544	33,54	0,10	1,43	4,00	0,01	0,03	60,88	0,00
		988	1457	33,41	0,10	0,29	4,01	0,11	0,00	62,07	0,00
		988	1658	29,47	0,09	0,90	3,61	0,13	0,01	65,79	0,00

10.4. Point de comparaison de la production de gaz en fonction du ciment utilisé

La production de gaz en fonction du ciment utilisé est comparée pour la dose de 250 kGy, commune aux formulations étudiées. Les pourcentages volumiques, les pressions initiales et finales mesurées lors de l'analyse des atmosphères gazeuses des conteneurs contenant des disques et des blocs de coulis CEM III/C et CEM V/A sont récapitulés en Annexe 10.3. Après irradiation, les atmosphères gazeuses analysées entre $0,75 < N_2 < 12\%_v$ et O₂ est totalement consommé ($< 0,03\%_v$) : les deux processus aérobie et anaérobie ont eu lieu durant l'irradiation. L'analyse des atmosphères gazeuses des conteneurs contenant des disques et des blocs de coulis CEM I ont été traités précédemment et sont récapitulés en Annexe 10.2.

Sur le Tableau 12, les quantités de H₂ produites par unité de masse de coulis après irradiation à 250 kGy sont données pour les coulis étudiés.

Tableau 12. Production de H₂ calculée à 250 kGy dans le matériau à base de CEM I, CEM III/C et CEM V/A – ND : non déterminé à cause de problèmes d'étanchéité et de fuites de H₂.

Matériaux adjuvantés de SP		Fraction massique de SP dans matériau	H ₂ (mmol kg _{coulis} ⁻¹) à 250 kGy
Formulation	Forme		
FC1-MG	Disque	1,33%	5,8 ± 0,6
	Bloc		4,5 ± 0,5
FC1-SK	Disque	2,66%	ND
	Bloc		2,6 ± 0,3
FC3-SK	Disque	2,66%	2,5 ± 0,3
	Bloc		3,8 ± 0,4
FC5-MG	Disque	1,33%	ND
	Bloc		3,6 ± 0,4
FC5-SK	Disque	2,66%	4,3 ± 0,4
	Bloc		1,6 ± 0,2

Comme pour les résultats obtenus en présence de CEM I, la formation de CH₄ est observée uniquement dans le cas d'une adjuvantation avec du MG. Sur le Tableau 13, les quantités de CH₄ produites par unité de masse de coulis à 250 kGy sont données pour les coulis à base de MG uniquement.

Tableau 13. Rendements radiolytiques de formation de CH₄ dans le matériau adjuvanté à base de CEM I et CEM V/A - ND : non déterminé.

Matériaux adjuvantés de SP		Fraction massique de SP dans matériau	CH ₄ (mmol kg _{coulis} ⁻¹) à 250 kGy
Formulation	Forme		
FC1-MG	Disque	1,33%	0,049 ± 0,005
	Bloc		0,039 ± 0,004
FC5-MG	Disque		ND
	Bloc		0,011 ± 0,001

Comme pour les résultats obtenus en présence de CEM I, le dimensionnement a entraîné des teneurs en H₂ très importantes dans les volumes gazeux (entre 10 et 35%) favorisant les phénomènes de recombinaison. Un point de comparaison est tout de même possible puisque toutes les expériences sont réalisées dans les mêmes conditions. Les quantités de H₂ produites par unité de masse de coulis à 250 kGy sont plus importantes pour les disques que les blocs.

Bouniol *et al.* (2018) montrent que, en système clos sans O₂, l'irradiation d'une pâte de ciment à base de CEM I produit moins de H₂ qu'une pâte de ciment à base de CEM III/C contenant 80% de laitier de hauts-fourneaux. Cette différence de comportement est due à la présence de soufre libéré dans la solution interstitielle lors du processus d'hydratation du mélange. Cette tendance n'est pas observable pour la production de H₂ entre les blocs de coulis à base CEM I (2,6 mmol kg_{coulis}⁻¹) et CEM III/C (1,6 mmol kg_{coulis}⁻¹) ; cela peut être dû au débit de dose (trois fois plus important dans le cadre de ce travail), aux phénomènes de recombinaison (pourcentage important de H₂ dans le volume gazeux), à l'entrée d'air observée pendant les irradiations (quantité significative de N₂ mesurée), aux phénomènes de diffusion à travers le matériau (retard de la sortie de H₂ des blocs) et/ou à la présence du SP dans la formulation (inhibition des réactions de destruction du H₂ par réaction des radicaux O^{•-} + SP).

11. Images des échantillons obtenus par μ -Tomographie X

11.1. Échantillons de coulis des cellules de diffusion traversante HTO

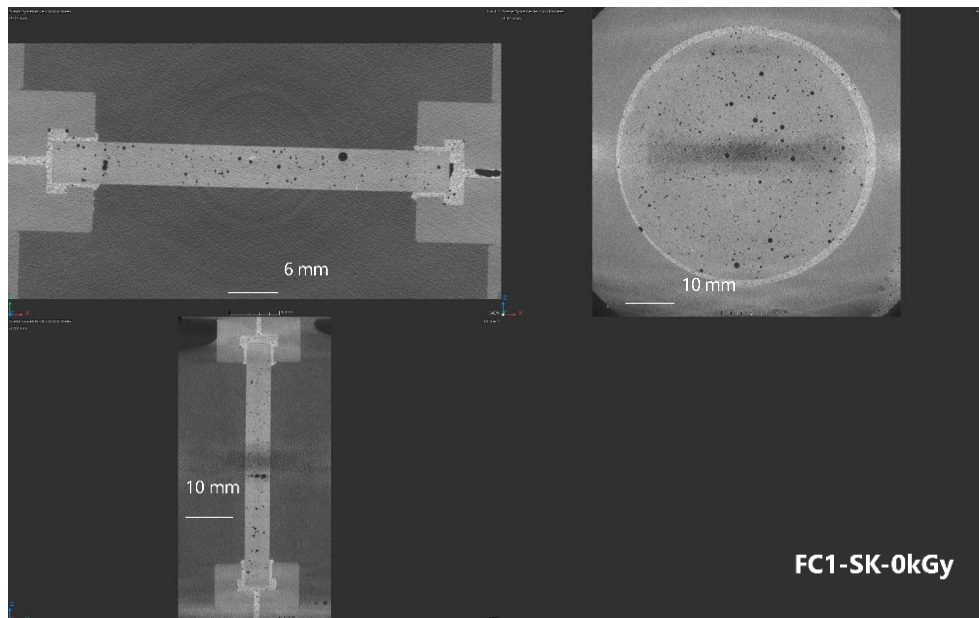


Figure 15. Images en niveau de gris obtenues par μ -tomographie X d'un disque de coulis à base de CEM I et SK non irradié (FC1-SK-0kGy) collé à la Sikadur dans un porte-échantillon dédié à l'essai de diffusion traversante.

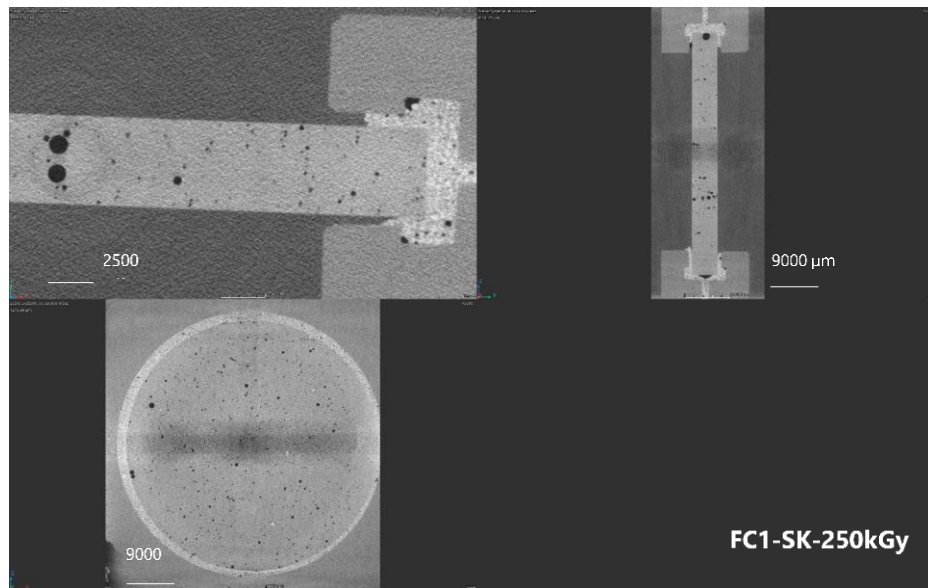


Figure 16. Images en niveau de gris obtenues par μ -tomographie X d'un disque de coulis à base de CEM I et SK irradié à 250 kGy (FC1-SK-250kGy) collé à la Sikadur dans un porte-échantillon dédié à l'essai de diffusion traversante.

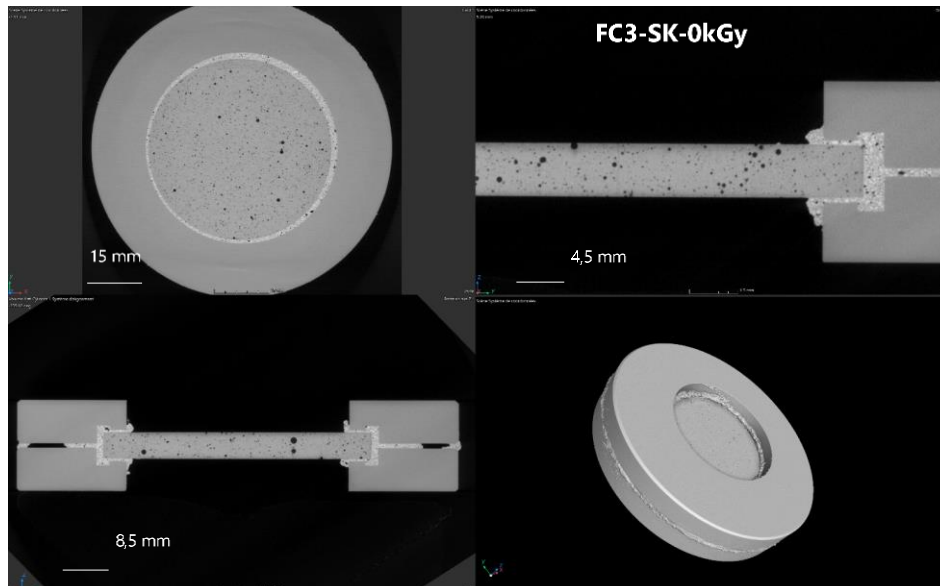


Figure 17. Images en niveau de gris obtenues par μ -tomographie X d'un disque de coulis à base de CEM III/C et SK non irradié (FC3-SK-0kGy) collé à la Sikadur dans un porte-échantillon dédié à l'essai de diffusion traversante.

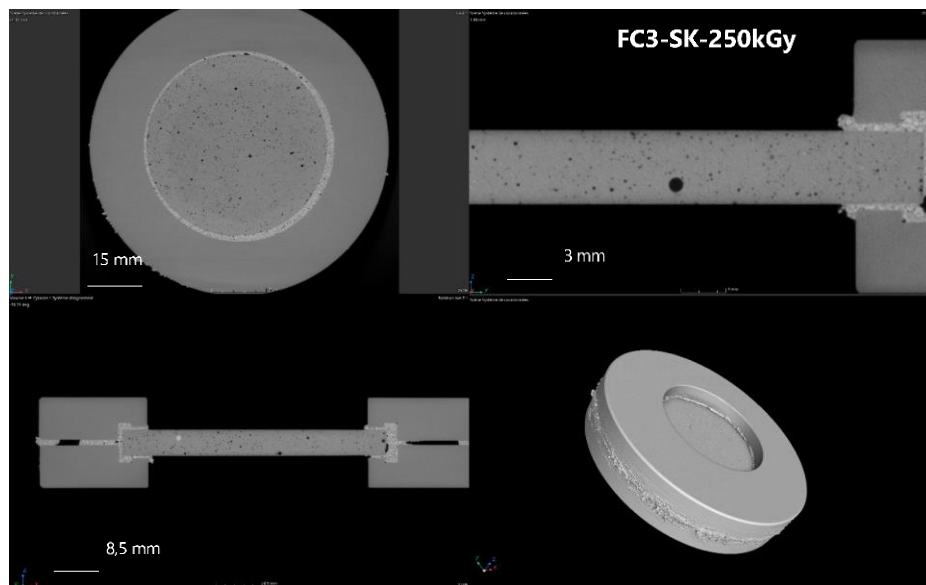


Figure 18. Images en niveau de gris obtenues par μ -tomographie X d'un disque de coulis à base de CEM III/C et SK irradié à 250 kGy (FC3-SK-250kGy) collé à la Sikadur dans un porte-échantillon dédié à l'essai de diffusion traversante.

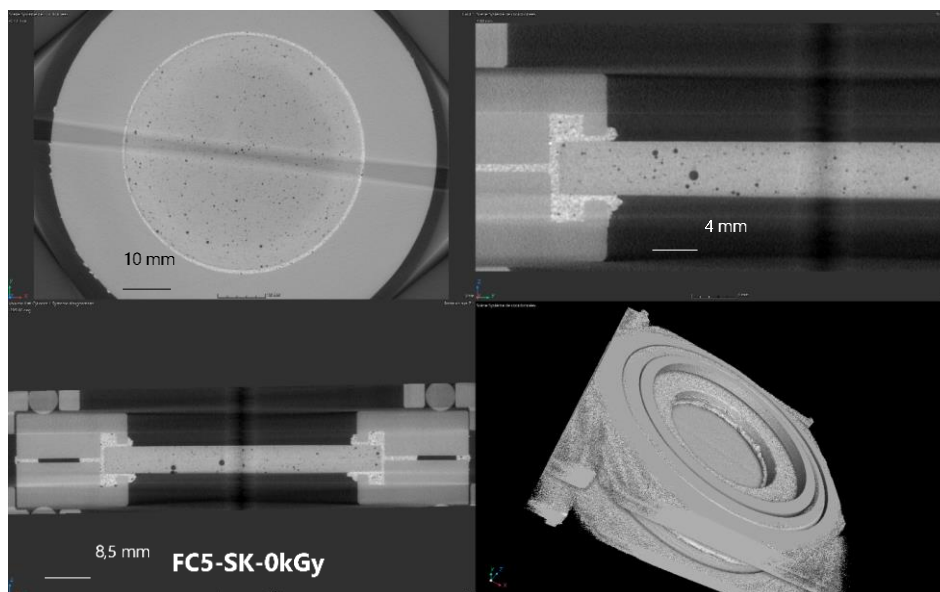


Figure 19. Images en niveau de gris obtenues par μ -tomographie X d'un disque de coulis à base de CEM V/A et SK non irradié (FC5-SK-0kGy) collé à la Sikadur dans un porte-échantillon dédié à l'essai de diffusion traversante.

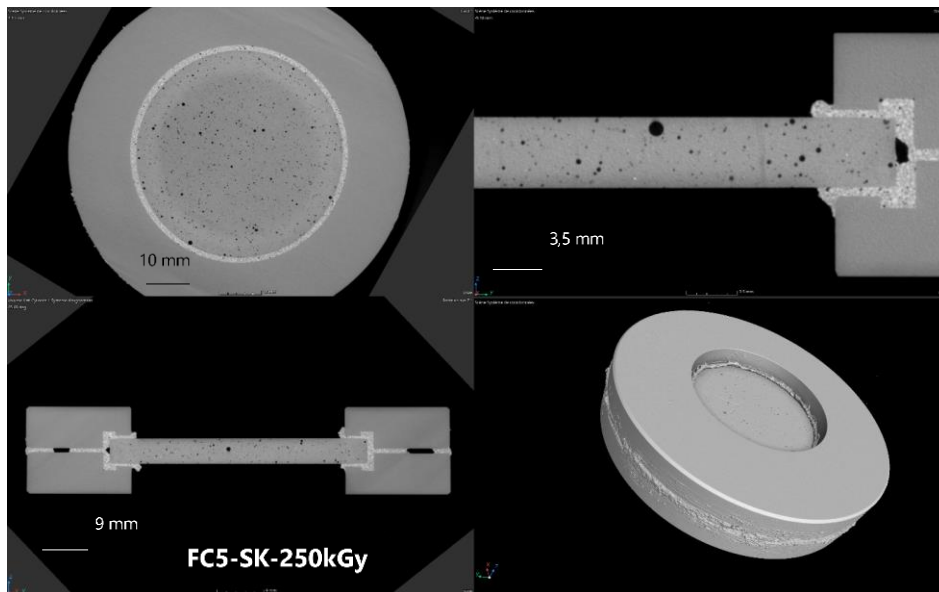


Figure 20. Images en niveau de gris obtenues par μ -tomographie X d'un disque de coulis à base de CEM V/A et SK irradié à 250 kGy (FC5-SK-250kGy) collé à la Sikadur dans un porte-échantillon dédié à l'essai de diffusion traversante.

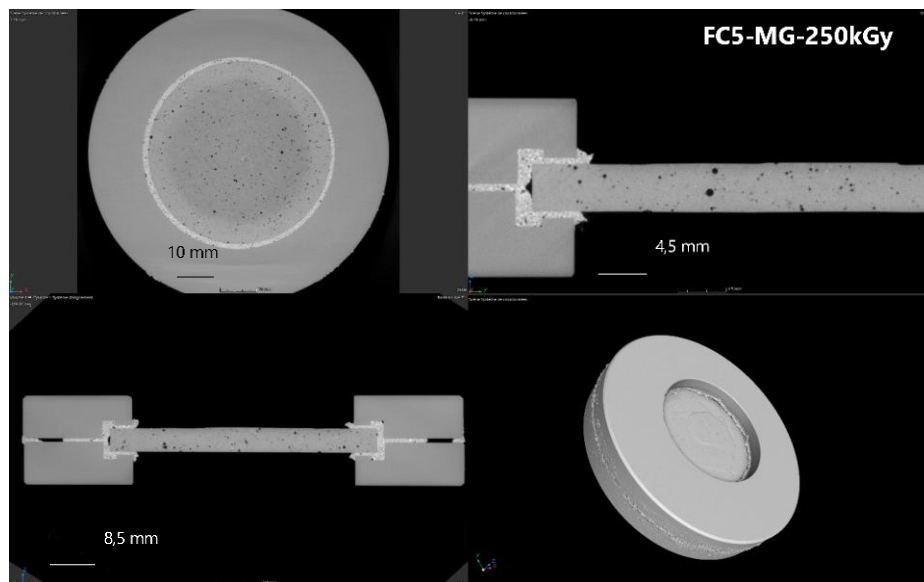


Figure 21. Images en niveau de gris obtenues par μ -tomographie X d'un disque de coulis à base de CEM V/A et MG irradié à 250 kGy (FC5-MG-250kGy) collé à la Sikadur dans un porte-échantillon dédié à l'essai de diffusion traversante.

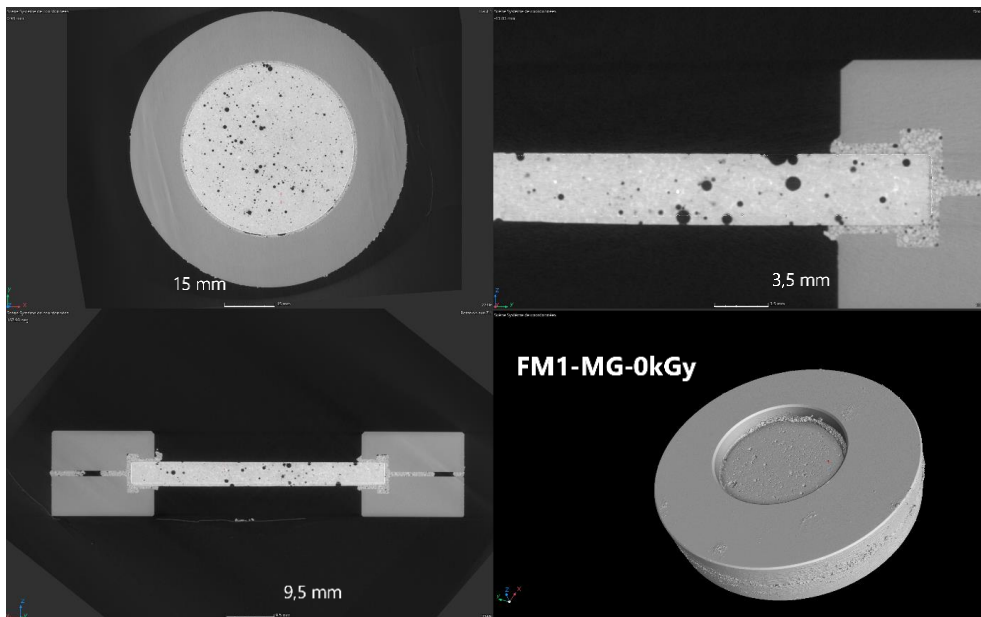


Figure 22. Images en niveau de gris obtenues par μ -tomographie X d'un disque de mortier à base de CEM I et MG non irradié (FM1-MG-0kGy) collé à la Sikadur dans un porte-échantillon dédié à l'essai de diffusion traversante.

11.2. Échantillons de coulis des cellules de diffusion entrante Eu

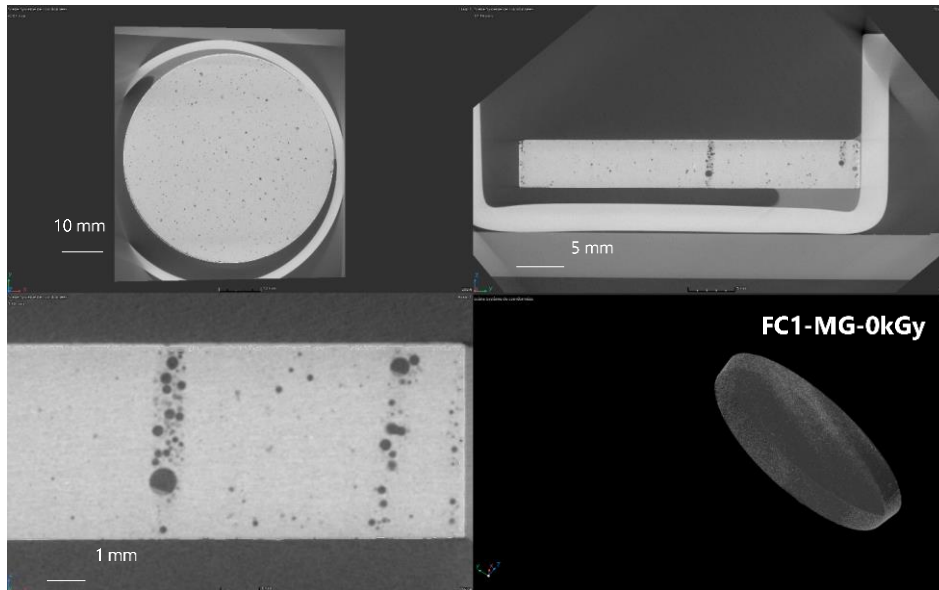


Figure 23. Images en niveau de gris obtenues par μ -tomographie X d'un disque de coulis à base de CEM I et MG non irradié (FC1-MG-0kGy) placé directement dans une coupelle en verre borosilicaté.

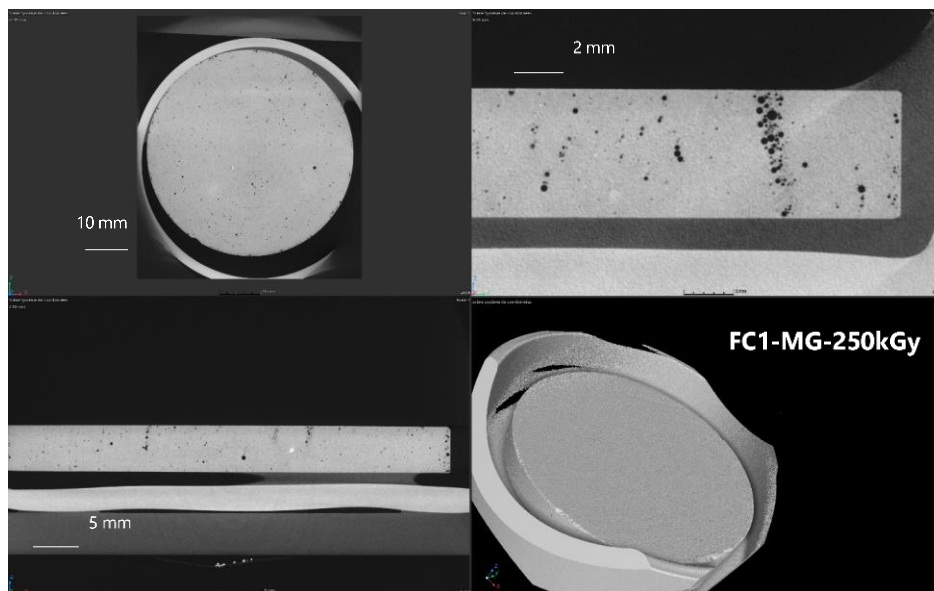


Figure 24. Images en niveau de gris obtenues par μ -tomographie X d'un disque de coulis à base de CEM I et MG irradié à 250 kGy (FC1-MG-250kGy) placé directement dans une coupelle en verre borosilicaté.

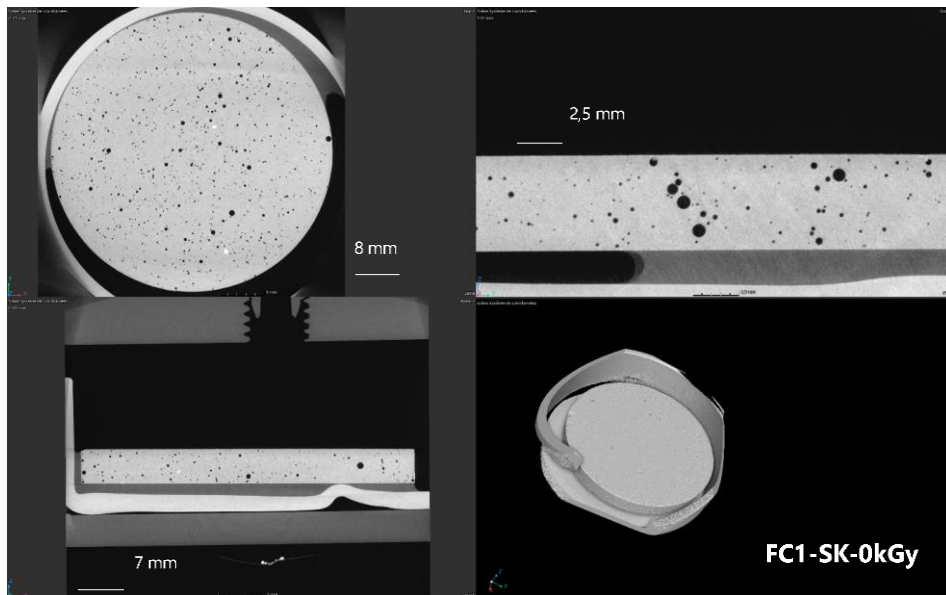


Figure 25. Images en niveau de gris obtenues par μ -tomographie X d'un disque de coulis à base de CEM I et MG non irradié (FC1-MG-0kGy) placé directement dans une coupelle en verre borosilicaté.

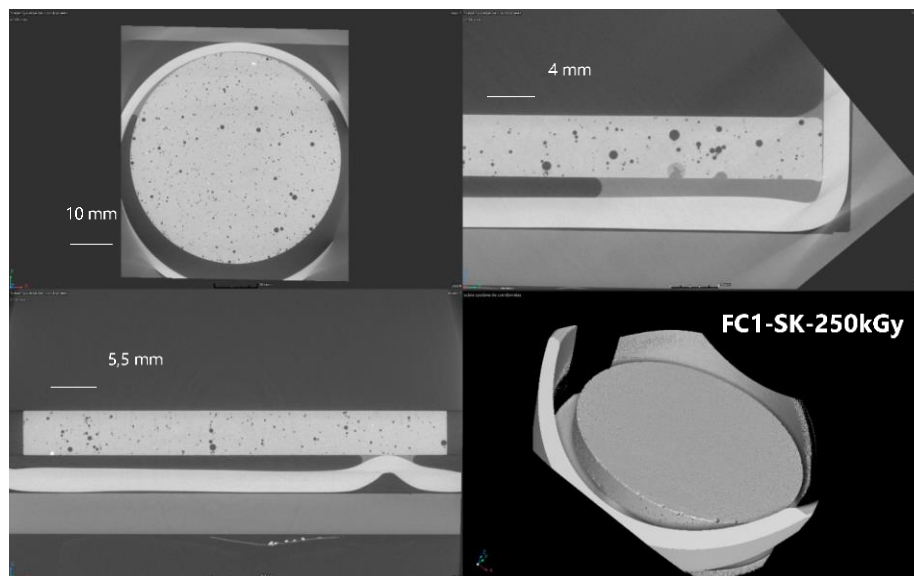


Figure 26. Images en niveau de gris obtenues par μ -tomographie X d'un disque de coulis à base de CEM I et SK irradié à 250 kGy (FC1-SK-250kGy) placé directement dans une coupelle en verre borosilicaté.

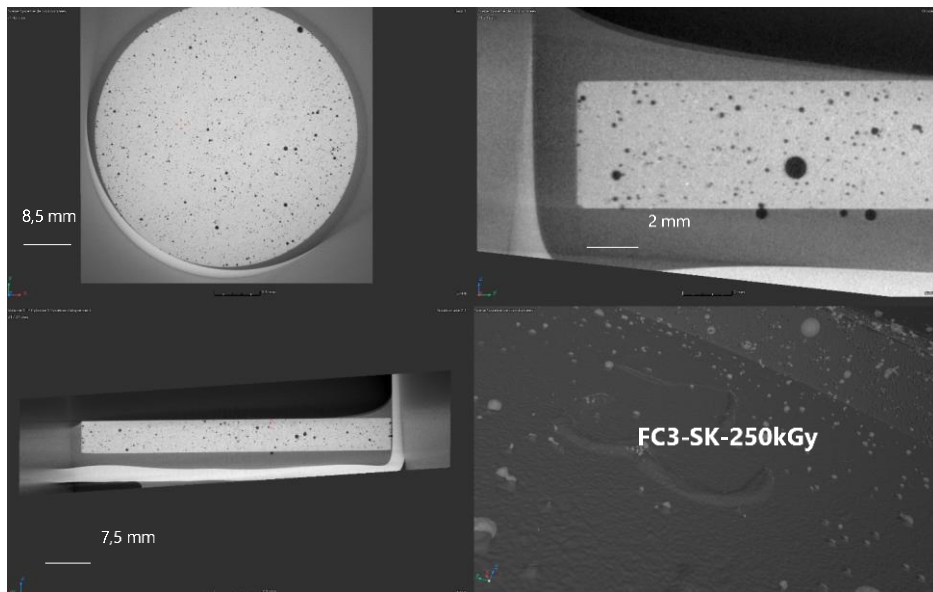


Figure 27. Images en niveau de gris obtenues par μ -tomographie X d'un disque de coulis à base de CEM III/C et SK irradié à 250 kGy (FC3-SK-250kGy) placé directement dans une coupelle en verre borosilicaté.

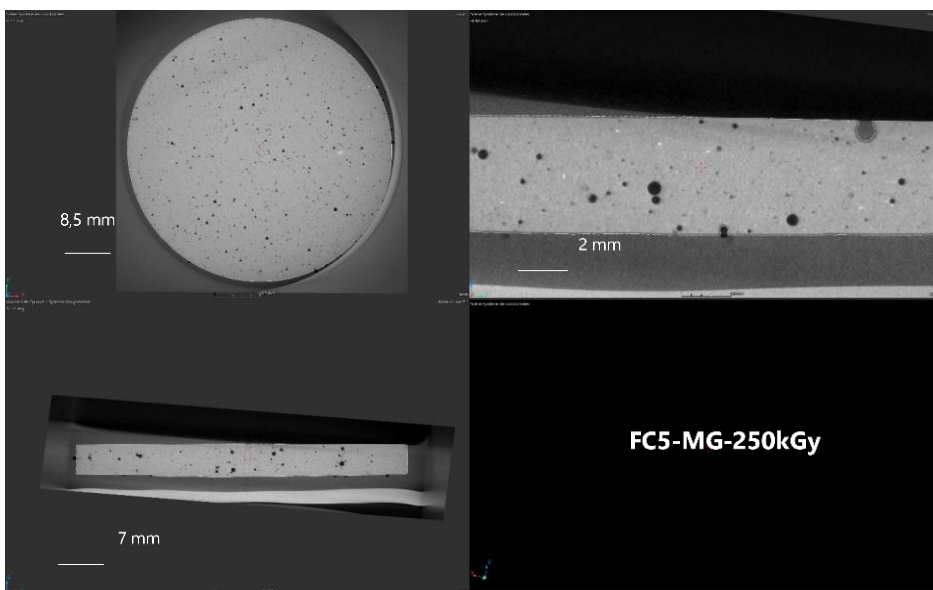


Figure 28. Images en niveau de gris obtenues par μ -tomographie X d'un disque de coulis à base de CEM V/A et MG irradié à 250 kGy (FC5-MG-250kGy) placé directement dans une coupelle en verre borosilicaté.

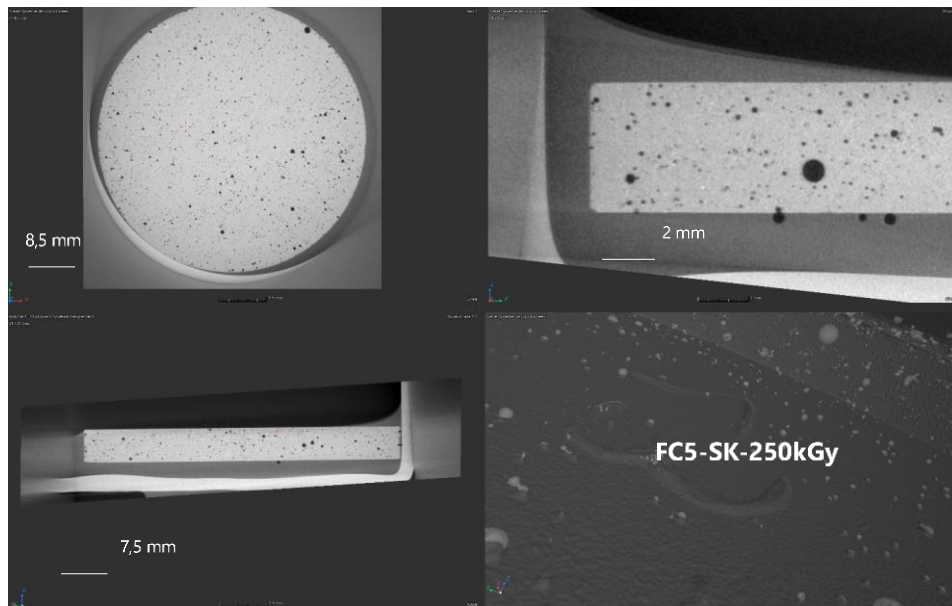


Figure 29. Images en niveau de gris obtenues par μ -tomographie X d'un disque de coulis à base de CEM V/A et SK irradié à 250 kGy (FC5-MG-250kGy) placé directement dans une coupelle en verre borosilicaté.

12. Résultats des mesures de porosité

12.1. Données de masses volumiques

Tableau 14. Mesures obtenues par porosité H₂O et Hg dans les différentes matrices cimentaires.

Échantillon	Mesures obtenues par porosité H ₂ O					Mesures obtenues par porosité Hg		
	ω (%)	$\theta_{105^\circ\text{C}}$ (%)	$\rho_{\text{saturé}}$ (g cm ³)	$\rho_{\text{sèche}}$ (g cm ³)	ρ_{grain} (g cm ³)	ω_{Hg} (%)	ρ_{abs} (g cm ⁻³)	ρ_{app} (g cm ⁻³)
FM1-MG-0kGy	18 ± 1	8 ± 1	2,3 ± 0,1	2,1 ± 0,1	2,6 ± 0,1	10 ± 1	2,5 ± 0,1	2,2 ± 0,1
FM1-SK-0kGy	17 ± 1	7 ± 1	2,3 ± 0,1	2,2 ± 0,1	2,6 ± 0,1	9 ± 1	2,4 ± 0,1	2,2 ± 0,1
FC1-MG-0kGy	53 ± 1	30 ± 1	1,7 ± 0,1	1,2 ± 0,1	2,6 ± 0,1	47 ± 2	2,4 ± 0,1	1,3 ± 0,1
FC1-MG-50kGy	52 ± 1	30 ± 1	1,8 ± 0,1	1,2 ± 0,1	2,6 ± 0,1	47 ± 2	2,4 ± 0,1	1,3 ± 0,1
FC1-MG-100kGy	53 ± 1	30 ± 1	1,8 ± 0,1	1,2 ± 0,1	2,6 ± 0,1	46 ± 2	2,4 ± 0,1	1,3 ± 0,1
FC1-MG-250kGy	53 ± 1	30 ± 1	1,8 ± 0,1	1,2 ± 0,1	2,6 ± 0,1	46 ± 1	2,4 ± 0,1	1,3 ± 0,1
FC1-SK-0kGy	54 ± 1	31 ± 1	1,8 ± 0,1	1,2 ± 0,1	2,6 ± 0,1	46 ± 1	2,4 ± 0,1	1,3 ± 0,1
FC1-SK-50kGy	52 ± 1	30 ± 1	1,7 ± 0,1	1,2 ± 0,1	2,6 ± 0,1	47 ± 1	2,4 ± 0,1	1,3 ± 0,1
FC1-SK-100kGy	53 ± 1	30 ± 1	1,8 ± 0,1	1,2 ± 0,1	2,6 ± 0,1	47 ± 1	2,4 ± 0,1	1,3 ± 0,1
FC1-SK-250kGy	52 ± 1	30 ± 1	1,7 ± 0,1	1,2 ± 0,1	2,5 ± 0,1	47 ± 3	2,4 ± 0,2	1,2 ± 0,1
FC3-SK-0kGy	54 ± 1	31 ± 1	1,7 ± 0,1	1,2 ± 0,1	2,5 ± 0,1	52 ± 2	2,5 ± 0,1	1,2 ± 0,1
FC3-SK-250kGy	54 ± 1	31 ± 1	1,7 ± 0,1	1,2 ± 0,1	2,5 ± 0,1	52 ± 2	2,5 ± 0,1	1,2 ± 0,1
FC5-MG-0kGy	54 ± 1	31 ± 1	1,7 ± 0,1	1,2 ± 0,1	2,6 ± 0,1	49 ± 2	2,4 ± 0,1	1,2 ± 0,1
FC5-MG-250kGy	54 ± 1	31 ± 1	1,8 ± 0,1	1,2 ± 0,1	2,6 ± 0,1	49 ± 2	2,4 ± 0,1	1,2 ± 0,1
FC5-SK-0kGy	54 ± 1	31 ± 1	1,7 ± 0,1	1,2 ± 0,1	2,6 ± 0,1	49 ± 2	2,4 ± 0,1	1,2 ± 0,1
FC5-SK-250kGy	54 ± 1	31 ± 1	1,7 ± 0,1	1,2 ± 0,1	2,6 ± 0,1	49 ± 1	2,4 ± 0,1	1,2 ± 0,1

12.2. Distribution porale moyenne des matrices cimentaires obtenue par porosité Hg

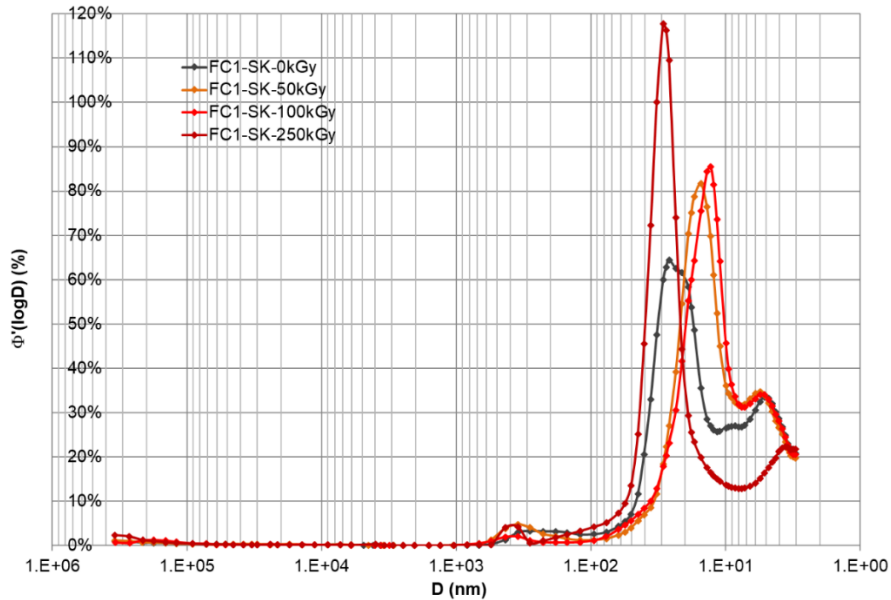


Figure 30. Distribution porale moyenne en fonction du diamètre des pores pour les coulis à base de CEM I et de SK (FC1-SK) irradiés (50, 100 et 250 kGy) ou non (0 kGy).

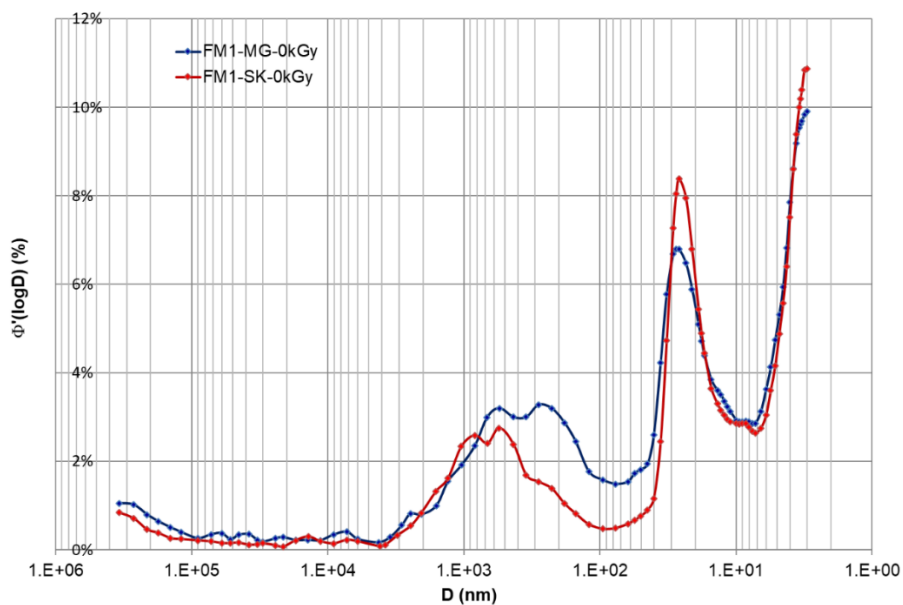


Figure 31. Distribution porale moyenne en fonction du diamètre des pores pour les mortiers à base de CEM I, de MG (FM1-MG) ou de SK (FM1-SK) non irradiés (0 kGy).

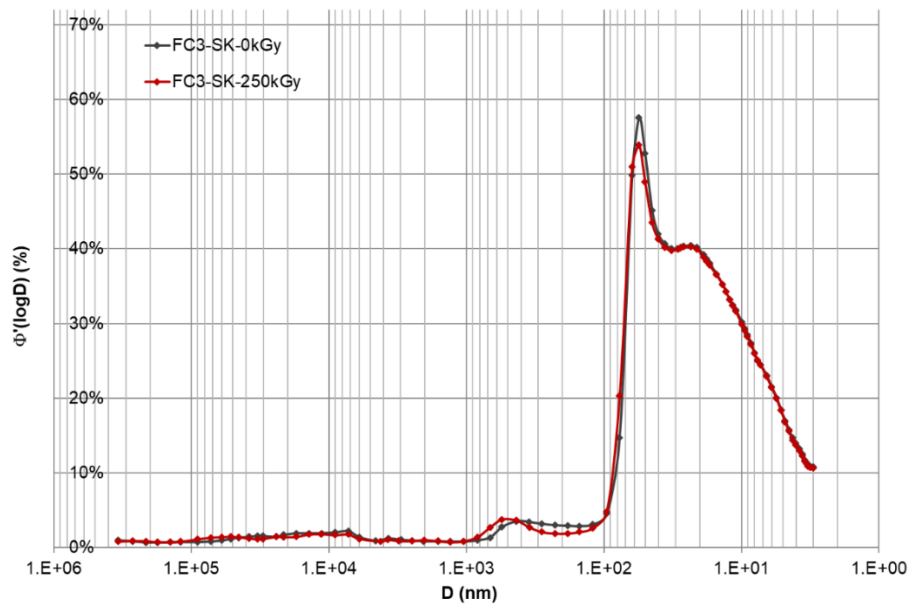


Figure 32. Distribution porale moyenne en fonction du diamètre des pores pour les coulis à base de CEM III/C et de SK (FC3-SK) irradiés (250 kGy) ou non (0 kGy).

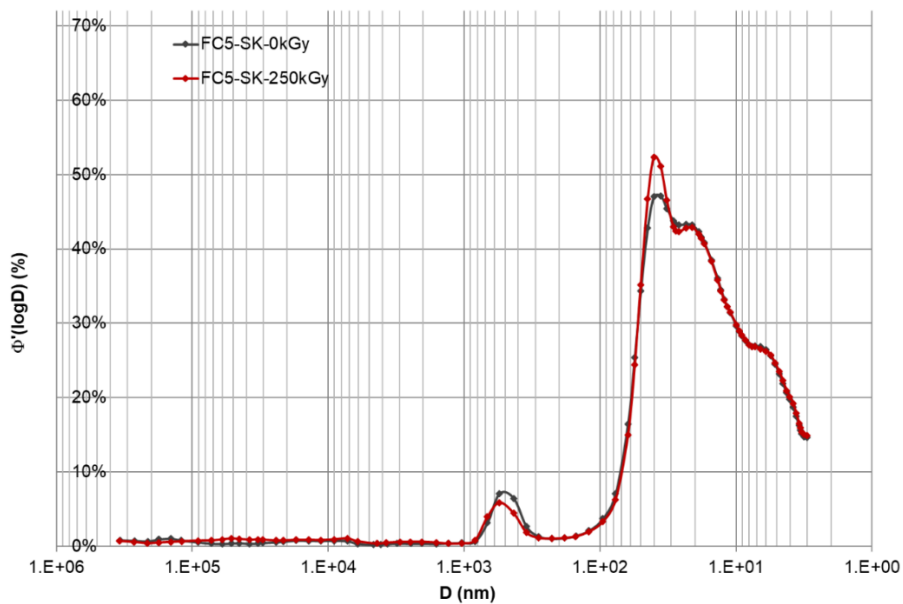


Figure 33. Distribution porale moyenne en fonction du diamètre des pores pour les coulis à base de CEM V/A et de SK (FC5-SK) irradiés (250 kGy) ou non (0 kGy).

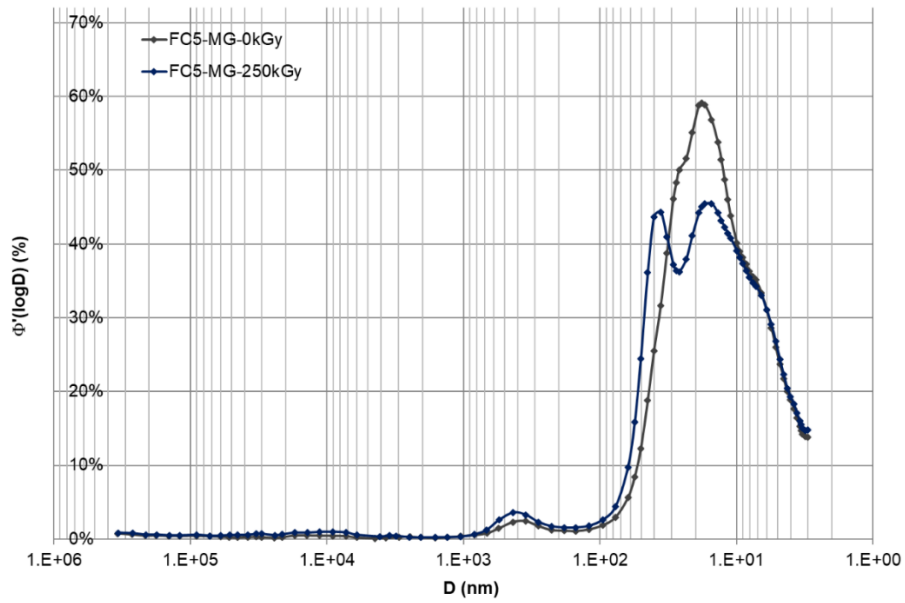


Figure 34. Distribution porale moyenne en fonction du diamètre des pores pour les coulis à base de CEM V/A et de MG (FC5-MG) irradiés (250 kGy) ou non (0 kGy).

13. Diffractogrammes des matrices cimentaires obtenues par DRX

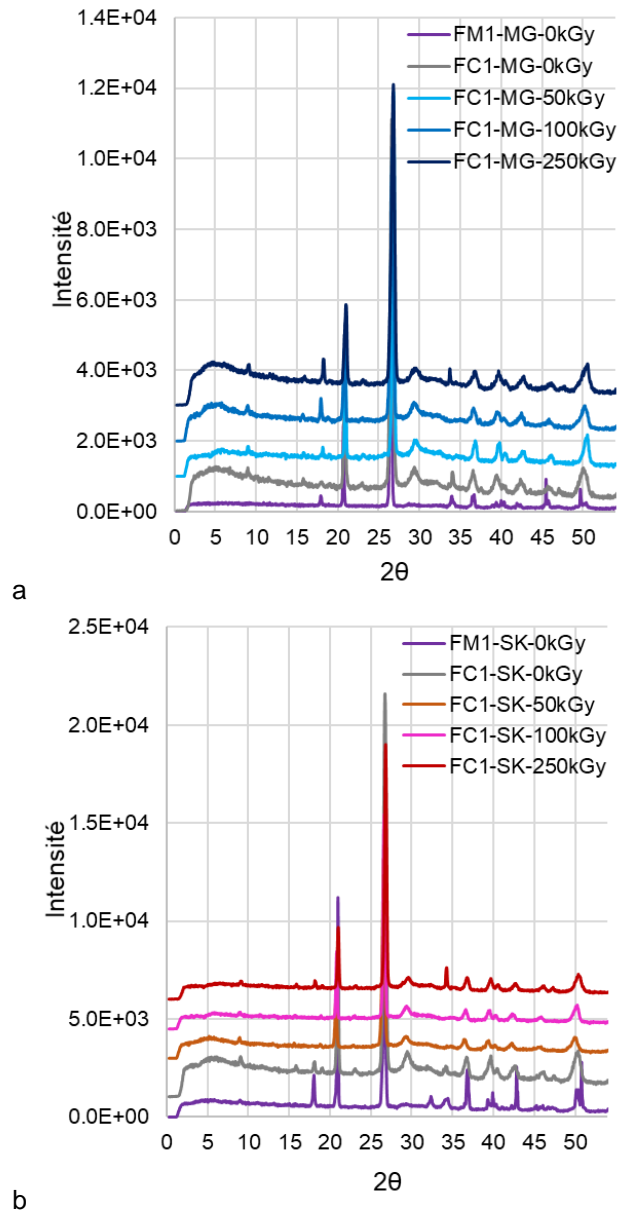
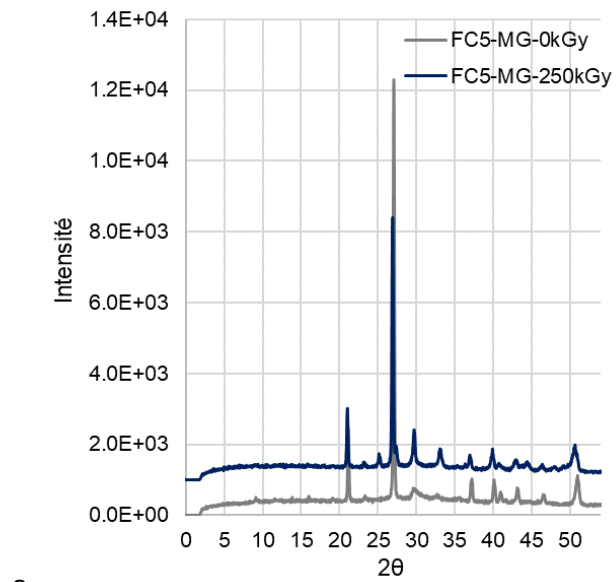
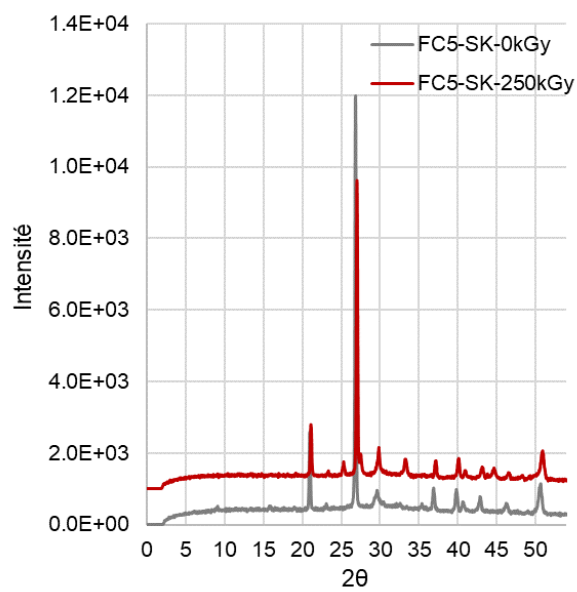


Figure 35. Diffractogrammes des mortiers et des coulis à base de CEM I adjuvantés de MG (a) et de SK (b) en fonction de la dose (0, 50, 100 et 250 kGy).



a



b

Figure 36. Diffractogrammes des coulis à base de CEM V/A adjuvantés de MG (a) et de SK (b) en fonction de la dose (0 et 250 kGy).

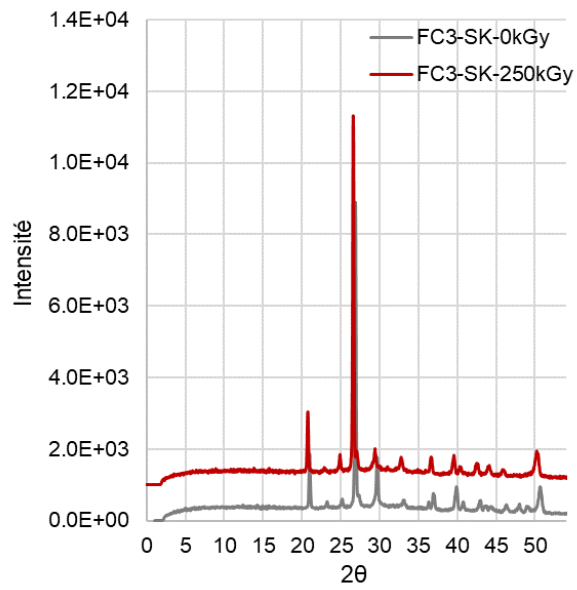


Figure 37. Diffractogrammes des coulis à base de CEM III/C adjuvantés de SK en fonction de la dose (0 et 250 kGy).

14. Calculs divers

14.1. Calcul de nombre de moles de polymère par kilogramme de polymère

Sachant que les solutions alcalines additionnées de **MG/SK** sont préparées à **10/20 g_{solution commerciale SP} kg⁻¹_{solution alcaline}** et que la solution commerciale contient **20/32%** d'extrait sec, elles contiennent **2.10⁻³ / 6,5.10⁻³ kg_{polymère} kg⁻¹_{solution alcaline}**, Si le motif monomère considéré est de type **PEG/PNS**, soit **44/230 g mol⁻¹**, on a donc **0,045/0,028 mol_{polymère} kg⁻¹_{solution alcaline}** soit **22,7/4,3 mol_{polymère} kg⁻¹_{polymère}**.

14.2. Calcul du pourcentage de matière organique récupérée en solution porale

- Lors de la préparation de ma PCH à base **MG** ou **SK**, **7,33/14,57 mL** de solution commerciale de SP sont introduits pour une gâchée de **1745.80/1740,30 g**

Dans 1 kg de PCH, cela correspond donc à 1000 = **4,20/8,37 mL** de solution commerciale SP

Sachant que la solution commerciale de SP contient de **105 136/169 940 g_c L⁻¹**

Pour 1 kg de PCH, $\frac{105136 \times 4,2}{1000} = \mathbf{441,43/1422,76 \text{ g}_c}$ est introduit

- Sachant que la PCH est saturée à 95% et de masse volumique **1.75/1,74 g cm³**

Dans 1kg de PCH, cela correspond à $\frac{1000}{1,75} = \mathbf{571,43/574,71 \text{ mL}}$ de solution porale.

Sachant que le matériau est saturé à 95% , le volume de solution porale est de $0,95 \times 571,43 = \mathbf{542,86/545,98 \text{ mL}}$.

Or dans la solution pressée, **532/172 mg_c L⁻¹** sont récupérés au maximum

Pour 1kg de PCH, $\frac{542,86}{1000} \times 532 = \mathbf{288,80/93,91 \text{ mg}_c}$ est récupéré

- $\frac{288,80}{441630} \times 100 = \mathbf{0,07/0,007}$ % des organiques en solution porale est donc récupéré

14.3. Calcul de la matière organique en phase liquide et gazeuse

- En phase gazeuse :

Pour 1kg de PCH à base de **MG** irradié à 250 kGy, **0,05 mmol CH₄** est formé

Soit **5.10⁻⁵ mol_c** formé par kg de PCH

- En phase liquide :

Entre 0 et 250 kGy, mon COT diminue de 532-137 = **395 mg_c L⁻¹**

Pour 1kg de PCH, $\frac{542,86}{1000} \times 395 = \mathbf{214,43}$ mg_c est récupéré

Donc $\frac{214,43}{1000 \times 12} = \mathbf{0,018}$ mol_c par kg de PCH est perdu

Rapport = $\frac{0,018}{3,8 \cdot 10^{-5}} = \mathbf{476,51}$ moins de carbone relâché sous forme de gaz que en solution

14.4. Rapport de distribution des organiques

Dans 1kg de PCH, le volume de solution porale est de **542,86/545,98 mL (V)**.

Et la masse de solide est de 1000- 571,43 = **428,57/425,29 g (m)**.

Le ratio m/V est $\frac{542,86}{428,57} = \mathbf{0,79 /0,78}$ kg L⁻¹

Donc K_d(orga) est de $(\frac{441,43}{288,80} - 1) \times \frac{1}{1,27} = \mathbf{0,67 /18}$ L kg⁻¹

15. Analyses pH et COT des solutions alcalines additionnées de SP

Tableau 15. Concentrations de COT dans les solutions alcalines additionnées de SP filtrées.

Solution alcaline additionnée	pH	COT (mg _c L ⁻¹)
Solution alcaline – BLC – 0kGy	13,3 ± 0,1	< 5
Solution alcaline – BLC – 100kGy		< 5
Solution alcaline – MG – 0kGy		956 ± 101
Solution alcaline – MG – 25kGy		1204 ± 107
Solution alcaline – MG – 50kGy		1283 ± 108
Solution alcaline – MG – 100kGy		1197 ± 106
Solution alcaline – MG – 250kGy		1174 ± 110
Solution alcaline – BLC – 0kGy	13,3 ± 0,1	< 5
Solution alcaline – BLC – 100kGy		< 5
Solution alcaline – SK – 0kGy		3511 ± 315
Solution alcaline – SK – 25kGy		3574 ± 313
Solution alcaline – SK – 50kGy		3527 ± 321
Solution alcaline – SK – 100kGy		3599 ± 316
Solution alcaline – SK – 250kGy		3615 ± 318

16. Spectres IRTF des solutions alcalines additionnées SP

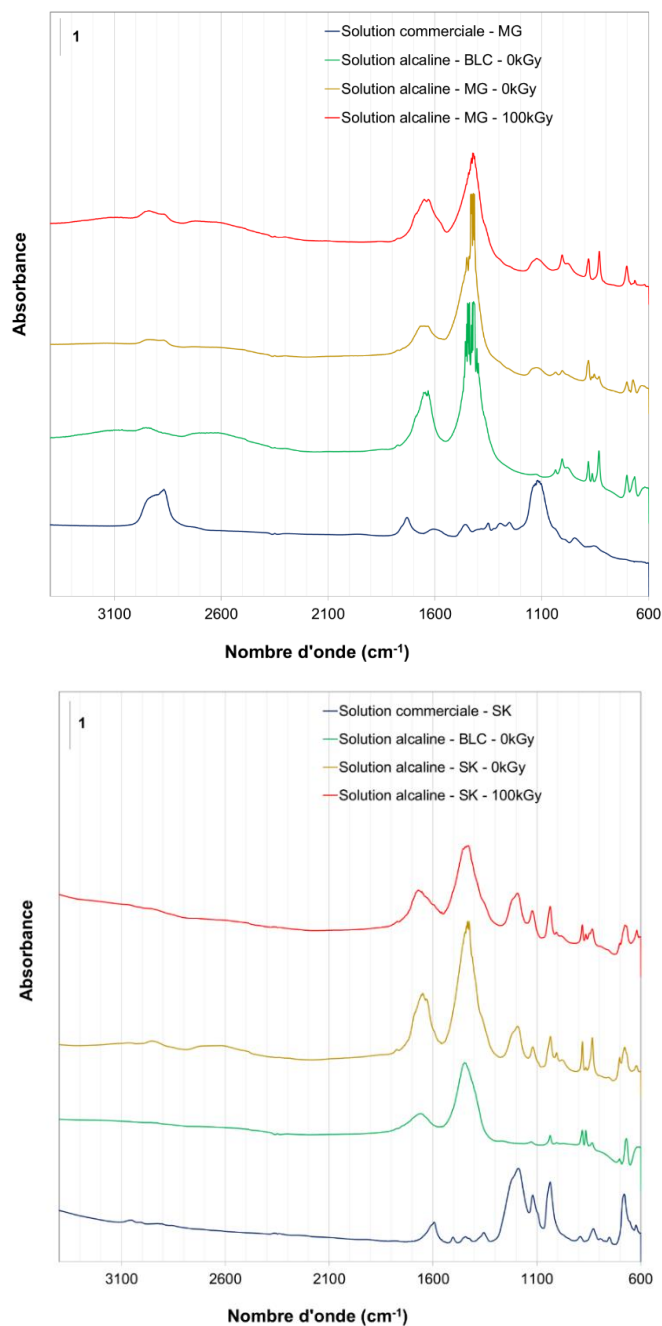


Figure 38. Spectres IRTF de la solution commerciale de SP, de la solution alcaline non additionnée (BLC), additionnées de SP non irradiées (0 kGy) et irradiées à 100 kGy - obtenus à 120°C - Pastille KBr – Cas MG (a) et cas du SK (b).

17. Spectres UV-Visible des différentes solutions

17.1. Spectres UV-Visible de solutions commerciale de MG

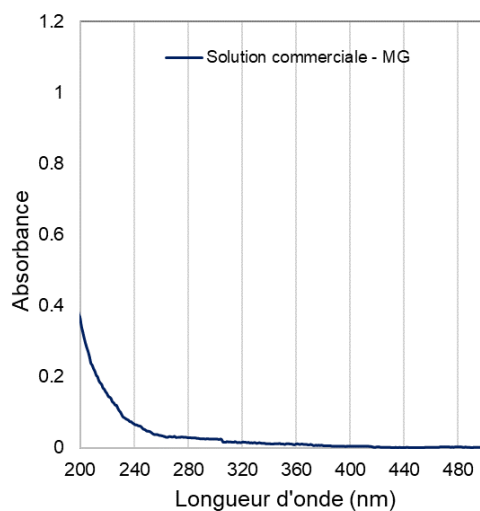


Figure 39. Spectres UV-Visibles de la solution commerciale de MG - dilution par 800 dans de l'eau Milli-Q.

17.2. Spectres UV-Visible des solutions alcalines additionnées de MG

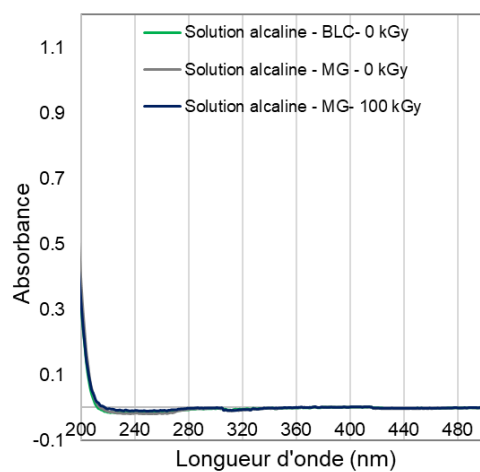


Figure 40. Spectres UV-Visibles des solutions alcalines non additionnée (BLC, sans SP), additionnées de MG non irradiées (0 kGy) et irradiées (100 kGy) - dilution par 400 dans de l'eau Milli-Q.

17.3. Spectres UV-Visible des solutions porales des coulis à base CEM III/C et CEM V/A

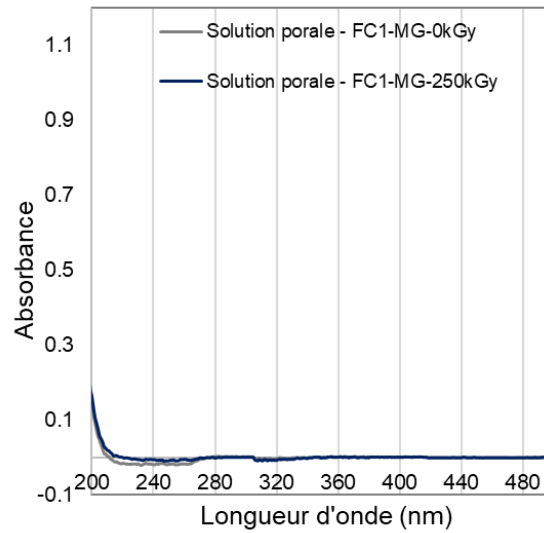


Figure 41. Spectres UV-Visibles des solutions porales extraites du coulis CEM I à base de MG non irradiées (0 kGy) (gris) et irradiées (250 kGy) (bleu) – dilution par 250 dans de l'eau Milli-Q.

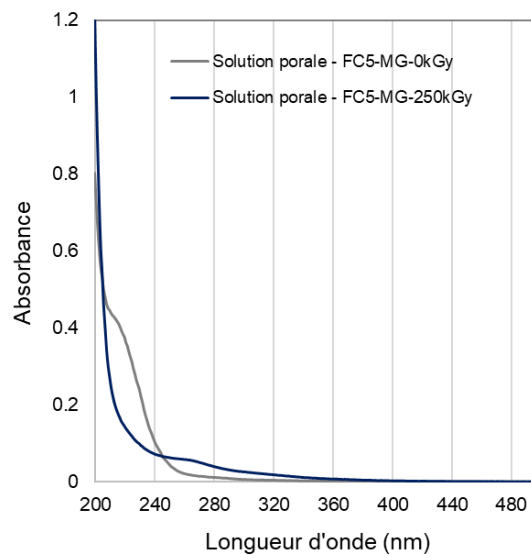


Figure 42. Spectres UV-Visibles des solutions porales extraites du coulis CEM V à base de MG non irradiées (0 kGy) (gris) et irradiées (250 kGy) (bleu) – dilution par 40 et 20 fois dans de l'eau Milli-Q, respectivement.

18. Analyses CI des solutions alcalines additionnées en SP

Les solutions alcalines additionnées ont été uniquement analysées après une dilution par 50 dans l'eau Milli-Q. Seuls les composés majoritaires ont été quantifiés. Le formiate et l'oxalate n'ont pas été observés dans des concentrations supérieures à 25 mg L⁻¹.

Les solutions ont été analysées 15 mois après leur préparation sauf les solutions notées «*» qui ont également été analysées une première fois 1 mois après. Le temps d'hydrolyse varie alors de 1 mois à 15 mois.

Tableau 16. Concentrations d'acétate contenues dans les solutions alcalines additionnées de MG.

Solution alcaline	[Acétate]		
	(mg L ⁻¹)	(mmol L ⁻¹)	(mmol kg ⁻¹ _{polymère})
Solution alcaline – BLC - 0kGy	< 10	< 0,17	< 0,1
Solution alcaline – MG - 0kGy	<10	< 0,17	< 0,1
Solution alcaline – MG- 25kGy	49 ± 9	0,8 ± 0,2	0,4 ± 0,1
Solution alcaline – MG - 50kGy	127 ± 20	2,2 ± 0,3	1,0 ± 0,2
Solution alcaline – MG - 100kGy	310 ± 41	5,3 ± 0,7	2,5 ± 0,3
Solution alcaline – MG - 250kGy	689 ± 40	11,7 ± 0,7	5,6 ± 0,3

Tableau 17. Concentrations de (sulfate + sulfite) contenues dans les solutions alcalines additionnées de SK.

Solution alcaline	[Sulfite et sulfate]		
	(mg L ⁻¹)	(mmol L ⁻¹)	(mmol kg ⁻¹ polymère)
Solution alcaline – BLC - 0kGy	< 10	< 0,10	< 0,02
Solution alcaline – SK - 0kGy	127 ± 41	1,4 ± 0,5	0,21 ± 0,07
Solution alcaline – SK - 25kGy	177 ± 42	1,9 ± 0,5	0,29 ± 0,07
Solution alcaline – SK - 50kGy	250 ± 84	2,6 ± 0,9	0,41 ± 0,14
Solution alcaline – SK - 100kGy	286 ± 41	3,0 ± 0,5	0,47 ± 0,07
Solution alcaline – SK - 250kGy	571 ± 12	6,0 ± 0,1	0,94 ± 0,02

19. Analyses pH, COT et Cl des solutions porales

Tableau 18. Valeurs de pH et éléments inorganiques principaux mesurés dans les solutions porales extraites des coulis non irradiés (0 kGy) et irradiés (250 kGy) – ND : non déterminé.

Solution porale	pH	Concentration (mmol L ⁻¹ ou µmol L ⁻¹ *)						Balance électrique	
		Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻ + SO ₃ ²⁻	Cl ⁻	Si*	valeur (10 ⁻³ eq)	% erreur
Solution porale - FM1-MG-0kGy	13,3 ± 0,1	125 ± 3	128 ± 3	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Solution porale - FM1-SK-0kGy	13,3 ± 0,1	173 ± 1	106 ± 1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Solution porale - FC1-MG-0kGy	12,9 ± 0,1	31 ± 1	28 ± 1	11 ± 1	0,7 ± 0,03	1,16 ± 0,01	< LD	-28	15
Solution porale - FC1-MG-50kGy	12,5 ± 0,1	ND	ND	ND	0,35 ± 0,01	0,73 ± 0,01	ND	ND	ND
Solution porale - FC1-MG-100kGy	12,6 ± 0,1	ND	ND	ND	0,33 ± 0,01	0,66 ± 0,01	ND	ND	ND
Solution porale - FC1-MG-250kGy	12,9 ± 0,1	26 ± 1	25 ± 1	11 ± 1	0,25 ± 0,01	0,77 ± 0,01	14 ± 2	-34	20
Solution porale - FC1-SK-0kGy	12,9 ± 0,1	61 ± 1	24 ± 1	8 ± 1	0,64 ± 0,05	0,99 ± 0,01	12 ± 1	-6,9	3,5
Solution porale - FC1-SK-50kGy	ND	ND	ND	ND	0,32 ± 0,04	1,1 ± 0,01	ND	ND	ND
Solution porale - FC1-SK-100kGy	ND	ND	ND	ND	0,31 ± 0,03	1,15 ± 0,01	ND	ND	ND
Solution porale - FC1-SK-250kGy	12,9 ± 0,1	59 ± 1	23 ± 1	8 ± 1	0,50 ± 0,01	0,83 ± 0,01	9 ± 1	-9,4	4,8
Solution porale - FC3-SK-0kGy	11,7 ± 0,1	29 ± 2	13 ± 1	8 ± 1	6,7 ± 0,1	6,5 ± 0,1	136 ± 1	32	41
Solution porale - FC3-SK-250kGy	11,8 ± 0,1	26 ± 2	11 ± 1	7 ± 1	5,8 ± 0,7	6,8 ± 0,7	288 ± 1	24	34
Solution porale - FC5-MG-0kGy	12,3 ± 0,1	18 ± 2	34 ± 1	2 ± 1	13,4 ± 0,3	3,4 ± 0,1	338 ± 1	0,3	0,31
Solution porale - FC5-MG-250kGy	12,3 ± 0,1	17 ± 2	37 ± 1	3 ± 1	12,2 ± 1,7	4,3 ± 0,2	310 ± 1	5,7	5,4
Solution porale - FC5-SK-0kGy	12,1 ± 0,1	26 ± 1	30 ± 1	2 ± 1	14,4 ± 2,5	3,3 ± 0,8	393 ± 1	12	12
Solution porale - FC5-SK-250Kgy	12,2 ± 0,1	28 ± 1	33 ± 1	3 ± 1	16,6 ± 0,3	3,4 ± 0,3	359 ± 1	9,9	8,6

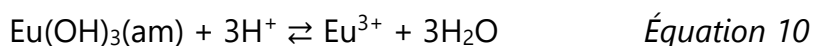
Tableau 19. Valeurs de COT et éléments organiques principaux mesurés dans les solutions porales extraites des coulis non irradiés (0 kGy) et irradiés (50, 100 et 250 kGy).

Echantillon	COT (mg _c L ⁻¹)	Concentration (mmol L ⁻¹)		
		Acétate	Formiate	Oxalate
Solution porale - FC1-MG-0kGy	532 ± 28	0,17 ± 0,12	0,57 ± 0,04	< 0,023
Solution porale - FC1-MG-50kGy	193 ± 39	< 0,17	0,27 ± 0,02	< 0,023
Solution porale - FC1-MG-100kGy	179 ± 40	< 0,17	0,26 ± 0,04	< 0,023
Solution porale - FC1-MG-250kGy	154 ± 26	< 0,17	0,41 ± 0,03	< 0,023
Solution porale - FC1-SK-0kGy	172 ± 28	0,23 ± 0,18	1,08 ± 0,08	< 0,023
Solution porale - FC1-SK-50kGy	275 ± 39	< 0,17	0,40 ± 0,03	< 0,023
Solution porale - FC1-SK-100kGy	275 ± 35	< 0,17	0,35 ± 0,03	< 0,023
Solution porale - FC1-SK-250kGy	44 ± 28	< 0,17	0,11 ± 0,03	< 0,023
Solution porale - FC3-SK-0kGy	287 ± 11	< 0,17	0,40 ± 0,02	< 0,023
Solution porale - FC3-SK-250Kgy	201 ± 8	< 0,17	0,30 ± 0,02	< 0,023
Solution porale - FC5-MG-0kGy	612 ± 24	0,92 ± 0,61	0,17 ± 0,02	< 0,023
Solution porale - FC5-MG-250kGy	287 ± 11	4,52 ± 3,71	0,34 ± 0,08	< 0,023
Solution porale - FC5-SK-0kGy	534 ± 21	0,88 ± 0,62	0,45 ± 0,02	< 0,023
Solution porale - FC5-SK-250Kgy	192 ± ± 7	1,08 ± 0,68	0,21 ± 0,07	< 0,023

20. Calcul Solubilité de $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{am})$

20.1. En l'absence de molécules organiques

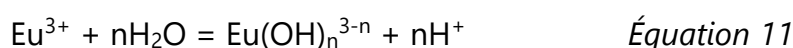
Expression de la solubilité de $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{am})$ en fonction de l'ion libre Eu^{3+}



$$K_s = \frac{[\text{Eu}^{3+}]}{[\text{H}^+]^3} \quad \log_{10} K_s = 17,6 \pm 0,8$$

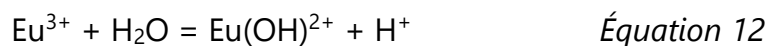
Expression de l'hydrolyse de l'ion libre Eu^{3+} , trois espèces peuvent se former

- Forme générale

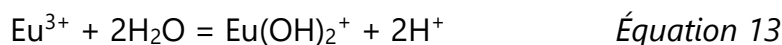


$${}^* \beta_n = \frac{(\text{Eu}(\text{OH})_n^{3-n})(\text{H}^+)^n}{(\text{Eu}^{3+}) a(\text{H}_2\text{O})^n}$$

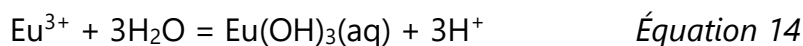
- Les formes particulières



$${}^* \beta_1 = \frac{(\text{Eu}(\text{OH})^{2+})(\text{H}^+)}{(\text{Eu}^{3+}) a(\text{H}_2\text{O})}$$



$${}^* \beta_2 = \frac{(\text{Eu}(\text{OH})_2^+)(\text{H}^+)^2}{(\text{Eu}^{3+}) a(\text{H}_2\text{O})^2}$$



$${}^* \beta_3 = \frac{(\text{Eu}(\text{OH})_3)(\text{H}^+)^3}{(\text{Eu}^{3+}) a(\text{H}_2\text{O})^3}$$

$$\log_{10} {}^* \beta_3 = -23,7 \pm 0,1$$

Hors complexes organiques, la concentration totale en europium dissoute, $S_{\max, \text{Eu}}$, s'écrit :

$$\begin{aligned} S_{\max, \text{Eu}} &= [\text{Eu}^{3+}] + [\text{Eu}(\text{OH})^{2+}] + [\text{Eu}(\text{OH})_2^+] + [\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{aq})] \\ &= [\text{Eu}^{3+}] + \sum_n [\text{Eu}(\text{OH})_n^{3-n}] \end{aligned}$$

Équation 15

Chaque complexe hydroxo peut être exprimé en fonction de Eu^{3+}

$$\begin{aligned} [\text{Eu}(\text{OH})^{2+}] &= {}^* \beta_1 \frac{[\text{Eu}^{3+}]}{[\text{H}^+]}; [\text{Eu}(\text{OH})_2^+] \\ &= {}^* \beta_2 \frac{[\text{Eu}^{3+}]}{[\text{H}^+]^2}; [\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{aq})] = {}^* \beta_3 \frac{[\text{Eu}^{3+}]}{[\text{H}^+]^3} \end{aligned}$$

Le bilan de quantité de matière est donc

$$S_{\max, \text{Eu}} = [\text{Eu}^{3+}] + \sum_n {}^* \beta_n \frac{[\text{Eu}^{3+}]}{[\text{H}^+]^n} = [\text{Eu}^{3+}] \left(1 + \sum_n \frac{{}^* \beta_n}{[\text{H}^+]^n} \right) = [\text{Eu}^{3+}] \alpha_{\text{Eu}^{3+}}$$

Équation 16

avec le coefficient de Ringböm :

$$\alpha_{\text{Eu}^{3+}} = 1 + \frac{{}^* \beta_1}{[\text{H}^+]} + \frac{{}^* \beta_2}{[\text{H}^+]^2} + \frac{{}^* \beta_3}{[\text{H}^+]^3} = 1 + \sum_{n=1}^3 \frac{{}^* \beta_n}{[\text{H}^+]^n} \quad \text{Équation 17}$$

A pH 13, l'approximation suivante peut être faite : $\alpha_{\text{Eu}^{3+}} \approx \frac{{}^* \beta_3}{[\text{H}^+]^3}$

$$S_{\max, \text{Eu}} = [\text{Eu}^{3+}] \alpha_{\text{Eu}^{3+}} = [\text{Eu}^{3+}] \frac{{}^* \beta_3}{[\text{H}^+]^3} = K_s {}^* \beta_3 \quad \text{Équation 18}$$

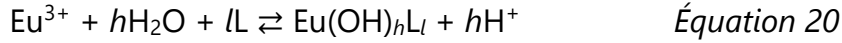
$$\log_{10} S_{\max, \text{Eu}} = \log_{10} K_s + \log_{10} {}^* \beta_3 = -6,1 \pm 0,9$$

et

$$K_s = \frac{[\text{Eu}^{3+}]}{[\text{H}^+]^3} = \frac{S_{\max, \text{Eu}}}{\alpha_{\text{Eu}^{3+}} [\text{H}^+]^3} \quad \text{Équation 19}$$

20.2. En présence de molécules organiques

En plus des réactions de formation de complexes hydroxo, la formation générale d'un complexe avec le COT qui peut éventuellement inclure des OH⁻, est prise en compte



$$K_{\text{COT}} = \frac{[\text{Eu}(\text{OH})_h\text{L}_l] [\text{H}^+]^h}{[\text{Eu}^{3+}] [\text{L}]^l}$$

La contribution du complexe $\text{Eu}(\text{OH})_h\text{L}_l$ au bilan de quantité de matière est ajoutée

$$S_{\text{max,Eu}} = [\text{Eu}^{3+}] + [\text{Eu}(\text{OH})^{2+}] + [\text{Eu}(\text{OH})_2^+] + [\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{aq})] + [\text{Eu}(\text{OH})_h\text{L}_l]$$

Équation 21

$[\text{Eu}(\text{OH})_h\text{L}_l]$ est ensuite exprimée en fonction de $[\text{Eu}^{3+}]$

$$[\text{Eu}(\text{OH})_h\text{L}_l] = K_{\text{TOC}} \frac{[\text{Eu}^{3+}] [\text{L}]^l}{[\text{H}^+]^h}$$

et bilan de quantité de matière en fonction de $[\text{Eu}^{3+}]$

$$S_{\text{max,Eu}} = [\text{Eu}^{3+}] + \beta_1 \frac{[\text{Eu}^{3+}]}{[\text{H}^+]} + \beta_2 \frac{[\text{Eu}^{3+}]}{[\text{H}^+]^2} + \beta_3 \frac{[\text{Eu}^{3+}]}{[\text{H}^+]^3} + K_{\text{TOC}} \frac{[\text{Eu}^{3+}] [\text{L}]^l}{[\text{H}^+]^h}$$

soit

$$S_{\text{max,Eu}} = [\text{Eu}^{3+}] \left(1 + \sum_{n=1}^3 \frac{\beta_n}{[\text{H}^+]^n} + K_{\text{COT}} \frac{[\text{L}]^l}{[\text{H}^+]^h} \right) \quad \text{Équation 22}$$

Ou bien

$$[\text{Eu}^{3+}] = \frac{S_{\text{max,Eu}}}{\left(1 + \sum_{n=1}^3 \frac{\beta_n}{[\text{H}^+]^n} + K_{\text{TOC}} \frac{[\text{L}]^l}{[\text{H}^+]^h} \right)} = \frac{S_{\text{max,Eu}}}{\alpha_{\text{Eu}^{3+}}} \quad \text{Équation 23}$$

Sachant que $1 + \sum_{n=1}^3 \frac{\beta_n^*}{[H^+]^n} \cong \frac{\beta_3^*}{[H^+]^3}$ à pH = 13

$$\alpha_{Eu^{3+}} = 1 + \sum_{n=1}^3 \frac{\beta_n^*}{[H^+]^n} + K_{COT}[L] \cong \frac{\beta_3^*}{[H^+]^3} + K_{COT} \frac{[L]^l}{[H^+]^h} \quad \text{Équation 24}$$

Si $h = 0$ (pas d'eau impliquée et pas de proton libéré) et $l = 1$ un seul ligand

$$\alpha_{Eu^{3+}} \cong \frac{\beta_3^*}{[H^+]^3} + K_{COT}[L] \quad \text{Équation 25}$$

La valeur de $\log_{10} \beta_n^*$ est liée aux conditions standard de $\log_{10} \beta_n^\circ$ par l'équation de Davies (Davies, 1962) pour les espèces chargées. Le coefficient d'activité des espèces non chargées L est lié à l'équation de Setchenow – voir les détails dans les travaux de Parkhurst & Appelo (1999).

21. Résultats des essais de solubilité opérationnelle de Eu en solution

Tableau 20. Concentrations de COT, Eu initial et Eu dissous dans les solutions alcalines additionnées de MG.

		COT (mg _c L ⁻¹)	COT (mmol _c L ⁻¹)	[Eu _{total}] _{initial} (10 ⁻⁴ mol L ⁻¹)	[Eu _{total}] _{dissou} (10 ⁻⁶ mol L ⁻¹)
Solution alcaline - BLC - 0kGy	non dilué	< 5	0,5	1,06 ± 0,02	2,1 ± 0,7
Solution alcaline - MG - 0kGy		775 ± 164	65 ± 14	1,09 ± 0,01	72 ± 9,3
Solution alcaline - MG - 50kGy		1151 ± 194	96 ± 16	1,05 ± 0,01	72,5 ± 29,4
Solution alcaline - MG - 100kGy		1094 ± 194	91 ± 16	1,08 ± 0,01	80,5 ± 10,3
Solution alcaline - MG - 250kGy		1052 ± 197	88 ± 16	1,06 ± 0,01	57,7 ± 23,5
Solution alcaline - MG - 0kGy	dilué	529 ± 112	44 ± 9	0,98 ± 0,01	51,6 ± 19,6
Solution alcaline - MG - 50kGy		191 ± 32	16 ± 3	1,06 ± 0,01	50,9 ± 17
Solution alcaline - MG - 100kGy		176 ± 31	15 ± 3	1,05 ± 0,01	34,9 ± 11,7
Solution alcaline - MG - 250kGy		190 ± 36	16 ± 3	0,98 ± 0,01	37,4 ± 14,2
Solution porale - FC1-MG-0kGy	non dilué	468 ± 49	39 ± 4	1,13 ± 0,03	6,5 ± 2,5
Solution porale - FC1-MG-50kGy		159 ± 31	13 ± 3	1,08 ± 0,05	0,1 ± 0,1
Solution porale - FC1-MG-100kGy		146 ± 33	12 ± 3	1,13 ± 0,05	0,2 ± 0,1
Solution porale - FC1-MG-250kGy		135 ± 46	11 ± 4	1,15 ± 0,03	3,1 ± 1,2

Tableau 21. Concentrations de COT, Eu initial et Eu dissous dans les solutions alcalines additionnées de SK.

		COT (mg _c L ⁻¹)	COT (mmol _c L ⁻¹)	[Eu _{total}] _{initial} (10 ⁻⁴ mol L ⁻¹)	[Eu _{total}] _{dissou} (10 ⁻⁶ mol L ⁻¹)
Solution alcaline - BLC - 0kGy	non dilué	< 5	0,5	1,06 ± 0,02	2,1 ± 0,7
Solution alcaline - SK - 0kGy		2840 ± 510	236 ± 42	1,00 ± 0,01	28,7 ± 4,2
Solution alcaline - SK - 50kGy		3165 ± 576	263 ± 48	1,04 ± 0,01	62,6 ± 24,6
Solution alcaline - SK - 100kGy		2915 ± 512	243 ± 43	1,09 ± 0,01	63,1 ± 8,2
Solution alcaline - SK - 250kGy		3249 ± 572	271 ± 48	1,02 ± 0,01	65,3 ± 25,3
Solution alcaline - SK - 0kGy	dilué	264 ± 47	22 ± 4	0,97 ± 0,01	12,4 ± 4,8
Solution alcaline - SK - 50kGy		275 ± 50	23 ± 4	1,09 ± 0,01	29,5 ± 9,9
Solution alcaline - SK - 100kGy		294 ± 52	24 ± 4	1,13 ± 0,01	55,7 ± 18,6
Solution alcaline - SK - 250kGy		42 ± 7	4 ± 1	0,88 ± 0,01	6,3 ± 2,5
Solution porale - FC1-SK-0kGy	Non dilué	152 ± 49	13 ± 4	1,13 ± 0,03	7,2 ± 2,8
Solution porale - FC1-SK-50kGy		227 ± 31	19 ± 3	1,08 ± 0,05	0,4 ± 0,2
Solution porale - FC1-SK-100kGy		231 ± 28	19 ± 2	0,9 ± 0,05	0,1 ± 0,1
Solution porale - FC1-SK-250kGy		39 ± 49	3 ± 4	1,13 ± 0,03	8,6 ± 3,3

22. Constante de complexation opérationnelle

Tableau 22. $\text{Log}_{10}K_{\text{COT}}$ dans les solutions alcalines additionnées de SP non diluées et diluées.

Solutions		$\text{Log}_{10}K_{\text{COT}}$
Solution alcaline - MG - 0kGy	Non dilué	18,11
Solution alcaline - MG - 50kGy		17,94
Solution alcaline - MG - 100kGy		18,01
Solution alcaline - MG - 250kGy		17,88
Solution alcaline - MG - 0kGy	dilué	18,13
Solution alcaline - MG - 50kGy		18,57
Solution alcaline - MG - 100kGy		18,43
Solution alcaline - MG - 250kGy		18,43
Solution alcaline - SK - 0kGy	Non dilué	17,13
Solution alcaline - SK - 50kGy		17,44
Solution alcaline - SK - 100kGy		17,48
Solution alcaline - SK - 250kGy		17,45
Solution alcaline - SK - 0kGy	dilué	17,79
Solution alcaline - SK - 50kGy		18,19
Solution alcaline - SK - 100kGy		18,45
Solution alcaline - SK - 250kGy		18,23

23. Données expérimentales des essais de rétention

23.1. Essais de rétention en solution alcaline additionnée de SP

Tableau 23. Conditions initiales et résultats des essais de rétention en solution alcaline additionnée de SK (en haut) et MG (en bas).

Type	[COT] _{initial} (mg _c L ⁻¹)	[Eu] _{initiale} (10 ⁻¹⁰ mol.L ⁻¹)	V _{solution} (mL)	m _{solide} (mg)	[Eu] _{solution} (10 ⁻¹³ mol.L ⁻¹)	R _d (10 ⁴ L kg ⁻¹)
Solution alcaline – BLC - 0kGy	< 5	1,6 ± 0,4	25,4 ± 0,01	103 ± 1	< 7	> 6,3
Solution alcaline – SK - 0kGy	167 ± 15	1,6 ± 0,4	25,0 ± 0,01	99 ± 1	< 7	> 6,3
Solution alcaline – SK - 50kGy	267 ± 24	1,6 ± 0,4	25,1 ± 0,01	97 ± 1	< 7	> 6,3
Solution alcaline – SK - 100kGy	270 ± 24	1,6 ± 0,4	25,3 ± 0,01	105 ± 1	< 7	> 6,3
Solution alcaline – SK - 250kGy	44 ± 4	1,7 ± 0,4	24,8 ± 0,01	100 ± 1	< 7	> 6,3

Type	[COT] _{initial} (mg _c L ⁻¹)	[Eu] _{initiale} (10 ⁻¹⁰ mol.L ⁻¹)	V _{solution} (mL)	m _{solide} (mg)	[Eu] _{solution} (10 ⁻¹³ mol.L ⁻¹)	R _d (10 ⁴ L kg ⁻¹)
Solution alcaline – BLC - 0kGy	< 5	1,6 ± 0,4	25,4 ± 0,01	10 ± 1	< 7	> 6,3
Solution alcaline – MG - 0kGy	543 ± 57	1,7 ± 0,4	24,4 ± 0,01	99 ± 1	84 ± 19	4,7 ± 0,4 (30 j)
Solution alcaline – MG - 50kGy	204 ± 17	1,7 ± 0,4	24,3 ± 0,01	100 ± 1	9,1 ± 2,1	4,5 ± 0,4 (232 j)
Solution alcaline – MG - 100kGy	185 ± 16	1,7 ± 0,4	24,2 ± 0,01	106 ± 1	6,4 ± 1,5	6,0 ± 0,5 (232 j)
Solution alcaline – MG - 250kGy	160 ± 15	1,7 ± 0,4	24,0 ± 0,01	100 ± 1	8,8 ± 2,0	4,6 ± 0,5 (97 j)

23.2. Essais de rétention en solution porale

Tableau 24. Conditions initiales et résultats des essais de rétention en solution porale.

Solution porale	[COT] _{initial} (mgc L ⁻¹)	[Eu] _{initiale} (10 ⁻¹⁰ mol.L ⁻¹)	V _{solution} (mL)	m _{solide} (mg)	[Eu] _{solution} (10 ⁻¹³ mol.L ⁻¹)	R _d (10 ⁴ L kg ⁻¹)
Solution porale - FC1-MG-0kGy	532 ± 28	6,5 ± 1,5	6,26 ± 0,01	22 ± 1	59 ± 3	3,2 ± 0,7
Solution porale - FC1-MG-50kGy	193 ± 39	6,5 ± 1,5	6,23 ± 0,01	20 ± 1	27 ± 1	7,6 ± 1,0
Solution porale - FC1-MG-100kGy	179 ± 40	6,6 ± 1,5	6,25 ± 0,01	19 ± 1	32 ± 3	6,9 ± 2,3
Solution porale - FC1-MG-250 kGy	154 ± 26	6,6 ± 1,5	6,24 ± 0,01	22 ± 1	31 ± 4	6,9 ± 3,5
Solution porale - FC1-SK-0kGy	172 ± 28	6,3 ± 1,5	6,24 ± 0,01	22 ± 1	53 ± 6	3,9 ± 2,1
Solution porale - FC1-SK-50kGy	275 ± 39	6,5 ± 1,5	6,24 ± 0,01	21 ± 1	130 ± 35	4,1 ± 4,7
Solution porale - FC1-SK-100kGy	275 ± 35	6,6 ± 1,5	6,23 ± 0,01	23 ± 1	42 ± 1	4,4 ± 4,0
Solution porale - FC1-SK-250kGy	44 ± 28	6,6 ± 1,5	6,27 ± 0,01	21 ± 1	65 ± 5	3,2 ± 1,1

24. Essais de diffusion HTO

24.1. Traitement des essais de diffusion obtenus pour l'HTO

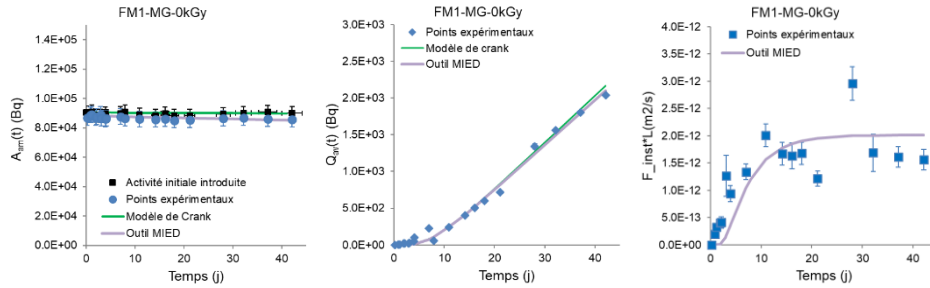


Figure 43. Résultats expérimentaux et modélisés de la diffusion de HTO dans un mortier à base de CEM I et MG non irradié.

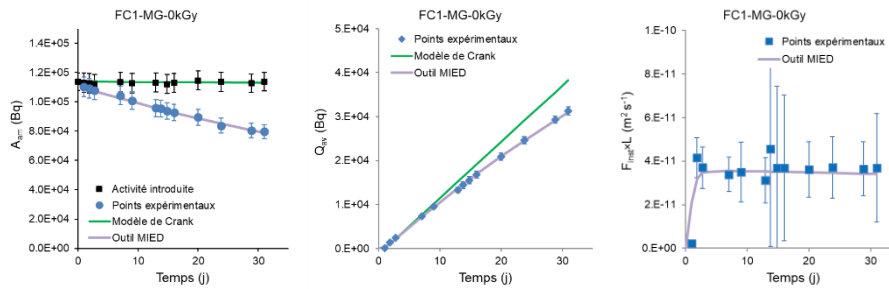


Figure 44. Résultats expérimentaux et modélisés de la diffusion de HTO dans un coulis à base de CEM I et MG non irradié.

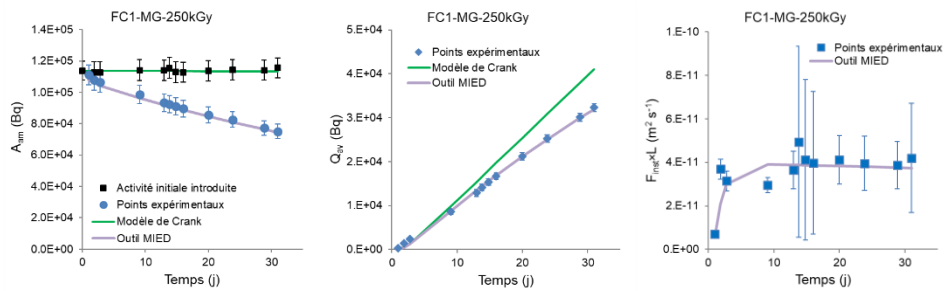


Figure 45. Résultats expérimentaux et modélisés de la diffusion de HTO dans un coulis à base de CEM I et MG irradié à 250 kGy

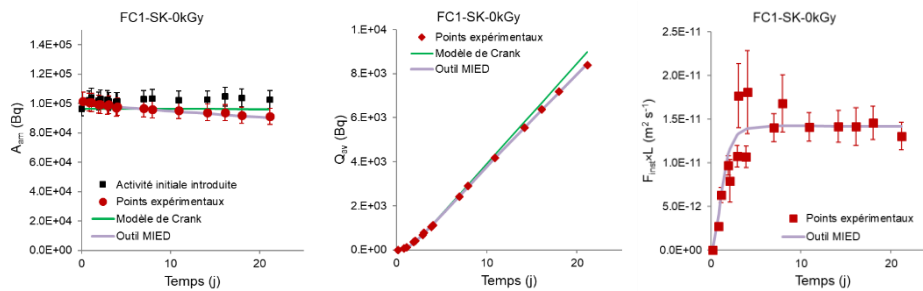


Figure 46. Résultats expérimentaux et modélisés de la diffusion de HTO dans un coulis à base de CEM I et de SK non irradié

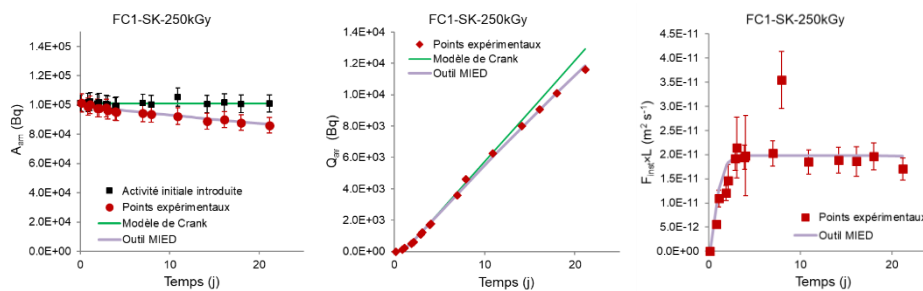


Figure 47. Résultats expérimentaux et modélisés de la diffusion de HTO dans un coulis à base de CEM I et de SK irradié à 250 kGy

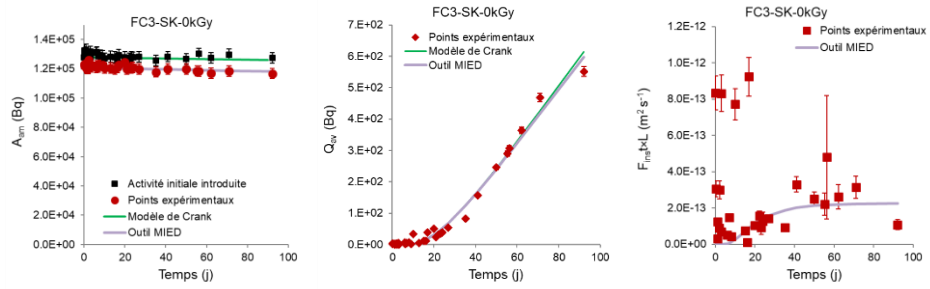


Figure 48. Résultats expérimentaux et modélisés de la diffusion de HTO dans un coulis à base de CEM III/C et de SK non irradié

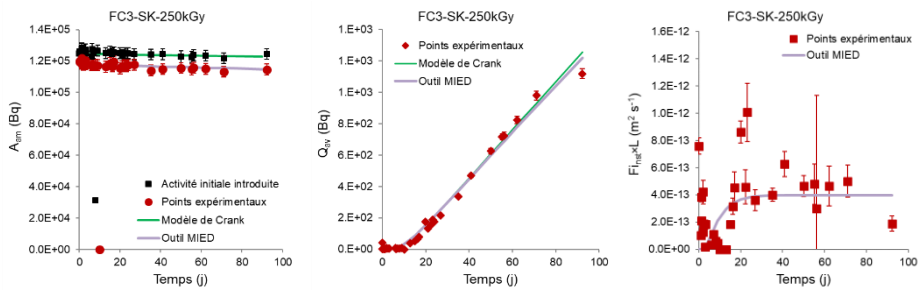


Figure 49. Résultats expérimentaux et modélisés de la diffusion de HTO dans un coulis à base de CEM III/C et de SK irradié à 250 kGy

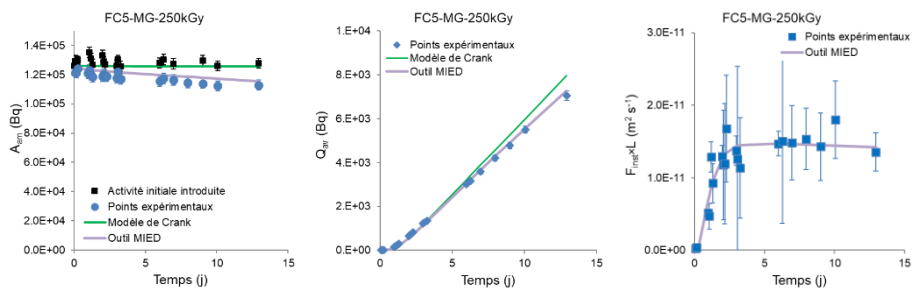


Figure 50. Résultats expérimentaux et modélisés de la diffusion de HTO dans un coulis à base de CEM V/A et de MG irradié à 250 kGy

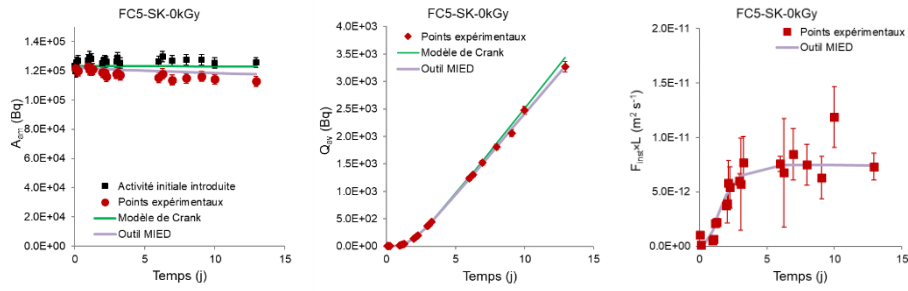


Figure 51. Résultats expérimentaux et modélisés de la diffusion de HTO dans un coulis à base de CEM V/A et de SK non irradié

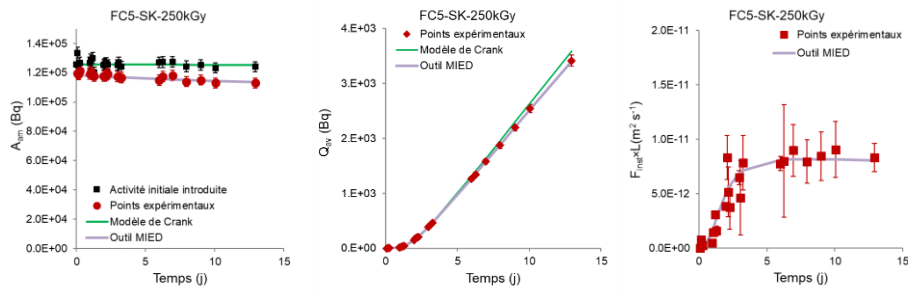


Figure 52. Résultats expérimentaux et modélisés de la diffusion de HTO dans un coulis à base de CEM V/A et de SK irradié à 250 kGy

24.2. Paramètres de diffusion obtenus pour l'HTO

Tableau 25. Paramètres de diffusion obtenus pour l'HTO - Coefficient de diffusion effectif (D_e) estimé à l'aide de l'outil MIED et apparent (D_a) avec $D_a = D_e/\omega$

Echantillon	D_e ($10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	D_a ($10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)
FM1-MG-0kGy	0,12 ± 0,04	1,1 ± 0,2
FC1-MG-0kGy	3,6 ± 0,1	6,8 ± 0,2
FC1-MG-250kGy	3,9 ± 0,3	7,4 ± 0,6
FC1-SK-0kGy	1,4 ± 0,1	2,6 ± 0,2
FC1-SK-250kGy	2,0 ± 0,1	3,8 ± 0,2
FC3-SK-0kGy	0,023 ± 0,003	4,3 ± 0,6
FC3-SK-250kGy	0,040 ± 0,001	7,4 ± 0,2
FC5-MG-250kGy	1,5 ± 0,1	2,8 ± 0,2
FC5-SK-0kGy	0,77 ± 0,02	1,4 ± 0,5
FC5-SK-250kGy	0,84 ± 0,01	1,6 ± 0,3

25. Essais de diffusion ^{152}Eu

25.1. Conditions initiales prises en compte pour les essais de diffusion en ^{152}Eu

Tableau 26. Conditions initiales prises en compte pour les essais de diffusion en ^{152}Eu pour les différents systèmes étudiés.

Cellules	m (g)	V (mL)	m/V (kg L ⁻¹)	[Eu] _{initial} (10 ⁻⁸ mol L ⁻¹)	A _{Eu-introduite} (kBq)	ω	ρ _s (g cm ⁻³)
FC1-MG-0kGy	10,2	7,54	1,35	1,3	92	0,53	2,2
FC1-MG-250kGy	9,38	7,55	1,24	1,3	93	0,53	2,0
FC1-SK-0kGy	9,64	7,61	1,27	1,1	84	0,54	2,1
FC1-SK-250kGy	10,44	7,58	1,38	1,2	89	0,52	2,2
FC3-SK-250kGy	14,31	7,84	1,83	1,6	224	0,54	1,7
FC5-MG-250kGy	15,30	7,36	2,08	1,6	235	0,54	1,8
FC5-SK-250kGy	14,43	7,72	1,87	1,6	219	0,54	1,7

25.2. Résultats obtenus à partir des essais de diffusion du traceur ^{152}Eu

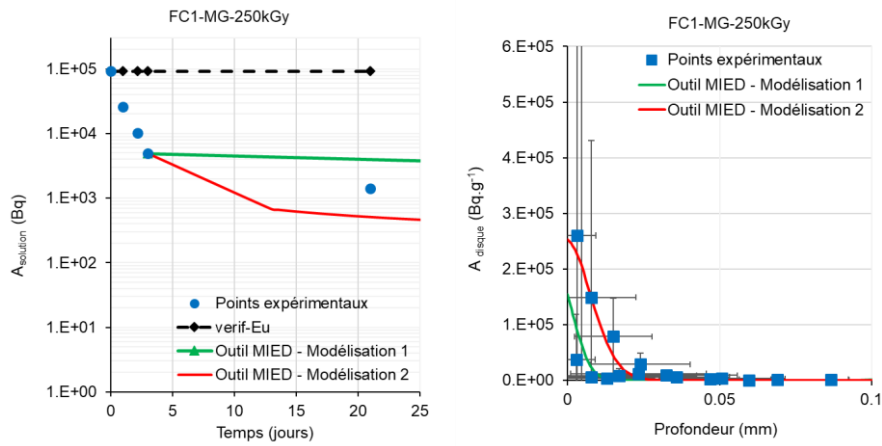


Figure 53. Evolution de l'activité résiduelle en solution et profil de diffusion du traceur ^{152}Eu pour un coulis à base de CEM I et de MG irradié à 250 kGy et après 24 jours de diffusion.

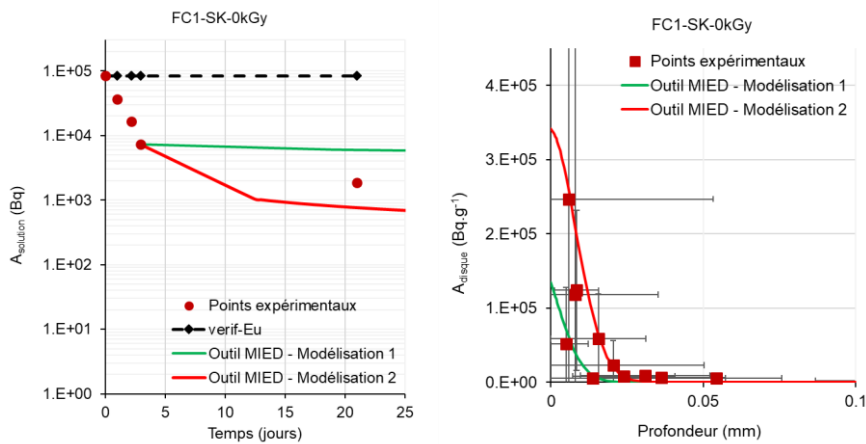


Figure 54. Evolution de l'activité résiduelle en solution et profil de diffusion du traceur ^{152}Eu pour un coulis à base de CEM I et de SK non irradié (0 kGy) et après 27 jours de diffusion.

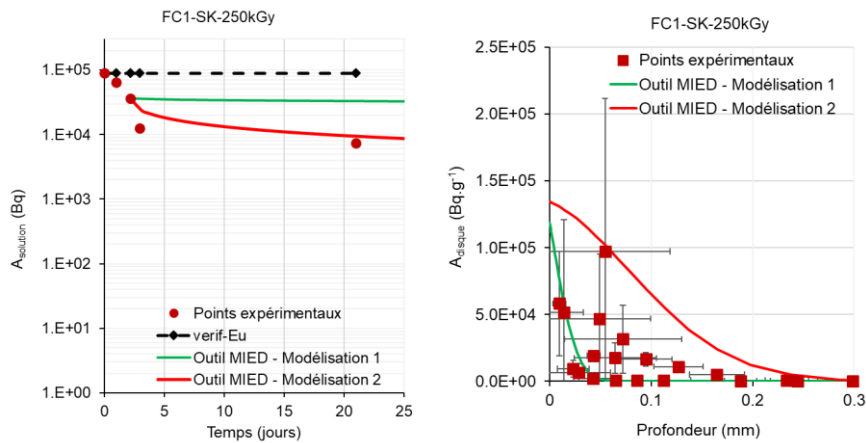


Figure 55. Evolution de l'activité résiduelle en solution et profil de diffusion du traceur ^{152}Eu un coulis à base de CEM I et de SK irradié à 250 kGy et après 30 jours de diffusion.

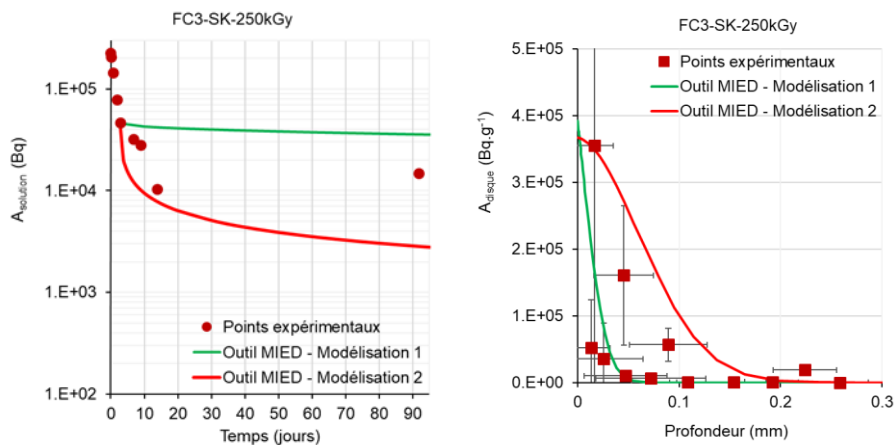


Figure 56. Evolution de l'activité résiduelle en solution et profil de diffusion du traceur ^{152}Eu pour un coulis à base de CEM III/C et de SK irradié à 250 kGy et après 91 jours de diffusion.

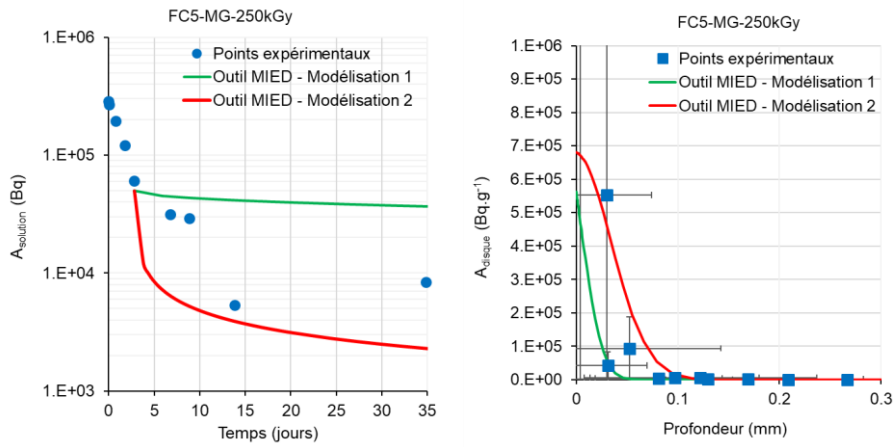


Figure 57. Evolution de l'activité résiduelle en solution et profil de diffusion du traceur ^{152}Eu pour un coulis à base de CEM V/A et de MG irradié à 250 kGy et après 35 jours de diffusion.

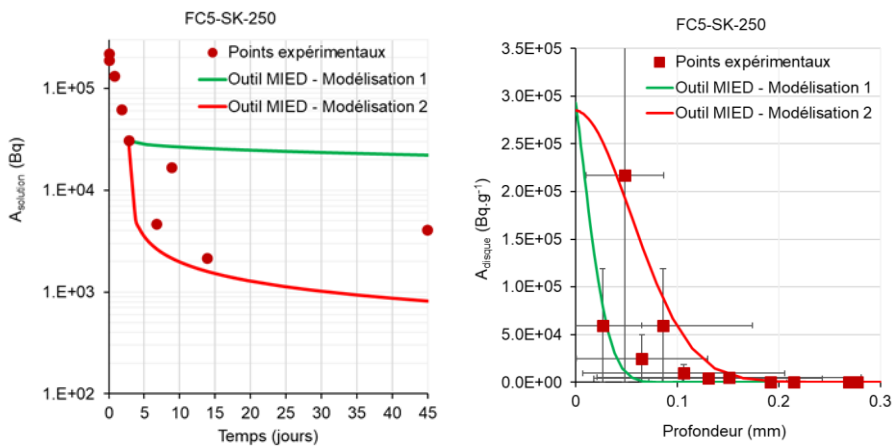


Figure 58. Evolution de l'activité résiduelle en solution et profil de diffusion du traceur ^{152}Eu pour un coulis à base de CEM V/A et de SK irradié à 250 kGy et après 44 jours de diffusion.

25.3. Paramètres de diffusion obtenus pour l' ^{152}Eu

Tableau 27. Paramètres de diffusion obtenus pour le traceur ^{152}Eu .

Cellules	D_a (Eu) modélisation-1 ($10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	D_a (Eu) modélisation -2 ($10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)
FC1-MG-0kGy	0,30	3,3
FC1-MG-250kGy	0,077	0,18
FC1-SK-0kGy	0,11	0,18
FC1-SK-250kGy	0,67	17
FC3-SK-250kGy	0,24	2,7
FC5-MG-250kGy	0,50	2,13
FC5-SK-250kGy	0,67	4,3

25.4. Bilan matière en solution

Tableau 28. Bilan matière en solution à la fin des essais de diffusion du traceur ^{152}Eu .

Cellules	%Eu mesuré sur paroi	$A_{\text{Eu-disponible}}$ (kBq)	$A_{\text{Eu-équilibre}}$ (kBq)	K_d disque (L kg^{-1})
FC1-MG-0kGy	63	34,45	2,32	10 ± 13
FC1-MG-250kGy	55	41,24	4,00	8 ± 8
FC1-SK-0kGy	60	33,90	2,18	11 ± 16
FC1-SK-250kGy	53	41,56	3,20	9 ± 10
FC3-SK-250kGy	50	112,37	13,73	13 ± 20
FC5-MG-250kGy	55	106,41	7,49	27 ± 44
FC5-SK-250kGy	48	113,89	3,86	53 ± 81