



Etude des mécanismes à l'origine des reprises d'altération : Modélisation et impact sur les verres de confinement

Maxime Fournier

► To cite this version:

Maxime Fournier. Etude des mécanismes à l'origine des reprises d'altération : Modélisation et impact sur les verres de confinement. Chimie inorganique. Université Montpellier, 2015. Français. NNT : 2015MONTS194 . tel-02025749v2

HAL Id: tel-02025749

<https://theses.hal.science/tel-02025749v2>

Submitted on 19 Feb 2019

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par l'**Université de Montpellier**

Préparée au sein de l'école doctorale I2S
Et de l'unité de recherche CEA, DEN, DTCD, SECM, LCLT

Spécialité : **Physique**

Présentée par **Maxime FOURNIER**

**ÉTUDE DES MÉCANISMES À L'ORIGINE
DES REPRISES D'ALTÉRATION.
MODÉLISATION ET ÉVALUATION DE
L'IMPACT SUR LES VERRES DE
CONFINEMENT**

Soutenue le 1^{er} octobre 2015 devant le jury composé de

Nicolas DACHEUX, Professeur, Université de Montpellier
Olivier BILDSTEIN, Ingénieur de recherche, CEA
Anne CHABAS, Maître de conférences, Univ. Paris-Est Créteil
Stéphane GIN, Directeur de recherche, CEA
Pierre FRUGIER, Ingénieur de recherche, CEA
Céline CAU DIT COUMES, Ingénieur de recherche, CEA
Jérôme CORVISIER, Enseignant chercheur, MINES ParisTech
Anabela RODRIGUES, Chargée d'Affaires, Areva

Président
Rapporteur
Rapporteur
Directeur de thèse
Encadrant
Invité
Invité
Invité



*« Agis de façon que les effets de ton action
soient compatibles avec la permanence d'une
vie authentiquement humaine sur terre »*

*« Inclus dans ton choix actuel l'intégrité future
de l'homme comme objet secondaire de ton
vouloir »*

Hans Jonas, *Le Principe Responsabilité*

Remerciements

“One of the deep secrets of life is that all that is really worth the doing is what we do for others.”

Lewis Carroll, *The Letters of Lewis Carroll*

Ce travail de thèse est le fruit de trois années passées dans les laboratoires du Commissariat à l’Energie Atomique et aux Energies Alternatives de Marcoule. J’aimerais exprimer ma reconnaissance à Bruno Lorrain, chef du Service d’Etude et Comportement des Matériaux de Conditionnement (SECM) et Frédéric Angéli, chef du Laboratoire d’étude du Comportement à Long Terme des matériaux de conditionnement (LCLT) de m’avoir accueilli dans leur unité de recherche et d’avoir mis à ma disposition les moyens nécessaires à la réalisation de mes travaux. Cette étude a été rendue possible par la collaboration entre le CEA et Areva au travers d’un contrat de cofinancement. Je souhaite remercier Anabela Rodrigues, Sophie Bétremieux et Céline Roussel, chargées du suivi de cette thèse pour Areva, de l’intérêt porté à mes travaux. Merci également à Isabelle Ribet, chef du projet Vestale, pour son attention et ses conseils.

Je tiens à remercier Anne Chabas du Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques (Université Paris-Est Créteil) et Olivier Bildstein du Laboratoire de Modélisation des Transferts dans l’Environnement (CEA) qui m’ont fait l’honneur de rapporter ce travail de thèse. Le Professeur Nicolas Dacheux du Laboratoire des Interfaces de Matériaux en Evolution (Université de Montpellier), pour avoir accepté de présider le jury. Céline Cau dit Coumès du Laboratoire de Physico-Chimie des matériaux Cimentaires (CEA) et Jérôme Corvisier du Centre de Géosciences de MINES Paris Tech d’avoir pris part à ce jury.

Un immense merci à Pierre Frugier pour avoir encadré cette thèse. Ta disponibilité de tous les instants et ton accompagnement dans la prise en main de l’outil de modélisation m’ont permis de franchir les obstacles. A mon Directeur de thèse, Stéphane Gin : Stéphane, tu as su me transmettre ton goût pour la recherche, me convainquant de devenir ton étudiant pour trois

ans. Je n'ai jamais regretté ce choix qui m'a tant apporté, personnellement et professionnellement. Grâce à toi j'ai pu m'investir dans d'autres projets, en marge de la thèse, qui m'ont apporté confiance et expérience.

Il est une autre personne dont l'engagement, la passion, l'accompagnement, m'ont convaincu de poursuivre en thèse à l'issue de mon stage de dernière année d'école d'ingénieurs. Sara Mercado, sois ici remerciée d'avoir participé aussi activement à mon accueil au LCLT. Ton exemple et tes qualités ne sont pas étrangers à l'aboutissement de ce travail.

Que l'ensemble des personnels du LCLT sache le bonheur qui a été le mien de travailler à leur côté pendant ces trois années ! J'aurai ici un mot pour chacun mais ces quelques phrases ne suffiront pas à exprimer toute ma reconnaissance.

Frédéric Bouyer pour ses conseils d'analyste chevronné, de ceux qui savent faire la différence entre justesse et précision.

Florence Bruguier, brillante et persévérante expérimentatrice, cuisinière de choc. Merci pour ta présence et ton soutien dans les moments difficiles.

Jean-Louis Chouchan, toi qui œuvre tant pour la cohésion de l'équipe, tu nous manqueras cruellement au printemps prochain.

Emmanuelle Garcès pour ton dynamisme stimulant depuis ton arrivée au LCLT.

Nicole Godon que je n'ai jamais réussi à déranger (j'ai pourtant essayé !) et qui a su m'accorder du temps, avec douceur et gentillesse.

Patrick Jollivet et son impressionnante maîtrise des protocoles d'altération, du calcul mental et des ordres de grandeur.

Loïc Marchetti pour m'avoir sauvé la mise quand il s'est agi de résoudre — sans erreur et dans un temps imparti — de complexes intégrales.

Céline Marcou pour son bon goût et nos collaborations fructueuses sur Excel, les broyeurs et la DRX. Pour sa succulente tarte aux myrtilles par un bel après-midi ensoleillé sur les hauteurs de l'Ardèche ! Sébastien Mistral pour m'avoir fait l'amitié d'assister à ma soutenance.

Jean-Pierre Mestre et son œil aiguisé, pour les heures partagées devant l'écran du MEB.

Yves Minet pour sa grande culture et ses croissants aux amandes du mercredi.

Géraldine Parisot, Mylène Aragon et Sandra Contat pour avoir, sans faillir, analysé mes aliquotes, parfois dans l'urgence malgré un planning serré, et pour m'avoir confié leur bête de course.

Pierrette Perrat pour sa bonne humeur contagieuse.

Chantal Sanchez pour avoir répondu avec une grande patience à tous nos caprices d'expérimentateurs.

Valérie Sivera qui seule sait trouver le bon formulaire.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans les collaborations et les échanges auxquels ont donné lieu ces pérégrinations scientifiques. A mes collègues du LDMC, du LMPA et du LP2C que je ne pourrais tous citer mais dont l'aide précieuse a permis la finalité de ce travail ; mes pensées vont en particulier à Pascal Antonucci, Lionel Campayo, Myriam Chartier, Isabelle Giboire, Christophe Jégou, Nicolas Massonni, Hélène Nonnet, Bruno Pénelon, Sylvain Peugeot, Sophie Schuller et Magaly Tribet. Pour nos discussions passionnantes, merci à Yaohiro Inagaki de l'Université de Kyushu, Karel Lemmens du SCK-CEN, Diane Rébiscoul du CEA, Joe Ryan de PNNL, Rubben Snellings de VITO, Laurent de Windt des MINES ParisTech et à l'équipe des Matériaux à Porosité Contrôlée de l'Université de Haute Alsace. Un hommage particulier à Christelle Martin de l'Andra et Karine Ferrand du SCK-CEN pour nos échanges et pour m'avoir fait l'immense plaisir d'assister à ma soutenance. Pour leurs conseils et leur travail remarquable, merci à Laurent Dupuy de Biophy Research, Pascale Colombel et Laurent Duffours de PrimeVerre, Michèle Pereau du Groupe Ingénierie de l'Information du CEA, Bernadette Lacan et Pascale Decomble de l'Ecole doctorale I2S. Merci à MoSci Corporation pour la fourniture du verre ISG, support indispensable de tous ces travaux.

Au terme de mes études, je tiens à rendre hommage à tous les enseignants qui, par leur passion et leur dévouement, m'ont donné l'envie d'apprendre. J'exprime toute ma gratitude à l'équipe pédagogique de l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Limoges (ENSIL) — en particulier au Professeur Jean-Marie Baronnet qui a su m'accorder sa confiance —, aux enseignants des classes préparatoires du lycée Blaise Pascal de Clermont-Ferrand et à ceux de l'Institution Sainte-Marie de Riom.

Mes camarades d'infortune, forçats de la paillasse : Hélène A., Mélanie, Romain, Clém', Marie, Tom, Mathieu, Elodie B., Hélène P., Judith, Caro, Pierrick, Sarah, Lindsey, Victor et les plus jeunes, Alexandra et Léna. Certains d'entre vous ont déjà franchi la ligne d'arrivée, d'autres sont engagés dans la dernière ligne droite alors que les derniers ont encore du temps devant eux pour profiter de cette expérience unique. Ce fut un plaisir immense de vous côtoyer ! Aurélien Ull, Marc Samman et Gaétan Annaloro pour leur aide, je vous souhaite bonne continuation et n'oublierai pas que certains résultats de cette thèse n'auraient pu exister sans vous. Tous les amis qui m'ont soutenu tout au long de ces trois ans : Alex, Camille, Claire, Emilie, Jessica, Joël, Julie, Lucie (depuis 10 ans déjà !), Lucile, Marie-Laure, Marielle, Mathilde, Morgane, Simon, Véro.

Elodie Nicoleau avec qui une solide amitié est née dès le jour de notre rencontre. Elodie, je ne saurai jamais assez te remercier pour tout ce que tu m'as apporté. Pour tous nos moments de complicité, pour ton aide et nos collaborations scientifiques fructueuses. Nos travaux menés de front et ces milliers de déterminations ICP. Merci également à Thomas pour sa bienveillance, pour nos 02:02:45 à Monteils et nos 01:27:05 à Uzès.

Mes grands-parents pour leur soutien de tous les jours depuis toujours. Que mes parents trouvent dans l'aboutissement de ces travaux la récompense des sacrifices consentis pour me permettre de poursuivre mes études dans les meilleures conditions.

Sommaire

Remerciements	v
----------------------------	----------

Sommaire	ix
-----------------------	-----------

Glossaire des minéraux	xiii
-------------------------------------	-------------

Glossaire des essais	xv
-----------------------------------	-----------

Introduction générale	1
------------------------------------	----------

CHAPITRE 1 Contexte et enjeux	5
--	----------

1.1. Les déchets radioactifs et leur gestion.....	5
--	----------

1.2. Altération par l'eau des verres borosilicatés	7
---	----------

1.2.1. Mécanismes.....	7
------------------------	---

1.2.2. Cinétique	10
------------------------	----

1.2.3. Reprise d'altération et questionnements associés.....	13
--	----

1.3. Reprise d'altération, état de l'art	13
---	-----------

1.3.1. Les reprises d'altération en lixiviation.....	14
--	----

1.3.2. Un mécanisme macroscopique	23
---	----

1.3.3. Approches thermodynamique et cinétique	24
---	----

1.3.4. Modélisation des reprises d'altération	26
---	----

1.4. Conclusions du chapitre 1	31
---	-----------

CHAPITRE 2 Etudier le comportement à long terme : méthodologies et protocoles	33
--	-----------

2.1. Préparation du verre ISG	34
--	-----------

2.2. Essais de lixiviation	36
---	-----------

2.3.	Détermination du paramètre S	39
2.3.1.	Distribution de taille de particules et surface géométrique développée par des particules dispersées	39
2.3.2.	Mesure de la surface spécifique développée par des particules dispersées par adsorption de gaz	40
2.3.3.	Surface réactive d'une poudre de verre	41
2.4.	Techniques de caractérisation du solide	45
2.4.1.	Diffraction des rayons X	45
2.4.2.	Microscopie électronique à balayage	45
2.4.3.	Analyse thermogravimétrique	46
2.5.	Analyses des solutions	46
2.5.1.	Spectrométrie d'émission optique	46
2.5.2.	Spectrophotométrie	46
2.6.	Expression des quantités de verre altéré	47
2.7.	Modélisation du comportement à long terme des verres	48

CHAPITRE 3 Caractérisation des reprises d'altération 53

3.1.	Cinétique des reprises d'altération.....	53
3.1.1.	Vitesses de reprise d'altération	54
3.1.2.	Comparaison aux résultats acquis sur le verre SON68, effets des compositions du verre et de la solution	55
3.1.3.	Comparaison aux vitesses initiales	56
3.1.4.	Effet du rapport S/V	58
3.1.5.	Effet de la température	60
3.1.6.	Conclusions de la section 3.1	61
3.2.	Précipitations associées à la reprise d'altération.....	62
3.2.1.	Précipitations aux premiers instants	63
3.2.2.	Nucléation-croissance des zéolithes	65
3.2.3.	Précipitation massive de zéolithes	66
3.2.4.	De l'amorphe au cristal.....	68
3.2.5.	Effet du pH sur les phases secondaires précipitées	73
3.2.6.	Zéolithes P : état des connaissances.....	75
3.2.7.	Conclusions de la section 3.2	77

CHAPITRE 4 L'ensemencement : nouvel outil d'étude des reprises d'altération..... 79

4.1.	L'ensemencement : de l'industrie à l'étude de l'altération des verres.....	79
4.1.1.	Synthèse de zéolithes assistée par ensemencement	79

4.1.2.	Altération de verres nucléaires mis en contact avec des zéolithes naturelles ou néoformées	82
4.2.	Synthèse de germes adaptés à l'ensemencement	85
4.2.1.	Protocole de synthèse.....	85
4.2.2.	Caractérisation des germes	86
4.2.3.	Solubilité des germes	89
4.3.	Impact de l'ensemencement sur l'altération du verre en environnement alcalin.....	90
4.3.1.	Effets du pH et du rapport S/V	90
4.3.2.	Incidence de la quantité de germes.....	94
4.4.	L'ensemencement : un outil d'exploration des plus bas pH et températures	95
4.4.1.	Altération du verre en présence de germes à 90 °C et $\text{pH}_{90\text{ °C}} < 10,5$	96
4.4.2.	Altération du verre en présence de germes à 30 °C.....	102
4.5.	Conclusions du chapitre 4	103

CHAPITRE 5 Vers la modélisation des reprises d'altération 107

5.1.	Démarche et paramétrage.....	108
5.1.1.	Des équations simples pour décrire la nucléation-croissance des zéolithes.....	108
5.1.2.	Construction des pôles du gel.....	110
5.1.3.	Constante de solubilité de la zéolithe Na-P2.....	116
5.1.4.	Construction d'un fichier d'entrée HYTEC	118
5.2.	Résultats.....	123
5.3.	Discussion	137
5.3.1.	Modèle de nucléation-croissance des zéolithes.....	137
5.3.2.	Effet de l'écart à l'équilibre sur les vitesses de nucléation et de croissance des zéolithes	138
5.3.3.	Composition du gel	138
5.4.	Application du modèle à des fins prédictives : cas d'un milieu au pH non régulé.....	140
5.5.	Conclusions du chapitre 5 et questions ouvertes	143

Conclusion générale..... 145

Références bibliographiques 153

ANNEXE 1 Caractérisation des pellicules d'altération formées en milieux alcalins par ToF-SIMS..... 171

ANNEXE 2 Données expérimentales	175
--	------------

Glossaire des minéraux

Ce glossaire répertorie les phases minérales citées dans le présent document. Sauf indication contraire, les informations fournies proviennent de l'Association internationale des zéolithes (www.iza-online.org), de la base de données minéralogie webmineral.com et du Mindat Project (www.mindat.org).

Minéral	« Famille »	Composition indicative
Acmite	Pyroxène	$\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ (synonyme : aegirine)
ACP-GIS (1)	Zéolithe	$\text{Al}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{PO}_4$ (Feng <i>et al.</i> , 1997)
Albite	Feldspath	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Amicite	Zéolithe	$ \text{K}_4, \text{Na}_4 (\text{H}_2\text{O})_{10} [\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}]$
Analcime	Zéolithe	$ \text{Na} (\text{H}_2\text{O}) [\text{AlSi}_2\text{O}_6]$
Apatite	Phosphate	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$ (OH, F, Cl)
Calcite	Carbonate	CaCO_3
Chabazite (-Na)	Zéolithe	$[(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}_{0,5})_x (\text{H}_2\text{O})_{12}] [\text{Al}_x\text{Si}_{12-x}\text{O}_{24}] \quad x = 2,5 - 4,8$
Clinoptilote (-K)	Zéolithe	$[(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}_{0,5}, \text{Sr}_{0,5}, \text{Ba}_{0,5}, \text{Mg}_{0,5})_6 (\text{H}_2\text{O})_{20}] [\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}]$
Eucryptite	Nésosilicate	LiAlSiO_4
Garronite	Zéolithe	$[(\text{Ca}_{0,5}, \text{Na})_6 (\text{H}_2\text{O})_{14}] [\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}]$
Gibbsite	Hydroxyde	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Gismondine	Zéolithe	$ \text{Ca}_4 (\text{H}_2\text{O})_{18} [\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}]$
Gmelinite (-Na)	Zéolithe	$[(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}_{0,5})_8 (\text{H}_2\text{O})_{22}] [\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}]$
Gobbinsite	Zéolithe	$[(\text{Na}, \text{Ca}_{0,5})_6 (\text{H}_2\text{O})_{12}] [\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}]$
Gonnardite	Zéolithe	$[(\text{Na}, \text{Ca}_{0,5})_{8-10} (\text{H}_2\text{O})_{12}] [\text{Al}_{8+x}\text{Si}_{12-x}\text{O}_{40}] \quad x = 0 - 2$
Gyrolite	Phyllosilicate	$\text{NaCa}_{16}\text{Si}_{23}\text{AlO}_{60}(\text{OH})_8 \cdot 64 \text{H}_2\text{O}$
Hydroxyapatite	Phosphate	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$
Jadéite	Pyroxène	$\text{NaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6$
Kaolinite	Phyllosilicate	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
K-feldspath	Feldspath	$(\text{K}, \text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$
MAPO-43	Zéolithe	$(\text{Al}_6\text{Mg}_2)\text{P}_8\text{O}_{32} \cdot 2 \text{NC}_6\text{H}_{16}$ (Pluth <i>et al.</i> , 1989)
MAPSO-43	Zéolithe	$(\text{Mg}, \text{Al}, \text{P}, \text{Si})\text{O}_2$ (Flanigen <i>et al.</i> , 1986)

Minéral	« Famille »	Composition indicative
Merlinoite	Zéolithe	$ (K, Ca_{0,5}, Ba_{0,5}, Na)_{10}(H_2O)_{22} [Al_{10}Si_{22}O_{64}]$
Mésolite	Zéolithe	$Na_2Ca_2Al_6Si_9O_{30} \cdot 8 H_2O$
Montmorillonite	Phyllosilicate	$(Na, Ca)_{0,3}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot n H_2O$
Mordenite	Zéolithe	$ (Na_2, Ca, K_2)_4(H_2O)_{28} [Al_8Si_{40}O_{96}]$
Na-beidellite	Phyllosilicate	$Na_{0,5}Al_2(Si_{3,5}Al_{0,5})O_{10}(OH)_2 \cdot n H_2O$
Natrolite	Zéolithe	$ Na_2(H_2O)_2 [Al_2Si_3O_{10}]$
Néphéline	Feldspathoïde	$NaAlSiO_4$
Nontronite	Phyllosilicate	$Na_{0,3}Fe_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot n H_2O$
Orthoclase	Feldspath	$KAlSi_3O_8$
Phillipsite (-K)	Zéolithe	$ (K, Na, Ca_{0,5})_x(H_2O)_{12} [Al_xSi_{16-x}O_{32}] \quad x = 3,8 - 6,4$
Pollucite	Zéolithe	$ (Cs, Na_n)(H_2O)_n [AlSi_2O_6] \quad Cs + n = 1$
Powellite	Molybdate	$CaMoO_4$
SAPO-43	Zéolithe	$Al_2(PO_4)_2(C_3H_{10}N) \quad (\text{Helliwell } et al., 1993)$
Saponite	Phyllosilicate	$Ca_{0,25}(Mg, Fe)_3((Si, Al)_4O_{10})(OH)_2 \cdot n H_2O$
Thompsonite (-Ca)	Zéolithe	$ Ca_2, Na(H_2O)_6 [Al_5Si_5O_{20}]$
TMA-gismondine	Zéolithe	$(CH_3)_4NAISi_3O_8 \cdot H_2O \quad (\text{Baerlocher et Meier, 1970})$
Tobermorite	C-S-H	$Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2 \cdot 4 H_2O$
Vatérite	Carbonate	$CaCO_3$
Weeksite	Nésosilicate	$K_2(UO_2)_2Si_6O_{15} \cdot 4 H_2O$
Zéolithe B	Zéolithe	Désuet, se reporter à zéolithe P
Zéolithe K-H	Zéolithe	$K_2Al_2Si_4O_{12} \cdot x H_2O$
Zéolithe Na-P1	Zéolithe	$Na_6Al_6Si_{10}O_{32}(H_2O)_{12} \quad (\text{Baerlocher et Meier, 1972})$
Zéolithe Na-P2	Zéolithe	$Na_4Al_4Si_{12}O_{32} \cdot 14 H_2O \quad (\text{Hansen } et al., 1990)$
Zéolithe Na-P3	Zéolithe	
Zéolithe P	Zéolithe	$(NaAlO_2)_7(SiO_2)_9$
Zéolithe P _c	Zéolithe	Désuet, se reporter à zéolithe Na-P1
Zéolithe P _o	Zéolithe	Désuet, se reporter à zéolithe Na-P3
Zéolithe P _i	Zéolithe	Désuet, se reporter à zéolithe Na-P2

Glossaire des essais

Ce glossaire répertorie le référencement et les conditions expérimentales des différents essais présentés dans le présent document. Se reporter également au chapitre 2, section 2.2 p. 36.

La nomenclature des essais reprend le formalisme : Identifiant – $S/V(\text{m}^{-1})$ – pH. Les identifiants distinguent quatre familles : **(i) RA** pour les expériences nonensemencées dédiées à l'étude des reprises d'altération, **(ii) E** pour les expériences ensemencées, **(iii) Z** pour les mesures de solubilité des germes de zéolithes et **(iv) VO** pour les mesures de vitesses initiales. Les identifiants en majuscules repèrent les essais menés à 90 °C et les identifiants en minuscules ceux menés à 30 °C. Le pH est toujours annoncé à la température de l'essai.

Essai	T (°C)	S/V (m^{-1})	pH_T	$[\text{Na}^+]_0$ (mM)	Chapitre	Particularités
RA-1770-11,3	90	1 770	11,3	250	3	-
RA-1770-11,0	90	1 770	11,0	79	3	-
RA-1770-10,7	90	1 770	10,7	25	3	-
RA-1770-10,4	90	1 770	10,4	10,3	4	-
RA-1770-10,1	90	1 770	10,1	5,0	4	-
RA-1770-L	90	1 770	libre ^c	0	4	pH non régulé
RA-70-11,3	90	70	11,3	250	3	$[\text{Si}]_0 = 92 \text{ mM}^c$
RA-70-11,0	90	70	11,0	79	3	$[\text{Si}]_0 = 23 \text{ mM}^c$
RA-70-10,7	90	70	10,7	25	3	$[\text{Si}]_0 = 10 \text{ mM}^c$
ra-1770-13,1	30	1 770	13,1	250	3	$\text{pH}_{30^\circ\text{C}} 13,1 \sim \text{pH}_{90^\circ\text{C}} 11,3$
ra-1770-12,7	30	1 770	12,7	79	3	$\text{pH}_{30^\circ\text{C}} 12,7 \sim \text{pH}_{90^\circ\text{C}} 11,0$
ra-1770-12,3	30	1 770	12,3	25	3	$\text{pH}_{30^\circ\text{C}} 12,3 \sim \text{pH}_{90^\circ\text{C}} 10,7$
E-1770-11,3	90	1 770	11,3	250	4	$S_z/S = 0,07^d$
E-1770-11,0	90	1 770	11,0	79	4	$S_z/S = 0,07$
E-1940-11,0max ^a	90	1 940	11,0	79	4	$S_z/S = 1,1$
E-1940-11,0moy ^a	90	1 940	11,0	79	4	$S_z/S = 0,3$
E-1940-11,0min ^a	90	1 940	11,0	79	4	$S_z/S = 0,07$
E-1940-11,0ref ^a	90	1 940	11,0	79	4	$S_z/S = 0$
E-1770-10,7	90	1 770	10,7	25	4	$S_z/S = 0,07$

Essai	T (°C)	S/V (m ⁻¹)	pH _T	[Na ⁺] ₀ (mM)	Chapitre	Particularités
E-1770-10,4	90	1 770	10,4	10,3	4	$S_z/S = 0,07$
E-1770-10,1	90	1 770	10,1	5,0	4	$S_z/S = 0,07$
E-1770-Lmax	90	1 770	libre ^b	0	4	$S_z/S = 1,1$
E-1770-Lmin	90	1 770	libre ^b	0	4	$S_z/S = 0,07$
E-70-11,3	90	70	11,3	250	4	[Si] ₀ = 92 mM ^c , $S_z/S = 1,5$
E-70-11,0	90	70	11,0	79	4	[Si] ₀ = 23 mM ^c , $S_z/S = 1,5$
E-70-10,7	90	70	10,7	25	4	[Si] ₀ = 10 mM ^c , $S_z/S = 1,5$
e-1770-13,1	30	1 770	13,1	250	4	$S_z/S = 0,07$, [Si] ₀ = 92 mM ^c
e-1770-12,7	30	1 770	12,7	79	4	$S_z/S = 0,07$, [Si] ₀ = 23 mM ^c
e-1770-12,3	30	1 770	12,3	25	4	$S_z/S = 0,07$, [Si] ₀ = 10 mM ^c
Z-0,2-11,3	90	0,2 ^e	11,3	250	4	-
Z-0,2-11,0	90	0,2 ^e	11,0	79	4	-
Z-0,2-10,7	90	0,2 ^e	10,7	25	4	-
Z-0,2-10,4	90	0,2 ^e	10,4	10,3	4	-
Z-0,2-10,1	90	0,2 ^e	10,1	5,0	4	-
Z-0,2-9,8	90	0,2 ^e	9,8	2,5	4	-
Z-0,2-9,5	90	0,2 ^e	9,5	1,2	4	-
V0-1-11,3	90	≈ 1	11,3	250	3	essai répliqué
V0-1-11,0	90	≈ 1	11,0	79	3	essai répliqué
V0-1-10,7	90	≈ 1	10,7	25	3	essai répliqué
RAN2-1770-11,0	90	1 770	11,0	79	3	atmosphère inerte (N ₂)
REP-1770-11,3 ^a	90	1 770	11,3	250	3	dix réacteurs identiques

^a Ces essais sont les seuls à être menés avec la fraction granulométrique 20-40 µm.

^b Il s'agit ici du rapport S_z/V entre la surface développée par les zéolithes et le volume de solution.

^c Les essais à pH « libre » sont menés en eau initialement pure, puis le pH est laissé dériver librement.

^d Avec un rapport S/V de 70 m⁻¹, l'atteinte de la chute de vitesse nécessiterait une quantité de silicium supérieure à celle contenue dans le verre. Une quantité initiale de silicium [Si]₀ est donc ajoutée au milieu.

^e Le rapport S_z/S représente le rapport entre la surface des zéolithes et celle du verre.

Introduction générale

« La recherche et la mise en œuvre des moyens nécessaires à la mise en sécurité définitive des déchets radioactifs sont entreprises afin de prévenir ou de limiter les charges qui seront supportées par les générations futures. »

Code de l'environnement, Art. L542-1

A l'instar du Royaume-Uni, du Japon, de la Russie ou de l'Inde, la France a fait le choix de traiter le combustible nucléaire usé avec pour objectif la récupération des matières recyclables : uranium résiduel et plutonium. Ces matières valorisables sont séparées des déchets ultimes — produits de fission et actinides mineurs — qui représentent environ 0,7 % de la masse du combustible usé et doivent être conditionnés. Ce principe a été érigé en loi par l'article L542-1-2 du code de l'environnement mentionnant que *« la réduction de la quantité et de la nocivité des déchets radioactifs est recherchée notamment par le traitement des combustibles usés et le traitement et le conditionnement des déchets radioactifs »*. S'il nécessite des investissements matériels importants, le traitement du combustible permet, par la réutilisation du plutonium, de disposer de ressources énergétiques supplémentaires. Il assure également la réduction du volume — d'un facteur 4 comparé à une gestion directe du combustible — et de la radiotoxicité — d'un facteur 10 — des déchets ultimes. Que le combustible soit ou non traité, le coût de l'aval du cycle (c.-à-d. de la gestion des matières radioactives issues de l'irradiation du combustible) reste identique, de l'ordre de 6 % du prix de l'électricité.

Les résidus non valorisables issus du traitement des combustibles usés produits par l'industrie électronucléaire représentent l'essentiel des déchets de haute activité qui concentrent, dans un volume réduit, la majeure partie de la radioactivité. Historiquement, deux postures ont été envisagées pour gérer ces radionucléides à vie longue : (i) les diluer, de sorte que leur concentration soit assez basse pour être rejetée dans l'environnement sans mesure de radioprotection ou (ii) les concentrer et les immobiliser dans un solide stable. La seconde

approche est aujourd'hui retenue comme préalable à l'entreposage et au stockage des déchets radioactifs. Elle succède à une étape de concentration qui permet de réduire les volumes à traiter, donc les coûts qui y sont associés.

C'est pour confiner ses déchets de haute activité que la France a mis en place un procédé de vitrification. Le traitement du combustible à des fins militaires débute en 1958 dans l'atelier UP1 (Usine Plutonium n°1) du site de Marcoule (Gard). Il faut ensuite attendre 1966 et la mise en service de l'atelier UP2 à la Hague (Manche) pour que commence le traitement des combustibles « graphite-gaz » à des fins civiles. Dix ans plus tard, un nouvel atelier est greffé en tête d'UP2 pour retraiter les combustibles à eau légère. Rebaptisé UP2 400, cet atelier peut traiter 400 tonnes de combustible par an, dont une partie provient de l'étranger. Dans le même temps commence l'exploitation de l'Atelier de Vitrification de Marcoule destiné au conditionnement des déchets de haute activité produits par UP1. Enfin, les unités de traitement UP3 et UP2 800 sont inaugurées en 1989 et 1995 ; elles intègrent les six chaînes de vitrification des ateliers R7 (1989) et T7 (1992) gérées par Cogema, devenue AREVA NC. En 2013, l'inventaire français s'élevait à 20 000 colis de verre, soit environ 50 % de la production mondiale.

Reste alors à concevoir une solution pour la gestion à très long terme de ces colis de déchets vitrifiés. A ce titre, le stockage en couche géologique profonde s'est imposé comme la solution de référence : il assure à la fois la protection de la biosphère vis-à-vis d'un éventuel risque radioactif et celle des colis face à de potentielles intrusions humaines, involontaires ou malintentionnées. La France a choisi une roche sédimentaire datant du Callovo-Oxfordien (155 millions d'années), épaisse de 130 m et située à plus de 400 m de profondeur, à la limite de la Meuse et de la Haute-Marne (site de Bure). Cette formation, constituée de carbonates (25 à 40 %), de minéraux argileux (25 à 55 %) et de minéraux détritiques, est assez étendue pour accueillir environ 7 000 m³ de déchets de haute activité et 80 000 m³ de déchets de moyenne activité à vie longue. Elle est faiblement perméable (10^{-12} à 10^{-14} m·s⁻¹) et faiblement poreuse (12 à 18 % avec des pores de taille inférieure à 0,1 µm), ce qui lui confère un fort pouvoir de rétention des radionucléides. Il s'agit d'une propriété importante car la sûreté du stockage repose sur une succession de barrières interposées entre les radionucléides et la biosphère. Dans le concept de stockage tel qu'il est actuellement défini, les colis de verre sont protégés par un surconteneur en acier non allié et placés dans des tunnels, longs d'une centaine de mètres, donnant sur une galerie d'exploitation.

Plus de trente ans de recherche ont été consacrés à la science du verre et à la prédiction de son comportement en situation de stockage. Les études se focalisent aussi bien sur des processus à l'échelle de l'atome que sur des évaluations de performance globales s'étendant sur des dizaines de milliers d'années. Elles ont montré l'absence d'effet de la radioactivité sur les propriétés de confinement du verre et le maintien de l'homogénéité de la matrice vitreuse dans le temps. Une part importante des recherches s'est attachée à décrire les conséquences de l'action de l'eau :

en effet, en stockage, le verre se trouvera au contact de l'eau souterraine quand la corrosion aura percé le surconteneur. La composition du verre a été choisie pour offrir une bonne résistance à l'eau et pour que les produits d'altération formés à la surface du verre lors de l'interaction avec la solution forment une barrière qui ralentit les échanges. Schématiquement, au contact du réseau vitreux, l'eau entraîne la libération en solution de ses éléments constitutifs, notamment le silicium. Certains éléments, partiellement ou totalement hydrolysés, se redéposent à la surface du verre, participant à la formation d'un « gel » qui limite le transport des espèces réactives, donc l'altération du verre. Initialement rapide (environ $1\text{ }\mu\text{m}\cdot\text{j}^{-1}$ à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ en eau pure pour le verre de référence SON68, verre inactif simulant le verre nucléaire français R7T7, historiquement le plus étudié), sa vitesse d'altération chute de quatre ordres de grandeur avec la constitution du gel, sans toutefois s'annuler : perdure alors une faible vitesse « résiduelle ». La stabilité du gel et sa capacité de passivation permettent, dans des conditions nominales, de garantir une durée de vie des colis de verre de plusieurs centaines de milliers à quelques millions d'années suivant les hypothèses retenues.

Cependant, des études menées par plusieurs groupes à travers le monde ont mis en évidence le phénomène de reprise d'altération dans des conditions expérimentales particulières, notamment en environnement alcalin — conséquence de la dissolution de verres riches en alcalins ou d'un environnement cimentaire — et à des températures relativement élevées. Phénomène brutal et encore mal connu, la reprise d'altération se traduit par une subite accélération de la vitesse d'altération du verre, due à la déstabilisation du gel qui perd tout ou partie de ses propriétés de passivation. La compréhension de l'origine des reprises et l'évaluation de leurs conséquences sont donc des enjeux majeurs pour prédire le comportement à long terme des verres nucléaires. Toutefois, leur étude est complexifiée par l'existence d'une période de latence précédant leur occurrence — dont la durée est fonction des conditions expérimentales — et par les nombreux processus couplés qui interviennent à des échelles micro- ou nanométriques et dépendent de la composition du verre et des conditions d'altération.

La présente étude doit mettre en évidence les liens entre la reprise d'altération et la précipitation de phases minérales thermodynamiquement favorisées : zéolithes et silicates de calcium hydratés. Il s'agit de fournir des éléments de connaissance pour quantifier le degré d'altération des verres lié aux mécanismes de formation de ces phases. Le verre employé, appelé ISG pour *International Simple Glass*, est un verre de référence au plan international, composé de six oxydes (SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O , Al_2O_3 , CaO , ZrO_2). Le verre ISG contient les mêmes rapports élémentaires que le verre SON68.

La caractérisation des reprises d'altération nécessite la mise en place de protocoles expérimentaux particuliers, basés notamment sur l'emploi de pH alcalins ou sur le développement d'un nouvel outil d'étude : l'ensemencement. Ces méthodes devront permettre de progresser dans la compréhension du rôle joué par la précipitation de phases secondaires

sur la déstabilisation du gel et de fournir des éléments tangibles pour formaliser la modélisation géochimique des reprises d'altération.

En effet, l'une des spécificités majeures de l'étude du comportement à long terme des colis de déchets vitrifiés réside dans les échelles de temps mises en jeu. Les modélisations produites s'étendent sur des dizaines voire quelques centaines de milliers d'années. Outil prédictif, la modélisation s'avère être aussi un formidable outil de compréhension des nombreux couplages chimiques qui s'opèrent dans des systèmes multi-élémentaires. Cette étude propose donc une méthodologie visant à la prise en compte des reprises d'altération. Des paramètres thermodynamiques et cinétiques devront pour cela être déterminés.

Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres. Après un bref rappel des savoirs en matière d'altération des verres, le chapitre 1 (p. 5) réalise l'état de l'art des connaissances capitalisées sur les reprises d'altération. Le chapitre 2 (p. 33) présente les protocoles et méthodes nécessaires à la réalisation des travaux exposés par la suite. Le chapitre 3 (p. 53) décrit la phénoménologie des reprises d'altération en milieux alcalins, favorables à leur occurrence. L'utilisation de tels milieux réactionnels restreint le domaine d'étude des reprises : les mettre en évidence à des températures et pH moins élevés nécessite la mise en place d'un outil — l'ensemencement — présenté et mis en œuvre au chapitre 4 (p. 79). Enfin, le chapitre 5 (p. 107), traite la démarche adoptée pour qualifier la capacité du modèle géochimique d'altération des verres GRAAL (*Glass reactivity with allowance for the alteration layer model*, développé par le CEA) à prendre en compte le phénomène de reprise d'altération.

Chapitre 1

Contexte et enjeux

« *Savoir étant sublime, apprendre sera doux.* »

Victor Hugo, *Les Contemplations*

1.1. Les déchets radioactifs et leur gestion

Le danger potentiel que peuvent représenter les déchets radioactifs à vie longue pour l'homme et son environnement fut admis dès la tenue de la Conférence internationale sur l'utilisation pacifique de l'énergie atomique, convoquée par l'Organisation des Nations Unies à Genève en août 1955. Le principal débat d'experts opposait alors les partisans de la dilution (en mer p. ex.) à ceux du confinement et stockage géologique. Ces discussions se prolongèrent encore pendant deux décennies, avant que les courants environnementalistes des années 1970 ne fassent naître la notion d'autogestion, rendant les pays producteurs propriétaires de leurs déchets et garants de leur gestion sur leur propre territoire. Progressivement, un consensus s'est imposé : les déchets radioactifs doivent être confinés pour les isoler de leur environnement direct. Ces déchets sont essentiellement produits par l'industrie électronucléaire — de l'extraction du minerai au combustible en fin de vie —, la défense, le secteur médical et les activités de recherche. Les déchets radioactifs sont classés par catégories selon leur activité et la période des radionucléides qu'ils renferment. Un traitement adapté est proposé pour chacune de ces catégories. La production française de déchets radioactifs, toutes catégories confondues, avoisine 2 kg par habitant et par an.

Dans cet inventaire, les déchets de haute activité issus du retraitement du combustible utilisé ne représentent que quelques grammes (ou 0,2 % du volume total) mais concentrent 96 % de la radioactivité. Ces déchets contiennent un grand nombre de produits de fission à vie courte en association avec des actinides et des produits de fission à vie longue. L'objectif du confinement de ces déchets est de les traiter de telle sorte qu'ils puissent être stockés sans protection active, système de maintenance, de surveillance ou intervention humaine. Pour cela, la matrice hôte

doit être stable, les éléments doivent y être chimiquement incorporés et elle doit être résistante à la corrosion aqueuse. Diverses matrices de confinement ont été envisagées : ciments (Glasser, 1985), roche synthétique SYNROC (Ringwood *et al.*, 1979), micas phlogopite (Komarneni et Roy, 1988), céramiques (McCarthy et Davidson, 1975, Schoebel, 1975), vitrocéramiques (Hayward, 1988), verres borosilicatés, aluminosilicatés ou de phosphate (Jantzen, 1986, Sales et Boatner, 1986).

La France prend finalement la décision à la fin des années 1970 d'utiliser un verre aluminoborosilicaté comme matrice de confinement. Le verre est capable de confiner — en quantité appréciable — la trentaine de radionucléides présents dans les produits de fission par la formation de liaisons chimiques avec les constituants du réseau vitreux. Le verre présente une grande flexibilité comparativement aux structures cristallines, plus spécifiques à l'intégration de certains radionucléides par substitution à des atomes de leur structure. Les compositions sont généralement dans le système borosilicate de sodium avec des ajouts d'autres oxydes comme l'aluminium, le calcium, le lithium ou le zirconium (Chick *et al.*, 1981, Cunnane *et al.*, 1994). En France, l'étude des effets de la composition du verre sur un large spectre de propriétés physico-chimiques (homogénéité, température de mélange, viscosité, séparation de phase, cristallisation, comportement à la lixiviation, résistance à l'irradiation, etc.) a conduit à la définition du verre R7T7, considéré comme une référence pour ses qualités de confinement.

Les premiers verres actifs français furent produits à l'échelle du laboratoire sur le centre du CEA de Saclay en 1957. De constants progrès permirent ensuite la mise en œuvre du pilote PIVER destiné à la vitrification de solutions de haute activité à l'échelle semi-industrielle sur le centre CEA de Marcoule. PIVER vitrifia 25 m³ de solution aboutissant à la production de 12 tonnes de verre entre 1968 et 1973. La voie était alors ouverte au développement de procédés industriels avec l'Atelier de Vitrification de Marcoule (AVM, 1978) et les six lignes de vitrification des ateliers R7 (1989) et T7 (1992) de l'usine de la Hague. La vitrification des effluents radioactifs est aujourd'hui bien maîtrisée avec des installations en Europe, Russie, Asie et aux Etats-Unis. Sont distingués les procédés de vitrification continue employés en France et Grande Bretagne et les creusets céramiques chauffés par effet Joule implantés aux Etats Unis, Japon, Russie et Chine. Le cumul de la production mondiale se monte à 15 000 m³ de verre incorporant jusqu'à 25 % massiques de déchet calciné. La production française contribue à hauteur d'environ 50 % avec 20 000 colis, soit environ 8 000 m³ de verre produits fin 2013 (Vernaz et Bruezière, 2014).

Le devenir de ces vitrifiats radioactifs a fait l'objet de nombreuses idées comme l'envoi dans l'espace, le stockage sous la calotte polaire, l'enfouissement dans les sédiments marins... Rares sont les solutions envisagées à satisfaire à la fois les critères environnementaux, économiques et éthiques qui exigent notamment des performances de durabilité sur le très long terme sans qu'il soit nécessaire d'assurer de maintenance ou surveillance. Le stockage en couche géologique profonde des déchets vitrifiés s'est progressivement imposé à la communauté internationale

comme la solution de référence (McKinley, 1992). La sûreté d'un tel scénario repose sur une succession de barrières autour des colis avec le double objectif de prévenir l'intrusion de l'eau et de limiter la migration des radionucléides. Dans le concept français sont distinguées trois barrières : (i) le verre, (ii) un surconteneur métallique épais de quelques centimètres et (iii) la roche hôte. Le surconteneur métallique étanche permet d'éviter un contact entre le verre et l'eau pendant la période où le verre est chaud. Dans le site de Bure retenu par la France, la barrière géologique se situe à environ 400 m de profondeur et est épaisse de 130 m d'argile s'étendant sur 200 km². Ces barrières doivent retarder l'arrivée de l'eau au contact des colis et limiter les transferts vers les exutoires. L'un des facteurs de choix prépondérant du verre en tant que matériaux de confinement est donc sa résistance à la lixiviation par l'eau.

1.2. Altération par l'eau des verres borosilicatés

Mis au contact de l'eau, le verre est le siège de phénomènes variés attribuables à la nature des liaisons du réseau vitreux ou aux propriétés des espèces dissoutes. Citons les échanges d'ions (ou interdiffusion), l'hydrolyse du réseau vitreux, la condensation d'une partie de la silice et des éléments faiblement solubles et la précipitation de phases secondaires.

1.2.1. Mécanismes

Le contact entre le verre et l'eau conduit à l'hydratation de la matrice vitreuse (Bunker, 1994) sans rupture de liaison si la taille des anneaux formés par les tétraèdres de silice est suffisante. L'hydratation précède immédiatement l'interdiffusion et l'hydrolyse du réseau vitreux, avant que n'intervienne la formation d'une pellicule d'altération par condensation et précipitation.

1.2.1.1. Interdiffusion

A l'interface entre le verre sain et la solution, les espèces hydrogénées — vraisemblablement H₃O⁺, H₂O et HO⁻ conjointement (Dran *et al.*, 1988a, Ferrand *et al.*, 2006, Rébiscoul *et al.*, 2011) — pénètrent dans le réseau vitreux par diffusion et provoquent le passage en solution des alcalins compensateurs de charges selon l'équation (1.1).



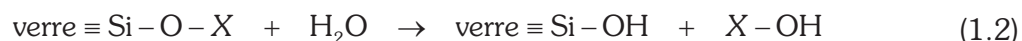
Ce processus d'altération non stoechiométrique du verre, nommé « interdiffusion » ou « diffusion » est proportionnel à la surface de verre et entraîne une augmentation du pH de la solution altérante. L'interdiffusion permet la pénétration de l'eau dans le réseau vitreux dont l'action va conduire à la rupture des liaisons entre formateurs et participe à la formation de groupes silanols catalysant l'hydrolyse des liaisons Si – O – X.

1.2.1.2. Hydrolyse

L'hydrolyse du réseau vitreux correspond à la rupture des liaisons $\text{Si}-\text{O}-\text{X}$ par attaque nucléophile de l'ion hydroxyde. Sa vitesse dépend de la nature et de la force des liaisons : $\text{O}-\text{Na}$, $\text{O}-\text{B}$, $\text{O}-\text{Ca} \ll \text{Si}-\text{OSi} < \text{Si}-\text{OAl} < \text{Al}-\text{OSi} < \text{Si}-\text{OZr} < \text{Zr}-\text{O}$.

Ainsi l'hydrolyse des liaisons les plus fragiles du réseau vitreux conduit à une libération de certains modificateurs faiblement liés au réseau et du bore (Bunker *et al.*, 1988) conjointe à celle des alcalins. La terminologie « diffusion réactive » est parfois employée (Frugier *et al.*, 2006, Chave *et al.*, 2007) pour rendre compte de l'observation de profils de type diffusif pour ces éléments non alcalins.

L'hydrolyse des liaisons les plus stables limite celle du matériau, surtout si ces liaisons sont nombreuses. Pour les verres silicatés, il s'agit notamment de l'hydrolyse des liaisons $\text{Si}-\text{O}-\text{X}$ avec $\text{X} = \text{Si}$, Al , Zr selon l'équation (1.2), dont la réactivité est d'autant plus importante que la connectivité du silicium est faible (Kagan *et al.*, 2014).



Interdiffusion et hydrolyse se produisent conjointement. La prépondérance de l'un ou l'autre de ces mécanismes — intimement liée à la vitesse d'altération du verre — varie avec le temps. D'abord très rapide, l'interdiffusion ralentit avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de verre hydraté, devenant égale à la vitesse d'hydrolyse au bout d'un temps dépendant de la vitesse d'hydrolyse et du coefficient de diffusion (Boksay *et al.*, 1968). Les fronts d'interdiffusion et d'hydrolyse pénètrent alors à la même vitesse dans le verre.

1.2.1.3. Condensation et précipitation

Les espèces solubilisées lors de l'altération du verre subissent des processus locaux de condensation-précipitation, à l'origine de la formation des polymorphes silicatés se réorganisant en réseau poreux et hydraté appelé « gel ». La solution est aussi le siège de réactions de précipitation conduisant à la formation de phases secondaires, essentiellement argileuses, silicatées ou phosphatées (figure 1.1).

Le gel d'altération. Gel est le nom donné au matériau amorphe formé par l'établissement d'un équilibre avec la solution dont la nature reste discutée. Le gel peut être issu de processus de condensation *in-situ* (Dran *et al.*, 1988b, Vernaz et Dussossoy, 1992, Jégou *et al.*, 2000, Frugier *et al.*, 2008) ou de précipitation (Jercinovic *et al.*, 1990, Berger *et al.*, 1994, Daux *et al.*, 1994, Stroncik et Schmincke, 2001, Geisler *et al.*, 2010, Hellmann *et al.*, 2012, Geisler *et al.*, 2015, Hellmann *et al.*, 2015) à partir des éléments libérés en solution par l'hydrolyse du réseau vitreux. Ces deux mécanismes ne sont pas nécessairement antagonistes et peuvent coexister.

Le gel limite le transport des espèces hydrogénées vers les fronts d'altération (Rébiscoul *et al.*, 2007) ; parmi les raisons avancées pour expliquer cette passivation, citons les fermetures de porosités (Cailleteau *et al.*, 2008) ou la diminution de la capacité d'hydrolyse de l'eau en milieu nanoconfiné (Gin *et al.*, 2015a). La structure du gel est susceptible d'évoluer avec le temps par accroissement de son ordre à courte distance et diminution de son volume poral. D'une manière générale, plus un gel est dense, meilleures sont ses qualités de frein diffusif (Grambow et Müller, 2001). L'incorporation du silicium impacte particulièrement les propriétés de transport du gel et la présence de certains éléments en son sein — comme le calcium (Chave *et al.*, 2011), le magnésium (Thien *et al.*, 2012) ou le zirconium (Angeli *et al.*, 2008) — est favorable à la formation de gels passivants (c.-à-d. capables d'assurer une décroissance significative de la diffusivité des espèces mobiles). Par ailleurs, le gel contrôle les activités à saturation des éléments qui le constituent.

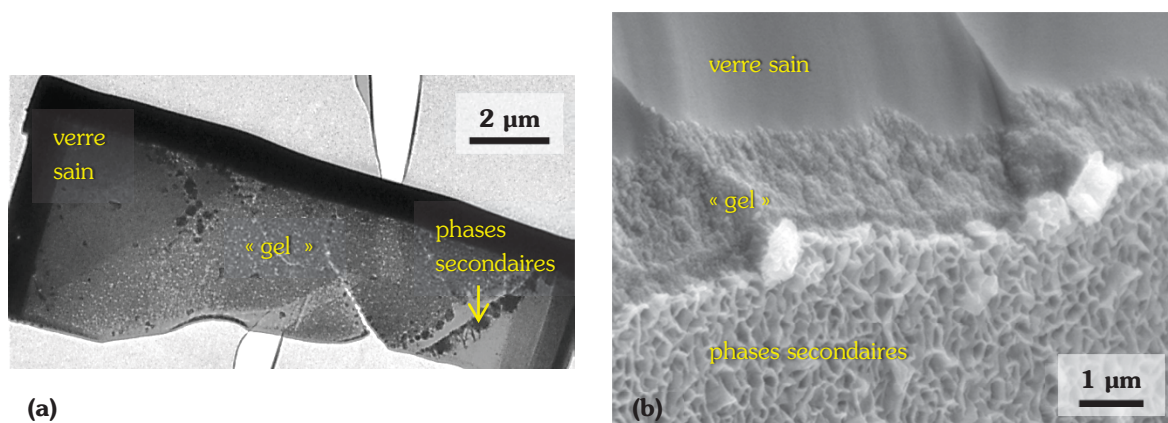


Figure 1.1 — (a) Cliché en microscopie électronique à transmission d'un verre SON68 altéré 26 ans en milieu confiné granitique (Gin *et al.*, 2011). (b) Cliché en microscopie électronique à balayage montrant le développement d'une couche de gel à la surface du verre et la précipitation de phases secondaires (de type phyllosilicates) à l'interface gel/solution (CEA, 2010).

Les phases secondaires précipitées. La recombinaison des éléments mis en solution par l'altération du verre donne lieu à la précipitation de phases secondaires. Sont principalement distingués les phyllosilicates — généralement des smectites trioctaédriques dont la formation consomme Si, Al, Zn, Fe, Ni, Na — les phosphates, les silicates de calcium hydratés (C-S-H) et les zéolithes.

Gel d'altération et phases secondaires sont des aluminosilicates contenant des cations apportés par l'altération du verre ou la solution environnante. Selon l'affinité d'un l'élément pour l'une ou l'autre de ces phases, il peut favoriser la formation des phases secondaires — au détriment éventuel du gel — ou à la transformation du gel — au détriment éventuel de certaines phases secondaires. L'affinité étant dépendante des conditions d'environnement et de leur évolution temporelle, l'impact d'un même élément sur l'altération peut varier considérablement.

Terminologie utilisée dans ce document. Le *gel* désigne la couche d'altération amorphe du verre située à l'interface verre sain/solution (notons que les expressions *couche amorphe* ou *verre hydraté* peuvent être retrouvées dans la littérature). Ce gel peut comporter une zone aux propriétés passivantes baptisée *gel passivant* ou *IRP* pour *interphase réactive passivante*. Le *gel non passivant* désigne un gel ayant perdu une part de ses constituants initiaux ou dont les propriétés de passivation sont négligeables.

Les *phases secondaires* sont les phases cristallisées ou nanocristallines résultant de la précipitation d'éléments passés en solution et généralement situées à l'interface gel/solution.

Enfin, la *pellicule d'altération* est constituée du gel et des phases secondaires.

1.2.2. Cinétique

Les mécanismes précédemment décrits permettent de quantifier les cinétiques d'altération du verre afin d'évaluer les vitesses de relâchement des radionucléides dans l'environnement. Complexe, l'altération du verre fait intervenir des processus de transport et des réactions chimiques (figure 1.2) qui peuvent se succéder ou avoir lieu simultanément.

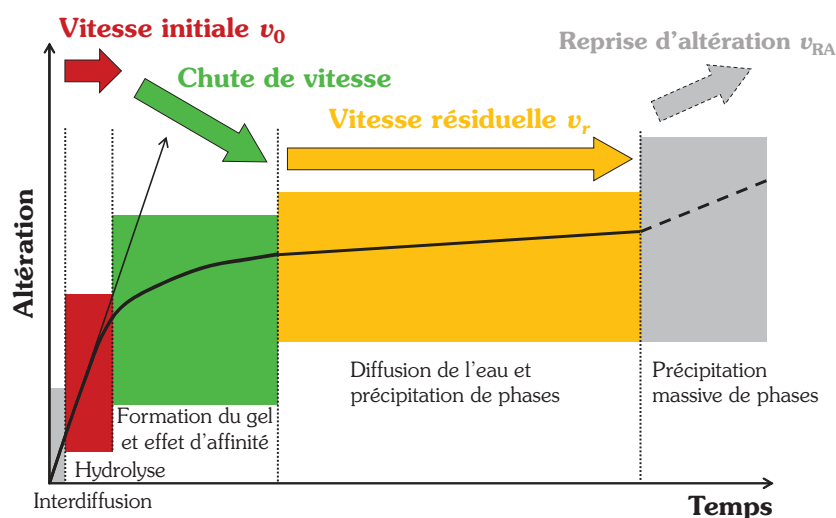


Figure 1.2 — Représentation schématique des étapes cinétiques de l'altération d'un verre silicaté (Gin *et al.*, 2012).

1.2.2.1. Vitesse d'interdiffusion

Initialement très élevée, la vitesse des échanges ioniques décroît généralement en $1/\sqrt{t}$ avec l'augmentation de l'épaisseur de la zone de verre désalcalinisée. La quantité de verre altérée par l'interdiffusion aux premiers instants est rapidement négligeable devant celle altérée en vitesse initiale.

Le coefficient de diffusion dépend de la température, du pH, de la composition du verre et de celle de la solution altérante ; la diffusion est en particulier favorisée à pH acide, température élevée, pour des verres riches en alcalins et des solutions pauvres en alcalins.

En particulier, pour le verre SON68, le coefficient de diffusion apparent D de l'eau dans le verre hydraté a été mesuré pour des pH compris entre 6 et 10,5 et des températures de 30 °C à 90 °C. D est donné par l'équation (1.3) avec $n = -0,65$ le coefficient de dépendance en pH, $E_a = 94,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ l'énergie d'activation et $D_0 = 7,99 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ la constante d'interdiffusion (Chave *et al.*, 2007, Jollivet *et al.*, 2012a).

$$D = D_0 \cdot [\text{HO}^-]^n \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (1.3)$$

La diffusion réactive du bore ou de certains autres éléments (comme le molybdène) entraîne leur passage en solution selon une loi en $\sqrt{t}$ avec des profils de concentration dans la pellicule d'altération pratiquement équivalents à ceux des alcalins.

1.2.2.2. Vitesse initiale

Le régime de vitesse initiale v_0 — *phase I*, *initial rate* ou *forward rate* dans la littérature anglo-saxonne — est gouverné par l'hydrolyse du réseau vitreux. Il n'a lieu que dans des conditions défavorables à la formation d'une pellicule d'altération passivante, lorsque l'accumulation d'éléments issus de la dissolution du verre en solution et susceptibles de réduire l'affinité de la réaction d'hydrolyse est impossible. La vitesse initiale est fortement dépendante de la composition du verre, raison pour laquelle elle peut être considérée comme caractéristique de sa stabilité. Dans ce régime de vitesse, la dissolution devrait être congruente¹ et la formation de phases secondaires nulle ; ce cas limite n'est jamais observé car certains éléments de très faible solubilité (p. ex. Zr ou Fe), recondensent ou précipitent rapidement.

Ce mécanisme de protonation et hydroxylation des sites à l'interface entre le verre sain et la solution est catalysé par l'augmentation du pH ou de la température (suivant une loi d'Arrhenius). Sa vitesse est influencée par la présence de certains ions (Jollivet *et al.*, 2012a, Jollivet *et al.*, 2012b) ou acides organiques. L'affinité réactionnelle de l'hydrolyse, conduisant à la mise en solution d'un élément, diminue avec l'augmentation de la concentration en solution de cet élément (Gin *et al.*, 2008).

¹ La dissolution d'un minéral est congruente lorsque ses constituants sont relâchés simultanément en solution. Leur rapports stœchiométriques en solution sont alors à identiques à ceux du minéral en dissolution.

Les dépendances en pH et température de la vitesse initiale sont généralement traduites par l'équation (1.4). Pour le verre SON68 : $k_+ = 1,2 \cdot 10^8 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$, $n = -0,4$ le coefficient de dépendance en pH et $E_a = 76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ l'énergie d'activation apparente.

$$v_0 = k_+ \cdot [\text{H}^+]^n \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (1.4)$$

1.2.2.3. Chute de vitesse

La chute de vitesse est un régime cinétique de transition succédant à la vitesse initiale et conduisant à la vitesse résiduelle. La diminution de la vitesse est due (i) à la diminution de l'affinité de dissolution, due à l'augmentation de la concentration en silicium en solution et (ii) à la formation d'un gel passivant limitant le transport des espèces réactives vers la solution.

La chute de vitesse est décrite par un terme d'affinité (1.5) où Q et K se rapportent à la phase qui contrôle la dissolution du verre. Ce terme — pour lequel les coefficients α et β sont rarement explicités et souvent pris égaux à 1 — traduit une chute de la vitesse d'altération d'autant plus rapide que l'état stationnaire est proche, c.-à-d. lorsque $Q \rightarrow K$. L'équation (1.5) peut être pondérée par une loi de puissance écrite vis-à-vis de certains cations, typiquement H^+ pour prendre en compte sa dépendance au pH.

$$v_0 \cdot \left(1 - (Q/K)^\alpha\right)^\beta \quad (1.5)$$

La détermination de la composition de la phase contrôlant l'altération du verre — composition qui détermine la forme mathématique du produit ionique Q — est un point clé des recherches actuelles. Si, historiquement, seul le silicium était pris en compte, les développements récents témoignent de la nécessité de prendre en compte les autres éléments du gel dans des proportions qui dépendent de la chimie de la solution et de celle du verre.

1.2.2.4. Vitesse résiduelle

L'accumulation des éléments issus de l'altération en solution et dans les porosités de la pellicule d'altération conduit à l'atteinte de conditions dites de saturation limitant l'affinité réactionnelle. S'instaure alors un régime de vitesse résiduelle v_r — *phase II* — évoluant peu ou pas à long terme et dû à la diffusion réactive des éléments au sein de la pellicule d'altération (Chave *et al.*, 2007) et à la formation de phases secondaires, généralement de type phyllosilicates (Crovisier *et al.*, 1992, Curti *et al.*, 2006).

1.2.3. Reprise d'altération et questionnements associés

La reprise d'altération, liée à la précipitation de zéolithes, correspond à une brutale augmentation de la vitesse d'altération après instauration du régime de chute de vitesse. Ce phénomène est difficile à prédire : pourquoi l'altération reprend-elle brusquement ? A quelle vitesse ? Cette vitesse est-elle maintenue constante jusqu'à altération complète du verre ? Par ailleurs, la reprise d'altération est très dépendante de la composition du verre : si elle n'a jamais été observée lors de l'altération du verre SON68 en eau initialement pure à des températures inférieures à 90 °C, elle l'a été pour d'autres compositions — p. ex. celle du verre américain SRL131A (Ebert et Bates, 1993, Ebert et Tam, 1996). Si la thermodynamique peut aider à identifier les verres dont l'altération est susceptible de conduire à la précipitation de zéolithes, une meilleure compréhension des mécanismes et cinétiques d'une telle transformation permettra de fiabiliser les prédictions de comportement à long terme.

1.3. Reprise d'altération, état de l'art

Associées à la précipitation de minéraux alumino-silicatés de la famille des zéolithes à l'interface gel/solution, les reprises d'altération sont généralement observées pour des compositions de verre particulières — notamment à forte teneur en alcalins et faible teneur en bore — ou pour des conditions expérimentales spécifiques — typiquement $T > 90\text{ °C}$, $\text{pH}_{20\text{ °C}} \geq 10,5$ ou de forts rapports surface de verre sur volume de solution (rapport S/V).

L'accélération de la vitesse de dissolution du verre après la phase de vitesse résiduelle est d'abord mise en évidence lors d'expériences d'altération en phase vapeur² menées à hautes températures. Bates et Steindler (1982) sont les premiers à observer en 1982, aux températures d'essais les plus élevées (162, 202 et 240 °C), un régime systématique de vitesse accélérée. Ce régime de vitesse est accompagné par la précipitation de phases secondaires cristallines à partir des éléments du verre solubilisés dans le fin film d'eau formé, par condensation, à sa surface. Etendues à d'autres verres, ces recherches permettent d'identifier un panel de phases secondaires (tableau 1.1 p. 17), en particulier des aluminosilicates de la famille des zéolithes. L'alcaline (NaAlSi₃O₈ · H₂O) est systématiquement présente, parfois accompagnée de zéolithes potassiques ou calciques. Les zéolithes précipitent après une période d'induction de quelques jours au cours de laquelle la vitesse d'altération est relativement faible

² Les essais en phase vapeur (VHT) menés à hautes températures montrent des cinétiques d'altération drastiquement plus élevées, réduisant ainsi les temps d'étude (Bates et Steindler, 1982, Bates *et al.*, 1984, Ebert *et al.*, 1991, Gong *et al.*, 1998) et facilitant l'identification des phases secondaires cristallines formées rapidement et en grande quantité (Ebert *et al.*, 1991, Gong *et al.*, 1998, Neeway *et al.*, 2012).

(Ebert *et al.*, 1991, Bakel *et al.*, 1995, Ebert *et al.*, 1996, Neeway *et al.*, 2012). La durée de cette période de latence est variable (Ebert *et al.*, 1996), même lors de tests identiques, car le nombre de sites de nucléation, notamment dus aux rugosités de surface, peut varier d'un échantillon à l'autre (Ebert *et al.*, 1991) introduisant un certain degré d'irreproductibilité (Bates *et al.*, 1989). Selon les études et les durées d'altération, les phases secondaires peuvent différer (Bates *et al.*, 1989) ou non (Ebert *et al.*, 1991) d'une température à l'autre. Le paramètre moteur de leur formation pourrait être le pH élevé atteint à l'interface verre/condensat aux premiers instants de l'altération et causé par la lixiviation des alcalins.

Les études qui se sont intéressées aux cinétiques de dissolution du verre (Bates et Steindler, 1982, Ebert *et al.*, 1991, Bakel *et al.*, 1995, Gong *et al.*, 1998) montrent que la précipitation des zéolithes coïncide avec l'appauvrissement du gel en aluminium (Ebert *et al.*, 1991) et l'augmentation brutale des concentrations en bore en solution, c.-à-d. l'accélération de la vitesse d'altération du verre.

1.3.1. Les reprises d'altération en lixiviation

Les premières reprises d'altération dans des expériences de lixiviation sont observées au milieu des années 1980 lors de l'altération du verre C31-3 en solution saturée en NaCl à 200 °C et 15 bar de pression (Haaker *et al.*, 1984, Malow, 1986). La précipitation d'analcime est constatée après 3 jours pour des rapports S/V variant entre 1,3 et 1 000 m⁻¹. Elle se poursuit jusqu'à consommation totale de l'aluminium en solution et joue un rôle majeur dans la consommation du silicium dissous.

Il est à noter que les auteurs prêtent dans ces études un rôle protecteur à l'analcime car du verre non altéré est mis en évidence à l'aplomb des cristaux, après retrait mécanique de la couche d'altération. Allant à l'encontre des conséquences généralement associées à la précipitation des zéolithes (voir paragraphe 1.3.1.2), cette observation trouve cependant un écho dans l'étude de verres volcaniques islandais âgés de plus d'un million d'années pour lesquels la zéolithisation conduit au comblement des espaces intergranulaires. Ces zéolithes se comportent alors, d'après les auteurs, comme un « écran physico-chimique » jouant un rôle clé sur les mécanismes de dissolution du verre (Le Gal *et al.*, 1999). Que ce soit pour les verres nucléaires ou volcaniques, les processus pouvant conduire à cet effet protecteur restent hypothétiques.

Par la suite, d'autres expériences de lixiviation, mettant en œuvre des verres et des conditions d'altération variés, révèlent aussi des reprises d'altération (Van Iseghem *et al.*, 1984, Van Iseghem et Grambow, 1988, Caurel *et al.*, 1989, Barkatt *et al.*, 1990, Ebert *et al.*, 1992, Ebert et Bates, 1993, Gin et Mestre, 2001, Inagaki *et al.*, 2002, Ribet et Gin, 2004, Ribet *et al.*, 2004, Inagaki *et al.*, 2006, Depierre, 2012). Trois hypothèses ont été avancées pour les

expliquer : la séparation de phases lors de l'élaboration du verre, la fissuration-desquamation du verre pendant la lixiviation et la précipitation de phases secondaires.

1.3.1.1. Séparation de phase, fissuration et desquamation

Séparation de phase. L'hypothèse de la séparation de phase, c.-à-d. la présence dans le verre d'une phase soluble très riche en bore, pourrait expliquer la forte augmentation de la concentration en bore observée au moment des reprises d'altération. En montrant l'homogénéité de verres sujets à reprise d'altération, les travaux de Muller *et al.* (1991) ont permis d'écarter cette hypothèse.

Fissuration et desquamation. La lixiviation du verre entraîne la fissuration de la pellicule d'altération et du verre sous-jacent (Barkatt *et al.*, 1990, Sang *et al.*, 1992) rendant plus importante sa surface réactive — p. ex. multipliée par 5 pour le verre R7T7 après 30 jours à 250 °C (Caurel *et al.*, 1989). La fissuration peut s'accompagner de desquamation, c.-à-d. du décollement de la pellicule d'altération, accentuant encore la surface de verre exposée au solvant (Sang *et al.*, 1992). Ces deux phénomènes libèrent de manière quasi-instantanée d'importantes quantités d'éléments qui assurent la précipitation de zéolithes à l'intérieur des fissures (Caurel *et al.*, 1989, Barkatt *et al.*, 1990). Des observations de grains altérés (Muller *et al.*, 1991) et l'inexistence de reprises d'altération multiples quand des fissurations périodiques du verre devraient produire des accélérations successives de la vitesse d'altération (Barkatt *et al.*, 1990) font abandonner ces pistes.

1.3.1.2. Les phases secondaires moteur de l'altération

L'hypothèse de la précipitation de phases secondaires devenant le moteur de l'altération n'est, dans un premier temps, pas retenue à cause de la tendance à l'augmentation de la concentration en silicium au cours de l'altération (Bates et Steindler, 1982), supposée à tort incohérente avec la précipitation de phases aluminosilicatées. Pourtant Ebert *et al.* (1992) et Ebert et Bates (1993), puis Feng *et al.* (1993) identifient la précipitation de clinoptilote après l'accélération de la vitesse d'altération alors que seules des phases argileuses étaient observées aux échéances la précédant, lors de l'altération des verres SRL 131A, SRL 131U et SRL 202 à 90°C et fort rapport S/V (2 000 à 20 000 m^{-1}). Notons que, dans l'étude de Feng *et al.* (1993), les concentrations en silicium et aluminium diminuent au cours du temps, corrélant la précipitation des zéolithes.

Le rôle majeur joué par l'aluminium dissous est approfondi (Barkatt *et al.*, 1990, Gin et Mestre, 2001, Ribet et Gin, 2004, Depierre, 2012) : sa concentration augmente en solution avant de chuter à quelques millimoles par litre juste avant que la reprise d'altération ne soit détectée. Lorsque la concentration en aluminium dissous atteint son minimum, la vitesse de dissolution du verre augmente brutalement et des zéolithes précipitent. La croissance des

zéolithes se fait au détriment du gel qui conserve des proportions de silicium et d'aluminium trop faibles pour imposer de fortes chutes de vitesse d'altération du verre.

La précipitation des zéolithes accroît la vitesse d'altération d'un facteur qui peut atteindre plusieurs ordres de grandeur par rapport à la vitesse résiduelle — facteur 20 (Gin et Mestre, 2001) à 2000 (Ebert *et al.*, 1996) — prouvant le rôle déterminant des phases secondaires sur le contrôle de l'altération des verres. En fonction des conditions expérimentales, différentes zéolithes sont identifiées (tableau 1.2 p. 18).

Des expériences menées à hautes pressions et températures, favorisant la formation d'une épaisse pellicule d'altération, permettent la mise en évidence d'une zonation des produits d'altération (Caurel *et al.*, 1987). Leur structure cristalline s'affine avec la distance au verre sain (Abrajo *et al.*, 1990), depuis un gel amorphe jusqu'aux minéraux de la famille des feldspaths, en passant par des zéolithes aux structures de mieux en mieux ordonnées. Cette zonation est comparable à celle observée dans les formations géologiques nées de l'altération de verres volcaniques où des argiles et des zéolithes non-analcimiques précipitent à proximité du verre tandis que des phases plus stables, notamment analcime et feldspaths, se forment plus loin du verre car plus tardivement (Hay, 1978, Surdam et Sheppard, 1978, Ming et Mumpton, 1989). L'analcime apparaît lorsque la majeure partie du verre a été altérée et au détriment des argiles et zéolithes non-analcimiques, en fonction des sursaturations locales (Dibble et Tiller, 1981).

Ces études indiquent en outre que la durée de la période de latence et l'intensité de la reprise d'altération sont dépendantes de la composition du verre et de la solution d'altération, de la température, du rapport S/V et du pH.

Effet de la composition du verre. L'effet de la composition du verre — notamment ses teneurs en Al_2O_3 , Fe_2O_3 ou Na_2O (Van Iseghem et Grambow, 1988, Ebert et Bates, 1993, Feng *et al.*, 1993, Buechele *et al.*, 2000) — sur les reprises d'altération a été étudié mais des conclusions à valeur universelle quant à l'impact d'un de ces oxydes restent difficiles à formuler. Le rôle joué par l'aluminium, particulièrement approfondi dans le cadre de la dissolution des verres comme dans celui des minéraux aluminosilicatés (Ballou *et al.*, 1973, Van Iseghem *et al.*, 1983, Van Bennekom *et al.*, 1991, Van Iseghem *et al.*, 1992, Van Cappellen et Qiu, 1997, Ledieu *et al.*, 2005, Bickmore *et al.*, 2006), est très démonstratif des difficultés de l'évaluation des effets de la composition des verres sur les reprises d'altération. En effet, selon la nature des phases alumineuses précipitées lors de l'altération aqueuse de ces matériaux, les conséquences sur leur durabilité chimique sont radicalement différentes. Ainsi, la sorption de l'aluminium sur les sites silanols et sa précipitation sous forme d'oxyhydroxydes d'aluminium de surface réduisent la solubilité de la silice (Iler, 1973, Iler, 1979, Koning *et al.*, 2007, Houston *et al.*, 2008). Cependant, l'atteinte de la sursaturation vis-à-vis des zéolithes entraîne leur précipitation à l'origine des reprises d'altération.

Tableau 1.1 — Phases secondaires identifiées lors d'essais d'altération en phase vapeur de verres nucléaires (les zéolithes sont indiquées en italique).

Verre	T (°C)	Echéance (j)	Phases secondaires
LD6-5412 (Glass A) (Bakel <i>et al.</i> , 1995)	150	14	<i>analcime</i> , <i>gobbsite</i> (avec substitution partielle du sodium par le potassium)
LAWA23 (Buechele <i>et al.</i> , 2000)	150	20	<i>analcime</i> , divers silicates de calcium hydratés (C-S-H), silicates de sodium et zinc
LAWA33 (Buechele <i>et al.</i> , 2000)	150	20	<i>zéolithes sodiques et potassiques</i>
LD6-5412 (Ebert <i>et al.</i> , 1996)	120 ; 150 ; 175 ; 200		<i>analcime</i> , <i>gobbsite</i>
PNL 76-68 (Bates <i>et al.</i> , 1984)	260	7	<i>analcime</i> , <i>pollucite</i> ($\text{CaAlSi}_2\text{O}_6$)
SON68 (Gong <i>et al.</i> , 1998)	200	908	<i>analcime</i> , gyrolite, tobermorite, weeksite, apatite
SON68 (Neeway <i>et al.</i> , 2011)	175	99	<i>analcime</i> , calcite, phyllosilicates, powellite, tobermorite
SRL 131 (Bates et Steindler, 1982)	240	0,025	<i>analcime</i>
SRL 131 (Bates et Steindler, 1982)	240	1,67	<i>analcime</i> , tobermorite
SRL 165 (Bates <i>et al.</i> , 1984)	240	4	<i>analcime</i> , gyrolite, tobermorite, weeksite
SRL 211 (Bates et Steindler, 1982)	240		<i>analcime</i> , tobermorite
SRL165U (Bates <i>et al.</i> , 1989)	200		<i>analcime</i> , apatite, phosphate de lithium, orthoclase, weeksite
WV ATM-10 (Bates <i>et al.</i> , 1989)	200		<i>analcime</i> , gyrolite, weeksite
WVCM 44, WVCM 50 (Ebert <i>et al.</i> , 1991)	200	10	<i>analcime en abondance</i> , hydroxyapatite, orthoclase, phosphate de lithium, <i>zéolithe potassique non identifiée</i> , weeksite

Tableau 1.2 — Phases secondaires identifiées en lixiviation (les zéolithes sont indiquées en italique).

Verre	T (°C)	Echéance (j)	S/V (m ⁻¹)	Solution d'altération	Phases secondaires
C31-3 (Haaker <i>et al.</i> , 1984, Malow, 1986)	200	3	1,3–1 000	solution saturée en NaCl	<i>analcime</i>
CJ8 ^a (Gin <i>et al.</i> , 2012)	90	4 700	10	pH 9 ajusté par KOH 0,1 M	C-S-H proche de l'okenite
CSD-B (Depierre, 2012)	50	836	8 000	S1 ^b	<i>merlinoite</i>
CSD-B (Depierre, 2012)	50	620	100 000	S1 ^b	<i>phillipsite</i>
CSD-B (Fournier <i>et al.</i> , 2013)	50	200	20 000	NaOH, pH 12,4 ajusté	<i>zéolithe P</i>
CSD-B (Fournier <i>et al.</i> , 2013)	90	30	1 400	NaOH, pH 11,4 ajusté	<i>zéolithe P</i>
LD6-5412 (Ebert <i>et al.</i> , 1996)	90	182	20 000	Eau pure	<i>analcime</i> , <i>gobbinsite</i>
P0798 (Inagaki <i>et al.</i> , 2006)	90 ; 120 ; 150	200	12 000	0,03 ; 0,5 ; 0,1 M NaOH	<i>analcime</i> , smectite
R7T7 (Inagaki <i>et al.</i> , 2002)	120 ; 150 ; 180	50	14 000	0,1 ; 0,5 M NaOH	<i>analcime</i> , smectite (Na-beidellite)
R7T7 (Caurel <i>et al.</i> , 1989)	250	14	50	eau pure, eau de Volvic ^c	<i>analcime</i>
R7T7 (Caurel <i>et al.</i> , 1989)	250	92–365	50	Eau pure, eau de Volvic ^c	<i>analcime</i> ^f , <i>natrolite</i> , <i>thompsonite</i> , <i>gmelinite</i> , C-S-H (tobermorite, gyrolite)
R7T7 (Abdelouas <i>et al.</i> , 1993)	250	30	500	eau pure	<i>analcime</i> , gyrolite, smectite
SAN60 (Van Iseghem <i>et al.</i> , 1984)	150	28	20 ; 100 ; 700 ; 4 200 ; 7 000 ; 11 500	eau pure	<i>analcime</i> (<i>cubique</i>), <i>zéolithe Na₃Al₃Si₅O₁₆</i> (<i>tétragonale</i>)
SAN60 (Van Iseghem <i>et al.</i> , 1984)	190	28	20 ; 100 ; 700 ; 4 200 ; 7 000 ; 11 500	eau pure	<i>analcime</i> , eucryptite, C-S-H
SON68 (Gin et Mestre, 2001)	90	50	5 000	KOH, pH imposé à 11,5	<i>zéolithe K-H</i>
SON68 (Malow, 1986)	200	3		saturée NaCl	<i>analcime</i>
SON68 (Ribet et Gin, 2004)	90		6 500	0,25 M NaOH	<i>analcime</i>
SON68 (Ribet et Gin, 2004)	90		6 500	0,25 M KOH	<i>merlinoite</i>
SON68 (Caurel <i>et al.</i> , 1987)	300	28	50	eau pure	<i>natrolite</i> , <i>thomsonite</i> , <i>gonnardite</i> , <i>mesolite</i> , <i>analcime</i> , albite
SON68 (Caurel <i>et al.</i> , 1987)	250	28	50	eau pure	<i>analcime</i> , <i>pollucite</i>
SRL 131A (Ebert et Bates, 1993, Ebert et Tam, 1996)	90	140-280	2 000	EJ-13 ^d	smectite, <i>analcime</i> , C-S-H, weeksite
SRL 131A (Ebert et Bates, 1993, Ebert et Tam, 1996)	90	98-182	20 000	EJ-13 ^d	smectite, <i>analcime</i> , C-S-H, weeksite

Tableau 1.2 (suite) — Phases secondaires identifiées en lixiviation (les zéolithes sont indiquées en italique).

Verre	T (°C)	Echéance (j)	S/V (m ⁻¹)	Solution d'altération	Phases secondaires
SRL 131S (Feng <i>et al.</i> , 1993, Ebert et Tam, 1996)	90	980-1 800	2 000	EJ-13 ^d	smectite, <i>analcime</i>
SRL 200S (Feng <i>et al.</i> , 1993, Ebert et Tam, 1996)	90	200	20 000	EJ-13 ^d	smectite, <i>analcime</i> , <i>clinoptilote</i> , K-feldspath, C-S-H, weeksite
SRL 202 (Ebert <i>et al.</i> , 1992)	90	182	20 000	EJ-13 ^d	<i>clinoptilote</i> , weeksite
SRL 202A (Ebert et Bates, 1993, Ebert et Tam, 1996)	90	1822	2 000	EJ-13 ^d	smectite, <i>analcime</i> , C-S-H, weeksite
SRL 202A (Ebert et Bates, 1993, Ebert et Tam, 1996)	90	182-364	20 000	EJ-13 ^d	smectite, <i>analcime</i> , C-S-H, weeksite
SRL 202U (Ebert et Bates, 1993, Ebert et Tam, 1996)	90	182-364	20 000	EJ-13 ^d	smectite, <i>analcime</i> , C-S-H, weeksite
SRL EA (Bates <i>et al.</i> , 1995, Ebert et Tam, 1996)	90	313-369	2 000	EJ-13 ^d	smectite, <i>analcime</i> , <i>gmelinite</i> , C-S-H, autre zéolithe
SRL EA (Bates <i>et al.</i> , 1995, Ebert et Tam, 1996)	90	22	20 000	EJ-13 ^d	smectite, <i>analcime</i> , <i>gmelinite</i> , autre zéolithe
WVUTh123, 157, 194, 208 ^h (Muller <i>et al.</i> , 2006)	90	3 797	2 000	eau pure	<i>phillipsite</i> , nontronite ou saponite
WVUTh203 (Muller <i>et al.</i> , 2006)	90	3 814	2 000	eau pure	<i>analcime</i> ^a , <i>phillipsite</i> , nontronite ou saponite
90-19/Nd (Gan <i>et al.</i> , 2011)	150	394	6 000	eau de site ^e	<i>mordenite</i> , <i>clinoptilote</i> , nontronite, montmorillonite, kaolinite, zéolithe $Na_{3,6}Al_{3,6}Si_{12,4}O_{32} \cdot 14 H_2O$

^a Cas particulier d'un verre ne contenant pas d'aluminium et ne pouvant donc pas former de zéolithes.

^b Solution cimentaire S1 représentative de milieux très alcalins et faisant référence à un ciment sain pour des pH ≥ 13 : sodium 65,5 mM ; potassium 161 mM ; calcium 2,2 mM ; silicium 3·10⁻³ mM ; hydroxyde 231 mM ; pH_{25 °C} ≈ 13,2.

^c Eau de Volvic représentative des solutions issues d'un sous-sol granitique : calcium 11,5 mg·L⁻¹ ; magnésium 8,0 mg·L⁻¹ ; sodium 11,6 mg·L⁻¹ ; potassium 6,2 mg·L⁻¹ ; chlorures 13,5 mg·L⁻¹ ; nitrate 6,3 mg·L⁻¹ ; sulfate 8,1 mg·L⁻¹ ; silice 31,7 mg·L⁻¹ ; hydrogénocarbonate 71,0 mg·L⁻¹ ; pH = 7.

^d Solution EJ-13 en équilibre avec le tuf volcanique : aluminium 1,1 mg·L⁻¹ ; bore 0,17 mg·L⁻¹ ; calcium 5,4 mg·L⁻¹ ; lithium 0,05 mg·L⁻¹ ; magnésium 0,40 mg·L⁻¹ ; sodium 53,9 mg·L⁻¹ ; silicium 46,4 mg·L⁻¹ ; potassium 7,3 mg·L⁻¹ ; nitrate 11,0 mg·L⁻¹ ; fluorure 2,3 mg·L⁻¹ ; hydrogénocarbonate 100 mg·L⁻¹ ; chlorure 8,4 mg·L⁻¹ ; pH = 8,1.

^e Stockage sous-terrain au nord-ouest de la Chine : sodium 1 027 mg·L⁻¹ ; potassium 16,1 mg·L⁻¹ ; calcium 206 mg·L⁻¹ ; magnésium 51,2 mg·L⁻¹ ; fer 0,25 mg·L⁻¹ ; fluor 1,89 mg·L⁻¹ ; chlore 1 155 mg·L⁻¹ ; brome 0,057 mg·L⁻¹ ; carbonate 138 mg·L⁻¹ ; nitrate 30,2 mg·L⁻¹ ; sulfate 1 074 mg·L⁻¹ ; silice 13,1 mg·L⁻¹.

^f Le ratio Si/Al de l'analcime est mesuré après 3, 6, 9 et 12 mois : il est toujours légèrement inférieur à 3.

^g Parmi les verres analysés en diffraction des rayons X (WVUTh123, 157, 194, 203 et 208) lors de cette étude, le verre WVUTh203 est celui contenant la plus grande quantité de Na₂O vraisemblablement à l'origine de la précipitation d'analcime.

^h Ces verres font partie des 20 verres ayant connu une reprise d'altération sur les 98 étudiés dans le cadre de la formulation des verres nucléaires de West Valley.

Pour complexifier encore l'étude des effets de composition, il est aussi mis en évidence que de très faibles variations de formulation peuvent rendre un verre sujet aux reprises d'altération. Depierre (2012) montre ainsi que la teneur en oxydes mineurs d'un verre impacte le temps d'induction et la vitesse de reprise d'altération : le verre CSD-B connaissant une reprise d'altération plus précoce et plus rapide que celle du verre simple qui lui est associé (verre contenant les sept oxydes majoritaires du verre CSD-B en proportions équivalentes) en solution cimentaire à 50 °C et 20 000 m⁻¹. Autre illustration : les verres U212 et U213 (Xing *et al.*, 1993), de compositions très proches (aucune des teneurs en oxydes ne diffère de plus de 1 %), ont un comportement très différent à pH imposé : le verre U212 connaît une brusque accélération de sa vitesse d'altération contrairement au verre U213, jugé plus « durable ».

Une étude menée pendant plus de 10 ans sur 98 verres constitués à environ 90 % d'une combinaison de sept oxydes : SiO₂, B₂O₃, Al₂O₃, Li₂O, Na₂O, K₂O et Fe₂O₃ dans les mêmes conditions de lixiviation (eau pure, 90 °C, S/V = 2 000 m⁻¹) a montré que 20 verres connaissaient une reprise d'altération (Ribet *et al.*, 2004, Muller *et al.*, 2006). Une analyse statistique indique que ces verres sont ceux contenant peu de bore et une grande part d'alcalins à l'origine d'une augmentation du pH créant des conditions favorables à la formation des zéolithes. L'amplitude de l'élévation de pH entraînant une reprise d'altération reste cependant modeste et diffère d'un verre à l'autre (Barkatt *et al.*, 1990, Sang *et al.*, 1992). L'étude statistique de Ribet *et al.* (2004) place la valeur du pH « seuil » d'apparition des reprises d'altération à 10,7 mesuré à température ambiante.

Enfin, il est intéressant de citer le cas particulier d'une reprise d'altération observée sur un verre ne contenant pas d'aluminium (verre CJ8, pH maintenu à 9 à 90°C et S/V = 10 m⁻¹). Au cours des 14 ans de suivi, une vitesse d'altération élevée est maintenue dès 90 jours. Le calcium se partage alors entre le verre et les phases secondaires. Au cours de la reprise, une phase d'accélération-ralentissement se répète par deux fois (à 6 mois et 4 ans) pouvant correspondre aux précipitations successives de kenyaite (silicate de sodium) et d'un C-S-H proche de l'okenite. Les caractérisations de solide, uniquement menées en fin d'expérience, n'ont cependant pas permis de valider cette hypothèse (Gin *et al.*, 2012). L'expérience montre néanmoins que les reprises d'altération d'un verre ne contenant pas d'aluminium et pour lequel le calcium ne peut pas être retenu par des formateurs peuvent être pilotées par d'autres phases secondaires que les zéolithes.

Il est généralement admis que les alcalins et alcalinoterreux tendent à favoriser la dissolution des réseaux silicatés (Dove et Crerar, 1990, Barker *et al.*, 1994, House, 1994, Dove et Nix, 1997, Dove, 1999) alors que d'autres cations comme Fe³⁺, Zn²⁺, Be²⁺ ou Ga³⁺ la ralentissent (Hudson et Bacon, 1958, Lewin, 1961, Dove et Rimstidt, 1994). En l'absence de précipitation de zéolithes, l'aluminium dissous a, en particulier, tendance à inhiber l'hydrolyse des verres (Gin, 1995, Oelkers, 2001, Oelkers et Gislason, 2001). Cependant, les effets individuels de ces éléments ne doivent pas faire oublier la complexité de potentielles synergies : la réduction de la

vitesse résiduelle d'altération des verres est, par exemple, constatée lors d'associations (Al + Ca) ou (Zr + Ca) au sein de la pellicule d'altération (Rajmohan *et al.*, 2010, Chave *et al.*, 2011, Gin *et al.*, 2012). Ainsi, les effets, potentiellement cumulatifs, du grand nombre d'oxydes composant les verres nucléaires sur leur l'altération rendent la compréhension et la prédictibilité des reprises d'altération particulièrement difficiles. Or, ce point est essentiel au regard de la grande variété de composition des verres industriels (Frugier *et al.*, 2005, Jantzen *et al.*, 2010, Ojovan et Lee, 2011).

Effet de la composition de la solution. L'altération du verre SON68 avec un rapport S/V de $6\ 500\ \text{m}^{-1}$ dans des solutions contenant 0,25 M d'hydroxyde de sodium ou de potassium (Ribet et Gin, 2004) a montré que les reprises d'altération sont plus rapides en milieu NaOH et que la nature du cation alcalin en solution oriente la nature de la zéolithe formée : analcime en milieu NaOH et merlinoite en milieu KOH. Cette cohérence entre la composition de la solution et la nature de la zéolithe formée est également soulignée par Depierre (2012) ou Inagaki *et al.* (2002), (2006) qui montrent le rôle du rapport $[\text{Na}^+]/[\text{K}^+]$ sur la vitesse d'altération lors de l'étude des verres R7T7 et P0798. En effet, les études menées en milieu 0,1 M NaOH ou 0,1 M KOH révèlent que les reprises d'altération ne sont observées qu'en milieu NaOH au cours de la période de suivi des expérimentations (50 jours à 150 °C pour le verre R7T7 et 90 jours à 120 °C pour le verre P0798). L'analcime précipite en quantité d'autant plus importante que la concentration en NaOH du milieu est élevée.

Les effets observés sont expliqués par le rôle important joué par les cations lors de la précipitation des zéolithes (Robson, 1978, Gabelica *et al.*, 1983, Szostak, 1998, Cundy et Cox, 2005, Tosheva et Valtchev, 2005). Outre leur rôle de compensateur de charge dans le réseau et leur impact sur le nombre et la morphologie des cristaux (Lee *et al.*, 2005, Ko et Ahn, 2008), les alcalins ont pour effet la diminution de la période d'induction et l'accélération de la cristallisation. Considérés comme des agents structurants, ils affectent la formation d'oligomères de silice dont la structure est corrélée à la charpente des zéolithes (Flanigen, 1973, Harrison et Loton, 1995, Bussian *et al.*, 2000, Pavlova *et al.*, 2013) et contribuent à l'intégration de l'aluminium dans le réseau (Aiello *et al.*, 1999). Selon la nature des zéolithes formées et les conditions de synthèse, Na^+ , K^+ , Cs^+ , Li^+ ou un mélange ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$), ($\text{Na}^+ + \text{Cs}^+$), ($\text{Na}^+ + \text{Li}^+$) aura l'effet le plus favorable sur la cinétique de cristallisation (Cambor et Pérez-Pariante, 1991, Warzywoda et Thompson, 1991, Basaldella et Tara, 1995, Ko et Ahn, 2004).

Effet du rapport S/V . Dans les études comparant l'altération du verre à divers rapports S/V , les reprises d'altération sont toujours observées plus précocement à fort rapport S/V (Van Iseghem et Grambow, 1988, Barkatt *et al.*, 1990, Ebert *et al.*, 1992, Ebert et Bates, 1993, Feng *et al.*, 1993, Xing *et al.*, 1993, Muller, 1997, Buechele *et al.*, 2000, Depierre, 2012) car (i) la vitesse à laquelle la solution atteint la saturation par rapport aux zéolithes est proportionnelle au rapport S/V (Ebert *et al.*, 1991) et (ii) la taille du rayon critique à partir duquel un *nuclei* devient thermodynamiquement stable diminue avec la sursaturation.

De plus, la réaction d'échange ionique (équation (1.1) p. 7) génère des ions hydroxyde, proportionnellement au produit $S/V \cdot t$, entraînant une augmentation du pH. A fort rapport S/V , il y a moins de solvant pour diluer HO^- , le pH augmente donc plus vite qu'à faible rapport S/V (Van Iseghem *et al.*, 1984, Ebert et Bates, 1993). En effet, si la même quantité d'ions hydroxyde est produite à $2\,000\text{ m}^{-1}$ et $20\,000\text{ m}^{-1}$, le pH à $20\,000\text{ m}^{-1}$ sera une unité plus élevée. Cette relation simple n'est cependant pas rigoureusement exacte car doit être pris en compte l'effet tampon des acides faibles formés par la mise en solution d'espèces siliceuses et boriques lors de l'altération du verre ; chaque mole d'acide faible ne neutralisant effectivement une mole de base forte que lorsque que le pH devient supérieur au $\text{pK}_a + 1$ du couple acidobasique concerné (Jantzen *et al.*, 2010). Quelques valeurs mesurées après un an d'altération du verre SON68 à $90\text{ }^\circ\text{C}$ sont présentées à titre d'exemple dans le tableau 1.3.

$S/V\text{ (m}^{-1}\text{)}$	50	400	2 000	8 000	20 000	200 000
pH à $90\text{ }^\circ\text{C}$	$8,4 \pm 0,2$	$8,4 \pm 0,2$	$8,8 \pm 0,2$	$9,1 \pm 0,1$	$9,4 \pm 0,1$	$9,5 \pm 0,1$

Tableau 1.3 — pH mesurés après un an d'altération du verre SON68 à $90\text{ }^\circ\text{C}$ et différents rapports S/V (Jégou, 1998).

Effet de la température. Les reprises d'altération se produisent d'autant plus précocement que la température augmente (Inagaki *et al.*, 2006, Gan *et al.*, 2011). Ces observations sont à mettre en relation avec les synthèses industrielles de matériaux zéolithiques pour lesquelles l'élévation de température diminue le temps de latence précédant la nucléation et accélère la vitesse de cristallisation (Fajula *et al.*, 1989, Ramirez *et al.*, 2002, Zhang *et al.*, 2013). Cet effet est variable en fonction du milieu et du produit synthétisé. La température joue sur la nucléation et la croissance en facilitant le franchissement des barrières énergétiques associées à ces mécanismes (Fajula *et al.*, 1989, Ramirez *et al.*, 2002, Inagaki *et al.*, 2006, Zhang *et al.*, 2013). L'élévation de température influence également la nature des zéolithes formées — dont la stabilité thermodynamique s'accroît — et la morphologie des cristaux (Ghobarkar et Schäf, 1999).

Effet du pH. La mise en évidence en laboratoire de reprises d'altération de verres nucléaires est associée à des pH élevés (ou à des conditions favorisant les pH élevés, comme les forts rapports S/V) auxquels les éléments silicium et aluminium sont disponibles en quantité en solution. Des valeurs supérieures à $\text{pH} = 11$ à $90\text{ }^\circ\text{C}$ sont généralement citées (Sang *et al.*, 1992, Feng *et al.*, 1993, Gin et Mestre, 2001, Inagaki *et al.*, 2002, Ribet *et al.*, 2004, Inagaki *et al.*, 2006). Dans le cas des verres radioactifs, Feng *et al.* notent une reprise d'altération sur le verre SRL 200S mais pas sur son équivalent radioactif, le verre SRL 200R (Feng *et al.*, 1993). Ce résultat est attribué au pH plus faible induit par les phénomènes de radiolyse de l'azote dans le ciel gazeux.

Les reprises d'altération s'accompagnent d'une diminution de pH entraînant une chute de la vitesse de croissance des cristaux de zéolithes, engendrant une baisse de la vitesse d'altération

du verre. La précipitation des zéolithes est le moteur du relâchement du bore en solution dont l'effet tampon constitue un frein à la croissance des minéraux : une forme de rétroaction s'exerce, dans ces conditions, sur la précipitation des zéolithes. De plus, lorsqu'un pH alcalin est abaissé artificiellement à des valeurs proches de 9, la reprise d'altération est stoppée (figure 1.3), tout comme la formation des zéolithes qui sont en partie dissoutes, traduisant leur plus faible stabilité à ce pH (Ribet et Gin, 2004). Ces résultats semblent indiquer que les zéolithes observées à pH élevé ne devraient pas précipiter à des pH proches de la neutralité.

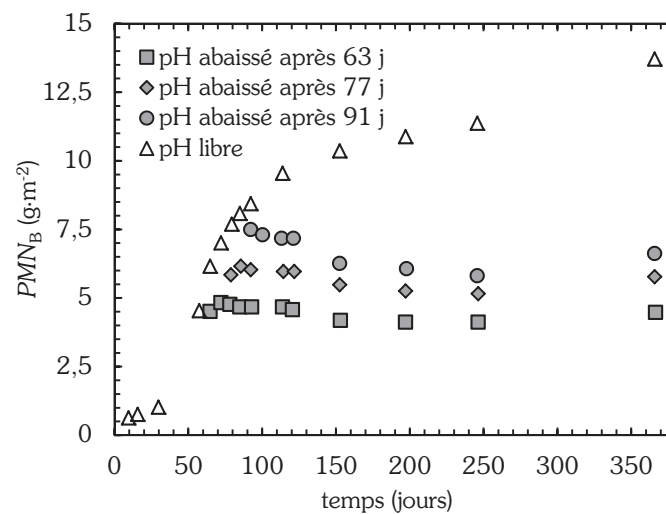


Figure 1.3 — Evolution des pertes de masse normalisées en bore lors de l'altération du verre SON68 en solution KOH dont le pH est abaissé après 63, 77 ou 91 jours (Ribet et Gin, 2004).

1.3.2. Un mécanisme macroscopique

Gin et Mestre (2001) proposent un mécanisme en cinq étapes expliquant les reprises d'altération. Il repose sur la perte des capacités protectrices du gel, conduisant à la transformation du verre en produits d'altération.

- (i) Aux premiers temps de l'altération, la chute de vitesse succédant à la vitesse initiale v_0 est due à la formation d'un gel passivant. L'aluminium entre dans la composition de ce gel.
- (ii) La forte solubilité de l'aluminium et de la silice à pH élevé entraîne la nucléation de zéolithes à l'interface gel/solution.
- (iii) La croissance des cristaux nécessite la consommation de l'aluminium et du silicium dissous avant de puiser l'aluminium du gel.
- (iv) La dissolution de l'aluminium du gel et sa précipitation sous forme de zéolithes conduit à la perte des propriétés passivantes du gel : l'altération reprend.

(v) Une fois l'aluminium du gel entièrement consommé, la dissolution du verre permet de fournir l'aluminium nécessaire à la poursuite de la précipitation des zéolithes, tant que le pH se maintient à des valeurs élevées.

Cette séquence mécanistique macroscopique, mettant en jeu les caractéristiques et propriétés de transport des différentes zones de la pellicule d'altération, nécessite d'être approfondie à des échelles spatiales inférieures. En effet, les travaux récents sur le verre SON68 et les minéraux silicatés (Gin *et al.*, 2011, Hellmann *et al.*, 2012, Gin *et al.*, 2013) montrent des couplages à l'échelle nanométrique, rendant nécessaire l'étude des mécanismes à l'origine des reprises d'altération par des techniques résolues à cette échelle.

1.3.3. Approches thermodynamique et cinétique

La reprise d'altération du verre s'accompagne de la nucléation et croissance de phases thermodynamiquement plus stables. A tout instant, la composition de la solution est gouvernée par la solubilité des phases qui coexistent et dont l'instabilité thermodynamique globale décroît avec l'avancement de la réaction (Apted, 1982, Ebert *et al.*, 1991).

Ainsi, supposons la présence en solution d'un verre métastable vis-à-vis d'un ensemble de phases secondaires. A l'instant initial (t_0 sur la figure 1.4), la solution au contact du verre, contenant l'élément i , est insaturée vis-à-vis de i , ce qui entraîne la rapide dissolution du verre (forte pente de la tangente au point A) et l'augmentation du produit ionique Q de l'équation (1.6) de dissolution du verre (Ebert *et al.*, 1991, Strachan et Croak, 2000) avec v_i la fraction molaire de l'espèce i dans le verre, n_i le nombre de moles de i relâché par le verre, C_i la concentration molaire de l'élément i en solution, V le volume, k_0 la constante de vitesse de la réaction de dissolution, η l'ordre de la réaction par rapport à $[H^+]$, E_a l'énergie d'activation, R la constante universelle des gaz parfaits, T la température et K la constante d'équilibre de la réaction.

$$v = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{v_i} V \frac{dC_i}{dt} = k_0 \cdot [H^+]^\eta \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \cdot \left(1 - \frac{Q}{K}\right) \quad (1.6)$$

Avec l'avancement de la réaction, la concentration en i approche la limite de solubilité de la phase contrôlant l'altération et le terme d'affinité $(1 - Q/K)$ tend vers zéro : le verre se dissout alors avec une très faible vitesse résiduelle (du point B au point C). Le milieu atteint un équilibre métastable (point C) et la vitesse de lixiviation s'annule : le solide métastable contrôlant l'altération se dissout et précipite à la même vitesse. Si la cinétique de nucléation des phases secondaires est lente, la vitesse résiduelle peut se maintenir (même si la solution est sursaturée vis-à-vis de ces phases).

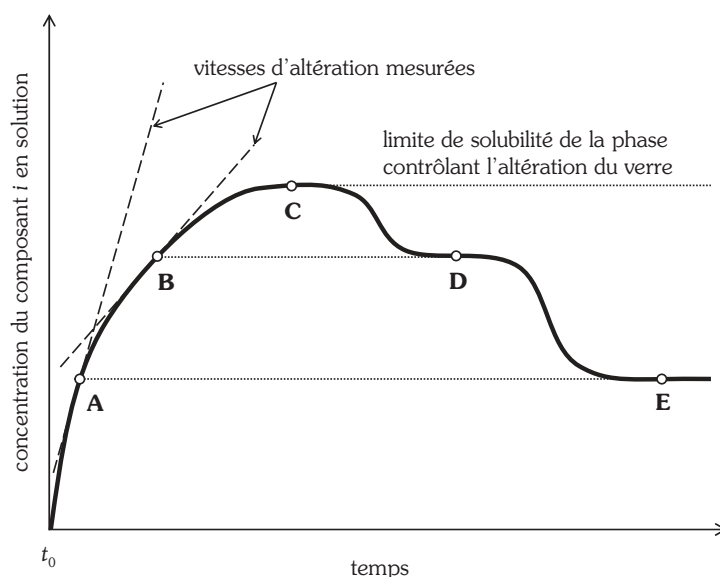


Figure 1.4. — Dissolution du verre au profit de phases plus stables. Aux instants précédant l'atteinte de la limite de solubilité vis-à-vis de la phase contrôlant l'altération du verre, la courbe représente la dissolution du verre. Au-delà du point C, la courbe représente un équilibre entre la solution et les phases secondaires.

L'équilibre au point C étant métastable, il est prévisible que la précipitation d'une succession de phases de plus en plus stables intervienne. D'un point de vue strictement thermodynamique, tout minéral est susceptible de se former dès lors que la solution est sursaturée vis-à-vis de lui ; l'ensemble des phases métastables pouvant potentiellement précipiter est donc d'autant plus important que la différence entre les constantes de solubilité de la phase contrôlant l'altération du verre et de la phase stable est grande (Dibble et Tiller, 1981). Les précipitations successives de phases métastables suivent la loi d'Ostwald (Bauer *et al.*, 1998) qui stipule que tout système quittant un état métastable évolue vers l'état métastable le plus proche et d'énergie libre inférieure dans des conditions de pression et température données (et non vers l'état le plus stable). L'équilibre avec la phase stable est donc approché au travers d'une succession d'étapes irréversibles. L'altération des verres entraîne une importante sursaturation vis-à-vis d'un grand nombre d'espèces minérales (quartz, zéolithes, feldspaths...) qui se succéderont dans le milieu selon la loi d'Ostwald.

Dissolution de la phase préexistante et croissance de la phase en formation sont deux mécanismes couplés dont les cinétiques respectives vont imposer le contrôle de la chimie de la solution. La vitesse de nucléation des phases secondaires affecte ainsi les changements de concentrations en solution et l'accélération de la réaction de dissolution en diminuant le produit ionique Q . Ainsi, si la vitesse de dissolution est très supérieure à la vitesse de précipitation, la composition de la solution sera déterminée par la solubilité de la phase en dissolution ; la concentration en l'élément i restera élevée, Q/K tendra vers 1 et le relâchement de i sera faible. A l'inverse, si la vitesse de précipitation est bien supérieure à la vitesse de dissolution, la

chimie de la solution sera déterminée par la solubilité de la phase en formation, les concentrations en solution évolueront vite et la dissolution sera rapide (Grambow, 1984).

Entre ces deux situations extrêmes, peuvent exister des plateaux (points D et E) représentant des états dans lesquels la phase préexistante se dissout aussi vite que la nouvelle phase incorpore les éléments pour sa croissance ($C \rightarrow D \rightarrow E$). C_i devient constante, $dC_i/dt = 0$, mais la dissolution du verre continue : $dn_i/dt \neq 0$. Cela implique qu'au point D, le verre réagisse à une vitesse donnée par la tangente à la courbe au point B (ce qui suppose que, dans cet exemple simple, la valeur de K reste constante avant et après le point C). Le temps nécessaire à l'atteinte des équilibres métastables est un paramètre clé de la prévision du comportement à long terme des verres nucléaires.

Globalement, la concentration de l'élément i doit décroître au cours du temps car chaque nouvelle phase précipitant dans le système est plus stable que la précédente, donc moins soluble. En diminuant la limite de solubilité de i en solution, la précipitation des phases secondaires empêche la solution d'atteindre l'équilibre avec le verre et entraîne l'augmentation de l'affinité de la réaction de dissolution du verre (Q reste inférieur à K).

Bien sûr, cette démonstration simplifiée ne prend pas en compte le transport ou les cinétiques lentes pouvant provoquer la nucléation de multiples phases. Le raisonnement, réduit ici au cas d'un unique élément i , se complique fortement dans un système multi-élémentaire et rend alors indispensable la modélisation et l'utilisation de codes de calcul géochimiques.

1.3.4. Modélisation des reprises d'altération

1.3.4.1. Les premiers pas

Une reprise d'altération est prédite pour la première fois par Van Iseghem et Grambow (1988) à l'aide des codes PHREEQE et GLASSOL pour le verre belge SAN60 lixivié à 90 °C. Leurs calculs prennent en compte (i) une loi de dissolution du premier ordre pour la matrice vitreuse où seul le silicium est considéré dans le terme d'affinité, (ii) l'hydrolyse et la complexation des espèces en solution, (iii) la formation de phases secondaires et (iv) la saturation de la solution par rapport à la silice (Grambow, 1984, Grambow *et al.*, 1985). Les calculs prévoient l'accélération de la vitesse d'altération lorsque les concentrations en sodium et aluminium atteignent la limite de solubilité de l'analcime, soit après 30 ans pour un rapport S/V de 10 m^{-1} et 3 ans pour un rapport de 100 m^{-1} . La forte teneur en aluminium du verre est tenue pour responsable de cette accélération car la concentration en silicium en solution n'est alors pas suffisante pour se combiner à l'aluminium et précipiter sous forme de zéolithes : le silicium en défaut est puisé dans la pellicule d'altération dont la dissolution explique la corrosion du verre. Ce modèle est aujourd'hui le seul à prédire une échéance temporelle de l'occurrence d'une reprise d'altération. Cependant, en accord avec une loi du premier ordre, un tel

phénomène ne pourra être prédit que si l'activité en H_4SiO_4 diminue, or dans une grande partie des expérimentations, l'activité en silicium augmente pendant la reprise d'altération, remettant en question l'étape cinétiquement limitante considérée par le modèle.

Cette étude est poursuivie par Patyn *et al.* (1989) qui mesurent une altération continue du verre SAN60 à 90 °C et une nette reprise d'altération à 120 °C. Les calculs montrent le rôle clé joué par la précipitation de l'analcime sur le contrôle des concentrations en silicium et aluminium. Une phase secondaire de type C-S-H semble la plus à même de décrire les concentrations en calcium. Les paramètres du code GLASSOL sont déduits des données expérimentales issues de Van Iseghem et Grambow (1988). Les calculs décrivent de manière satisfaisante les concentrations en B, Na, Li, Si et Al de l'expérience conduite à 90 °C (sans reprise d'altération) mais s'avèrent incapables de reproduire la reprise d'altération observée à 120 °C. Il apparaît que l'utilisation d'une loi de dissolution du premier ordre — plus empirique que théorique — pour prédire l'occurrence des reprises d'altération peut donner des résultats contrastés en fonction des conditions expérimentales retenues, probablement à cause de la non prise en compte d'une chimie suffisamment détaillée de la phase contrôlant l'altération du verre (Gin *et al.*, 2008).

1.3.4.2. Le rôle de la composition du verre

Van Iseghem et Grambow (1988) proposent également une étude paramétrique permettant une meilleure compréhension du rôle de la composition du verre sur la formation des zéolithes. Basés sur les domaines de stabilité de différentes phases secondaires (gibbsite, analcime et silice amorphe) et dépendants de la teneur du verre en silice et aluminium et du progrès de réaction, leurs calculs sont les premiers à indiquer que certaines compositions de verres sont instables vis-à-vis des zéolithes. Inspirée de ces travaux, une nouvelle simulation (Strachan et Croak, 1998, Strachan et Croak, 2000, Strachan, 2001) est réalisée à partir d'une série de verres à six oxydes (SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , Na_2O , CaO et Li_2O en proportions variables et telles que les cations silicium et aluminium représentent 55 % des cations du verre) de compositions voulues représentatives des verres borosilicatés. Prise comme zéolithe de référence, l'analcime est autorisée à précipiter et le comportement thermodynamique du verre à la dissolution est assimilé à celui de la silice amorphe. Les calculs reposent sur l'hypothèse que toute phase consommant H_4SiO_4 cause l'augmentation de la vitesse de dissolution du verre, à condition d'avoir une cinétique de précipitation suffisamment rapide.

Etendant les conclusions de Van Iseghem et Grambow (1988), les résultats indiquent (figure 1.5.a) qu'un verre dont 45 % des cations sont des cations silicium et 10 % des cations aluminium ne voit se former aucune phase secondaire avant la dissolution de 10^{-3} mole de matière à 90 °C. Au-delà de cette valeur, la silice amorphe précipite, suivie de l'analcime. A cause de la trop faible proportion d'aluminium dans le verre, la masse d'analcime susceptible de se former est insuffisante pour consommer toute la silice amorphe : une partie du verre reste

donc non altérée et une faible vitesse d'altération se maintient malgré la présence d'analcime dans le milieu. La situation est très différente lorsque le verre contient plus d'aluminium : la première phase à se former est alors la gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$, suivie par la silice amorphe. L'analcime précipite ensuite en consommant silice amorphe et gibbsite. Thermodynamiquement, la disparition totale de la silice amorphe illustre l'altération complète du verre et, cinétiquement, la vitesse d'altération du verre s'accélère. Les calculs mettent ainsi en évidence qu'une augmentation de seulement 0,25 % de la teneur en aluminium du verre peut augmenter de plusieurs ordres de grandeur (facteur 10^2 à 10^3) l'avancement de la réaction de dissolution de la silice amorphe en assurant la précipitation de l'analcime.

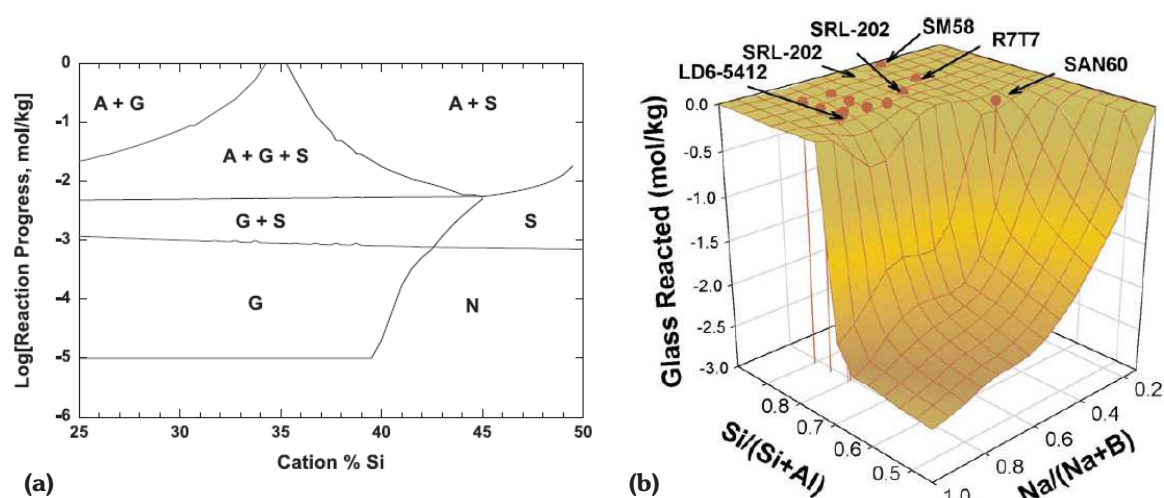


Figure 1.5 — (a) Diagramme de stabilité des phases secondaires en fonction de l'avancement de la réaction d'altération du verre et de sa teneur en cations aluminium et silicium (A : analcime ; G : gibbsite ; S : silice amorphe ; N : aucune phase présente) (Strachan, 2001). (b) Positionnement dans les plans Si/(Si+Al) et Na/(Na+B) de plusieurs compositions de verres nucléaires ; les verres placés sur la surface *Glass Reacted* = 0 se situent dans une zone où la silice amorphe est stable vis-à-vis de l'analcime, les autres sont dans des conditions favorables à l'occurrence de reprises d'altération (Strachan, 2001).

L'effet des cations B, Na, Ca et Li est pris en compte par l'ajout d'une troisième dimension au graphique bidimensionnel de la figure 1.5.a (Strachan et Croak, 1998, Strachan et Croak, 2000, Strachan, 2001). Est alors constituée une surface représentant la dissolution de la silice amorphe au profit de la précipitation de l'analcime dont la formation accélère l'altération du verre (figure 1.5.b). L'étude révèle alors des différences de comportement dues, pour partie, à la composition des verres. Il faut toutefois noter que les calculs se basent sur une étape limitante impliquant l'espèce H_4SiO_4 sans tenir compte d'interactions potentielles entre silicium et aluminium.

1.3.4.3. Les apports de la thermodynamique

Le modèle ACTTM (*Activated Complex Theory*) développé par Jantzen *et al.* (2010) propose une description des verres basée sur leurs différences énergétiques et entropiques à un état

normatif, appelé *crystalline reference state*, constitué de phases minérales « équivalentes » qui se formeraient et coexisteraient à la température de transition vitreuse dans des conditions d'équilibre (Conradt, 2010). Les concentrations des verres nucléaires en équivalents-albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), reedmergnerite (NaBSi_3O_8), jadéite ($\text{NaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6$), néphéline (NaAlSiO_4) et acmite ($\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$) sont évaluées à l'aide du code NORMCALCTM. La composition des verres est alors reportée sur un diagramme de phases ternaire Si–Al–Fe (figure 1.6). Le modèle montre que les verres comportant une grande quantité d'équivalents-albite et acmite forment, lors de leur altération, des minéraux ferro-argileux (nontronite) et ne connaissent pas de reprises d'altération. En effet, la formation d'argile est thermodynamiquement favorisée (équation (1.7), $\Delta G_f = -604 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 90°C) contrairement à celles des zéolithes (équation (1.8), $\Delta G_f = +23,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 90°C).

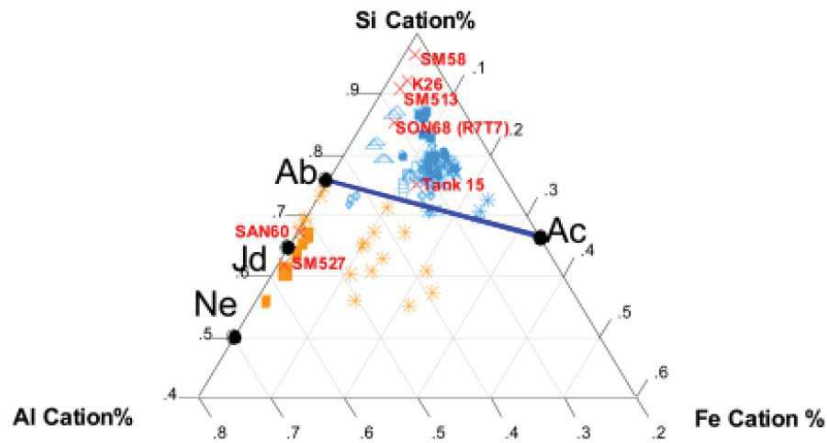
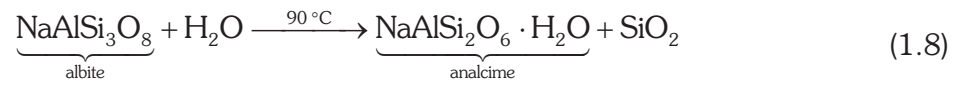
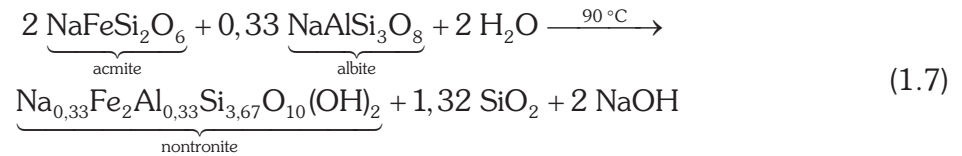


Figure 1.6 — Modélisation ACTTM du comportement de verres russes, britanniques, belges et français. Les verres situés sous la ligne albite Ab–Ac sont sujets à la formation d'analcime, donc aux reprises d'altération, tandis que les verres situés au-dessus de la ligne Ab–Ac ne forment que des phases secondaires argileuses (Jantzen *et al.*, 2010).

En revanche, les verres contenant un ratio Si/Al proche de celui de la jadéite ou de la néphéline sont susceptibles de former des zéolithes comme l'analcime (équations (1.9) et (1.10), respectivement $\Delta G_f = -9,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta G_f = -38,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 90°C).



Bien qu'exempte de considérations cinétiques, l'étude laisse apparaître que la majeure partie des verres étudiés a assez de silicium, relativement à sa teneur en aluminium et fer, pour ne pas former de zéolithes et se maintenir en régime de vitesse résiduelle.

1.3.4.4. Progrès et perspectives en modélisation

Les études conduites sur les reprises d'altération montrent le rôle crucial joué par la précipitation des zéolithes et illustrent la dépendance de ce phénomène à de nombreux paramètres (pH, composition du verre, de la solution d'altération, rapport S/V , température). La question de la prédiction de ces reprises demeure.

Les principales difficultés rencontrées lors de la modélisation des reprises d'altération résident dans la méconnaissance des zéolithes formées et des processus par lesquels leur nucléation-croissance affecte les mécanismes limitant la cinétique d'altération du verre. Les bases de données thermodynamiques comportent de nombreuses lacunes concernant ces minéraux (Strachan et Croak, 2000, Strachan, 2001, Inagaki *et al.*, 2002), en particulier aux hautes températures et en solution chargée (Grambow, 1991). Ainsi, les phases prédites ne sont pas toujours celles qui se forment expérimentalement (Van Iseghem et Grambow, 1988). Par ailleurs, ces phases sont non idéales et comportent des défauts cristallographiques et des impuretés (Inagaki *et al.*, 2002).

De plus, les modèles d'altération des verres présentés ici ne prennent pas en compte le rôle de l'aluminium sur la formation du gel passivant, ni la nécessité de conserver une densité en silicium suffisante dans le gel pour obtenir la passivation. Or, compte tenu de la stoechiométrie Si/Al des verres, la précipitation des zéolithes conduit à un déficit important en aluminium dans le gel. Par ailleurs, les données expérimentales montrent le rôle majeur joué par cet élément sur les activités en silicium en solution en équilibre avec le gel (Rajmohan *et al.*, 2010). Il apparaît donc essentiel de modéliser le rôle de l'aluminium dans le gel pour décrire la précipitation de zéolithes au détriment de la couche amorphe (Frugier *et al.*, 2008, Frugier *et al.*, 2009, Debure *et al.*, 2012, Jollivet *et al.*, 2012a, Debure *et al.*, 2013).

1.4. Conclusions du chapitre 1

Mises en évidence au début des années 1980, les reprises d'altération se traduisent par une brusque accélération de la vitesse d'altération du verre, survenant après l'instauration de la chute de vitesse. Les travaux conduits jusqu'alors ont permis de lier l'occurrence des reprises d'altération à la précipitation de phases secondaires particulières. En effet, les reprises d'altération sont systématiquement accompagnées par la précipitation de zéolithes et, dans une moindre mesure, de silicates de calcium hydratés. Si l'analcime est le minéral le plus fréquemment identifié lors des reprises d'altération, des zéolithes de composition et structures variées peuvent également précipiter en fonction des conditions physico-chimiques du milieu et de la composition du verre. De tels minéraux métastables sont des produits d'altération couramment observés lors de l'étude des verres volcaniques anciens. Indispensables à la validation des modèles, ces analogues soulèvent des questions non encore instruites quant à l'éventuel rôle de barrière diffusionnelle joué par les zéolithes.

La précipitation de zéolithes, dont la charpente est formée d'éléments de la matrice vitreuse, maintient la dissolution du verre à une vitesse élevée. Le mécanisme macroscopique proposé pour la description des reprises d'altération repose sur la perte des propriétés passivantes de la couche d'altération par consommation de l'aluminium et du silicium qui la constitue pour former les zéolithes. Il n'existe cependant pas encore de description mécanistique de ce phénomène résolue à l'échelle du micron. Une compréhension plus fine et quantitative des mécanismes à l'origine des reprises d'altération est cependant nécessaire pour les intégrer aux modèles décrivant l'altération du verre en conditions de stockage.

L'accès à ces mécanismes se heurte à la forte dépendance des reprises d'altération à de multiples paramètres : compositions des verres et solutions d'altération, rapport S/V , température et pH. Globalement, de forts rapports S/V , des pH et températures élevés favorisent leur précipitation ; la dépendance en pH étant particulièrement sensible. La mise en évidence des reprises d'altération en laboratoire est généralement associée à des $\text{pH}_{20^\circ\text{C}}$ supérieurs à 10,7 à température ambiante ou des températures supérieures à 90 °C. Les effets de composition sont particulièrement difficiles à appréhender et essentiels à étudier au regard de la grande diversité des verres nucléaires. En particulier, l'aluminium et les alcalins, impactant le pH, revêtent une importance particulière. Néanmoins, d'autres oxydes, même présents en faibles proportions, ont également des effets, potentiellement synergiques, sur l'apparition d'une reprise d'altération, son intensité et la durée de la période d'induction qui la précède.

Malgré les difficultés inhérentes à leur prédictibilité, d'importants efforts sont déployés pour modéliser les reprises d'altération. Les modèles qui les intègrent sont essentiellement basés sur des approches thermodynamiques. Leur développement se heurte cependant à la mauvaise connaissance des phases néoformées lors des reprises d'altération et aux lacunes des bases de

données thermodynamiques. Ces modèles s'accordent à montrer la stabilité d'un grand nombre de verres nucléaires, dont le verre R7T7, vis-à-vis de la précipitation des zéolithes.

L'ensemble des résultats exposé dans la littérature montre la nécessité d'améliorer la description phénoménologique de la reprise d'altération. Si sa dépendance au pH est avérée, la qualification de ses conséquences s'est souvent limitée à des pH très alcalins et doit être étendue à une plus large gamme de conditions expérimentales. L'acquisition de telles données permettra de comprendre comment la modification des équilibres en solution par la précipitation des zéolithes perturbe le système. Par ailleurs, la vitesse du phénomène de reprise a rarement été mesurée avec précision et n'a donc pas été systématiquement comparée aux autres régimes de vitesses : vitesse initiale et vitesse résiduelle. Enfin, l'intégration du phénomène de reprise d'altération aux modèles géochimiques de comportement des verres assurerait la prédictibilité de sa survenue et de ses conséquences.

Chapitre 2

Etudier le comportement à long terme : méthodologies et protocoles

“I made 5 127 prototypes of my vacuum before I got it right. There were 5 126 failures”

Sir James Dyson

La mise au point d'une méthodologie de prédiction du comportement d'un déchet sur des durées très supérieures à celles accessibles à l'expérimentation commence dans les années 1990 en Europe, au Japon et aux Etats-Unis. En France, l'intérêt suscité par la vitrification et la cimentation des REFIOM et REFIDI³, allié à la nécessité de connaître les impacts environnementaux de tels déchets, aboutit à la rédaction de la norme NF EN 12920 « Méthodologie pour la détermination du comportement à la lixiviation d'un déchet dans des conditions spécifiées » (AFNOR Normalisation, 2008). Ce document préconise une démarche itérative en cinq étapes (figure 2.1) :

- (i)** la caractérisation du déchet et des conditions dans lesquelles il va évoluer ;
- (ii)** la détermination expérimentale de la vitesse à laquelle les polluants (ou les radionucléides) sont extraits du matériau ;
- (iii)** l'implémentation des lois gouvernant le relâchement et la migration des polluants dans un modèle numérique afin de calculer les concentrations en polluants dans le temps et dans l'espace ;

³ Les REFIOM (résidus d'épuration des fumées d'incinération des ordures ménagères) et REFIDI (résidus d'épuration des fumées d'incinération des déchets industriels) sont les produits de la neutralisation des gaz acides et du dépoussiérage des fumées issues de la combustion des déchets.

(iv) l'application du modèle à un scénario de référence (le plus probable) et à des scénarios dégradés ou accidentels, en conservant une marge de sécurité englobant les incertitudes ;

(v) enfin, le modèle est validé par des expériences dédiées, proches des conditions réelles, intégrant l'effet de nombreux paramètres et par l'utilisation d'analogues naturels ou archéologiques. S'il n'est pas satisfaisant, la démarche est reprise pour affiner la compréhension des mécanismes et réduire le conservatisme des calculs.

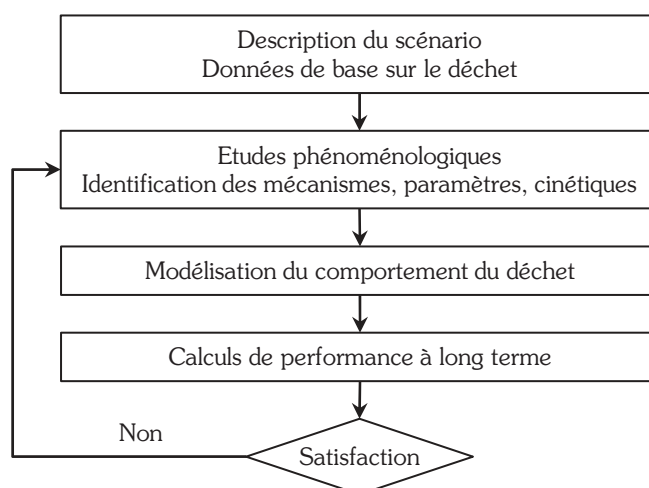


Figure 2.1 — Démarche d'étude du comportement à long terme d'un déchet préconisé par la norme NF EN 12920 (AFNOR Normalisation, 2008).

Cette démarche a été reprise par la communauté internationale travaillant sur le confinement des déchets radioactifs, qui s'accorde aujourd'hui sur une vision de la « science du comportement à long terme » (Poinssot et Gin, 2012) alliant approches expérimentales et modélisation (Poinssot *et al.*, 2010, ASTM International, 2013). L'étude du comportement à long terme des matrices de conditionnement des radionucléides est un maillon essentiel de la démarche complexe nécessaire pour assurer la sûreté d'un concept de stockage et supporter les décisions prises dans ce domaine. Elle est notamment appliquée aux verres nucléaires, aux déchets bitumés et cimentés et aux combustibles usés (Chaix *et al.*, 2000, Mainguy *et al.*, 2000, Gallé *et al.*, 2006).

Se conformant à cette démarche, ce chapitre présente successivement le matériau étudié dans cette thèse et sa préparation, la démarche expérimentale suivie et les outils de modélisation employés.

2.1. Préparation du verre ISG

Les études discutées dans les chapitres suivants sont conduites sur le verre ISG (pour *International Simple Glass*). Ce verre simple à six oxydes (SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O , Al_2O_3 ,

CaO , ZrO_2) a été choisi par la communauté internationale comme verre de référence afin de faciliter la comparaison des résultats des différents groupes de recherche — utilisant des méthodes, outils de caractérisation et approches de modélisation variés — dans l'objectif de forger un consensus sur les mécanismes d'altération aqueuse des verres nucléaires. Les oxydes composant le verre ISG sont communs à la grande majorité des verres nucléaires aluminoborosilicatés et leurs ratios élémentaires sont les mêmes que ceux du verre français SON68 (Gin *et al.*, 2012), simulant inactif des verres de type R7T7 et l'un des verres nucléaires les plus étudiés à ce jour.

Le verre ISG a été produit en 2012 par la société MoSci Corporation (Rolla, Missouri, États-Unis). Trois lots de 25 kg ont été fabriqués par mélanges de poudres dans un mélangeur en V. Chaque lot a été fondu dans des creusets en silice de haute pureté dans un four électrique à 1 300 °C, puis trempé dans l'eau pour produire de la fritte de verre. Après séchage dans un four, les trois lots de fritte ont été mélangés en un lot unique qui a été fondu à nouveau dans des creusets en platine rhodié à 1 300 °C pendant 4 heures sous agitation puis coulé dans des creusets en graphite. Les lingots obtenus ont été recuits à 569 °C pendant 6 heures et refroidis jusqu'à température ambiante à une vitesse de 50 °C par heure. La composition nominale du verre ISG est rappelée dans le tableau 2.1. Une analyse conduite par Savannah River National Laboratory (Marra *et al.*, 2012) a montré que la composition du verre produit est conforme aux spécifications de fabrication.

Oxyde	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	ZrO ₂	
Pourcentage massique	56,2 ± 1,5	17,3 ± 0,9	12,2 ± 0,7	6,1 ± 0,8	5,0 ± 0,6	3,3 ± 0,5	
Pourcentage molaire	60,1	16,0	12,7	3,8	5,7	1,7	
Élément	Si	B	Na	Al	Ca	Zr	O
Pourcentage massique	26,3	5,4	9,0	3,2	3,6	2,4	50,1
Pourcentage molaire	18,0	9,6	7,6	2,3	1,7	0,5	60,3

Tableau 2.1 — Composition nominale du verre ISG (Marra *et al.*, 2012).

La poudre de verre utilisée dans les essais de lixiviation est obtenue à partir des lingots fournis par MoSci Corporation par broyages successifs avec un broyeur planétaire à billes (Fritsch Pulverisette 5) muni de pots et de billes en carbure de tungstène. La vitesse de rotation avoisine $10 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ pour un temps variant entre quelques secondes et quelques minutes en fonction de la taille des particules à obtenir. Entre chaque étape de broyage, la poudre est tamisée afin de séparer les fractions granulométriques d'intérêt.

Une fois extraites, les différentes fractions granulométriques sont lavées par un procédé itératif de sédimentation dans l'acétone et l'éthanol absolu afin d'éliminer les particules fines. Les temps de sédimentation sont donnés par la loi de Stokes (2.1) avec v_s la vitesse de sédimentation, D le diamètre de la plus petite particule, g l'accélération de la pesanteur, ρ_v et

ρ_s les masses volumiques de la poudre de verre et du solvant et η_s la viscosité dynamique du solvant. Le procédé est répété jusqu'à ce que le surnageant soit clair.

$$v_s = \frac{D^2 \cdot g \cdot (\rho_v - \rho_s)}{18 \cdot \eta_s} \quad (2.1)$$

Pour conduire les caractérisations de solide le nécessitant, des monolithes de verre parallélépipédiques ont été coupés dans les lingots avec une tronçonneuse de précision équipée d'un disque diamanté et une scie à fil diamanté. Les faces des monolithes sont polies avec une polisseuse automatique Struers Abramin et des papiers abrasifs en carbure de silicium, grains 220, 500, 800, 1200 et 2400. Le polissage final est réalisé à l'aide de supports de polissage et de suspensions diamantées de 6 μm , 3 μm et 1 μm . A chacune de ces étapes, la tête de la polisseuse tourne à 15 $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ et le plateau à 15 $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ pendant 90 secondes avec une pression augmentant de 0 à 20 N, puis à 30 $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ pendant 60 secondes avec une pression augmentant de 20 à 30 N.

2.2. Essais de lixiviation

Les expériences de lixiviation menées dans cette étude consistent à mettre en contact de la poudre de verre (éventuellement accompagnée de monolithes) avec des solutions d'hydroxyde de sodium à différentes molarités. Ces expériences sont réalisées dans des réacteurs en PFA (perfluoroalkoxy), matériau inerte vis-à-vis des réactions étudiées. Le paramètre dimensionnant de telles expériences est le rapport S/V , c.-à-d. le rapport entre la surface développée par le verre et le volume de la solution, il est couramment exprimé en m^{-1} ou cm^{-1} et peut être vu comme l'inverse de l'épaisseur de la pellicule d'eau formée par le volume V sur la surface S du verre.

Une des spécificités majeures de ces expériences est le maintien du pH à sa valeur initiale ($\pm 0,2$) par des ajouts réguliers d'hydroxyde de sodium. A intervalles réguliers, de petits volumes de solution sont prélevés, filtrés (seuil de coupure : 10 kDa) puis réservés à 7 °C pour analyse. Un échantillonnage de poudre ou le retrait d'une pastille peut également être effectué pour analyse du solide.

Les paramètres dont l'effet est étudié sont :

(i) Le pH, maintenu à la valeur de consigne grâce à un suivi régulier et à l'emploi éventuel de solutions d'hydroxyde de sodium de différentes molarités. L'hydroxyde de sodium est choisi afin de conserver un système de composition simple — le sodium étant le seul alcalin entrant dans la composition du verre ISG — afin de ne pas multiplier la nature des phases secondaires

susceptibles de se former. Garder le pH constant⁴ permet d'entretenir la reprise d'altération, d'évaluer l'impact des différents pH d'étude sur le phénomène et évite la prise en compte des variations de paramètres cinétiques (p. ex. la vitesse initiale) avec le pH.

(ii) Le rapport S/V . Deux rapports S/V sont testés : (i) $1\,770\text{ m}^{-1}$, relativement élevé et permettant d'atteindre rapidement des conditions dites de saturation nécessaires à l'apparition du régime de chute de vitesse et (ii) 70 m^{-1} . Une particularité doit être précisée pour l'étude de ce second rapport S/V : la faible quantité de verre au regard du volume de solution n'est pas suffisante pour atteindre le régime de chute de vitesse, raison pour laquelle une quantité initiale de silicium est mise en solution ; cette quantité est déterminée à partir d'expériences à plus fort rapport S/V . Les quantités de poudres de verre nécessaires à l'atteinte de ces deux rapports S/V ont conduit à l'utilisation de deux fractions granulométriques de poudres de verre : 63-125 μm et 125-250 μm (notons toutefois une exception : les essais présentés en section 4.3.2 p. 94 ont été conduits avec la fraction 20-40 μm). La méthode utilisée pour mesurer le paramètre S est développée en section 2.3 p. 39.

(iii) La température : 90 °C, température à laquelle des reprises d'altération peuvent être observées et 30 °C, température à laquelle aucune reprise n'a jamais été observée.

(iv) L'effet de la présence de germes de zéolithes dans le milieu. Ce manuscrit présente au chapitre 3 l'étude des reprises d'altération dans des conditions de pH alcalins favorisant leur occurrence. L'emploi de telles conditions réduit le domaine d'étude des reprises, l'étendre nécessite l'utilisation d'un nouvel outil développé dans cette étude : l'ensemencement. Il met en œuvre des germes de zéolithes et sera présenté au chapitre 4.

L'ensemble des essais décrits dans ce manuscrit est récapitulé dans le tableau 2.2. La nomenclature des essais reprend le formalisme : Identifiant – $S/V(\text{m}^{-1})$ – pH. Les identifiants distinguent quatre familles : **RA** pour les expériences non ensemencées dédiées à l'étude des reprises d'altération, **E** pour les expériences ensemencées, **Z** pour les mesures de solubilité des germes de zéolithes et **VO** pour les mesures de vitesses initiales auxquelles seront comparées les vitesses de reprises d'altération. Les identifiants en majuscules repèrent les essais menés à 90 °C et les identifiants en minuscules ceux menés à 30 °C. Le pH est toujours annoncé à la température de l'essai.

Pour accompagner la lecture du tableau 2.2, il est à noter que :

(i) l'effet du pH sur la reprise d'altération est étudié dans les séries **RA**, **ra** et **E** ;

⁴ Afin de pallier les difficultés engendrées par la mesure de pH en milieu alcalin, l'acquisition du pH de solutions de molarités identiques aux molarités initiales des milieux étudiés est systématiquement réalisée pour prévenir toute dérive potentielle de l'électrode.

(ii) l'effet du rapport S/V sur la reprise d'altération est étudié en confrontant les séries **RA-1770** et **RA-70**, et les séries **E-1770** et **E-70** ;

(iii) l'effet de la température sur la reprise d'altération est étudié en confrontant les séries **RA** et **ra**, et les séries **E** et **e** ;

(iv) l'effet de l'ensemencement sur la reprise d'altération est étudié en confrontant les séries **RA** et **E**, et les séries **ra** et **e**.

Essai	T (°C)	S/V (m ⁻¹)	pH_T	$[Na^+]_0$ (mM)	Chapitre	Particularités
RA-1770-11,3	90	1 770	11,3	250	3	-
RA-1770-11,0	90	1 770	11,0	79	3	-
RA-1770-10,7	90	1 770	10,7	25	3	-
RA-1770-10,4	90	1 770	10,4	10,3	4	-
RA-1770-10,1	90	1 770	10,1	5,0	4	-
RA-1770-L	90	1 770	libre ^c	0	4	pH non régulé
RA-70-11,3	90	70	11,3	250	3	$[Si]_0 = 92$ mM ^c
RA-70-11,0	90	70	11,0	79	3	$[Si]_0 = 23$ mM ^c
RA-70-10,7	90	70	10,7	25	3	$[Si]_0 = 10$ mM ^c
ra-1770-13,1	30	1 770	13,1	250	3	$pH_{30\text{ °C}} 13,1 \sim pH_{90\text{ °C}} 11,3$
ra-1770-12,7	30	1 770	12,7	79	3	$pH_{30\text{ °C}} 12,7 \sim pH_{90\text{ °C}} 11,0$
ra-1770-12,3	30	1 770	12,3	25	3	$pH_{30\text{ °C}} 12,3 \sim pH_{90\text{ °C}} 10,7$
E-1770-11,3	90	1 770	11,3	250	4	$S_z/S = 0,07^d$
E-1770-11,0	90	1 770	11,0	79	4	$S_z/S = 0,07$
E-1940-11,0max ^a	90	1 940	11,0	79	4	$S_z/S = 1,1$
E-1940-11,0moy ^a	90	1 940	11,0	79	4	$S_z/S = 0,3$
E-1940-11,0min ^a	90	1 940	11,0	79	4	$S_z/S = 0,07$
E-1940-11,0ref ^a	90	1 940	11,0	79	4	$S_z/S = 0$
E-1770-10,7	90	1 770	10,7	25	4	$S_z/S = 0,07$
E-1770-10,4	90	1 770	10,4	10,3	4	$S_z/S = 0,07$
E-1770-10,1	90	1 770	10,1	5,0	4	$S_z/S = 0,07$
E-1770-Lmax	90	1 770	libre ^b	0	4	$S_z/S = 1,1$
E-1770-Lmin	90	1 770	libre ^b	0	4	$S_z/S = 0,07$
E-70-11,3	90	70	11,3	250	4	$[Si]_0 = 92$ mM ^c , $S_z/S = 1,5$
E-70-11,0	90	70	11,0	79	4	$[Si]_0 = 23$ mM ^c , $S_z/S = 1,5$
E-70-10,7	90	70	10,7	25	4	$[Si]_0 = 10$ mM ^c , $S_z/S = 1,5$
e-1770-13,1	30	1 770	13,1	250	4	$S_z/S = 0,07$, $[Si]_0 = 92$ mM ^c
e-1770-12,7	30	1 770	12,7	79	4	$S_z/S = 0,07$, $[Si]_0 = 23$ mM ^c
e-1770-12,3	30	1 770	12,3	25	4	$S_z/S = 0,07$, $[Si]_0 = 10$ mM ^c

Essai	T (°C)	S/V (m ⁻¹)	pH _T	[Na ⁺] ₀ (mM)	Chapitre	Particularités
Z-0,2-11,3	90	0,2 ^e	11,3	250	4	-
Z-0,2-11,0	90	0,2 ^e	11,0	79	4	-
Z-0,2-10,7	90	0,2 ^e	10,7	25	4	-
Z-0,2-10,4	90	0,2 ^e	10,4	10,3	4	-
Z-0,2-10,1	90	0,2 ^e	10,1	5,0	4	-
Z-0,2-9,8	90	0,2 ^e	9,8	2,5	4	-
Z-0,2-9,5	90	0,2 ^e	9,5	1,2	4	-
V0-1-11,3	90	≈ 1	11,3	250	3	essai répliqué
V0-1-11,0	90	≈ 1	11,0	79	3	essai répliqué
V0-1-10,7	90	≈ 1	10,7	25	3	essai répliqué
RAN2-1770-11,0	90	1 770	11,0	79	3	atmosphère inerte (N ₂)
REP-1770-11,3 ^a	90	1 770	11,3	250	3	dix réacteurs identiques

^a Ces essais sont les seuls à être menés avec la fraction granulométrique 20-40 µm.

^b Il s'agit ici du rapport S_z/V entre la surface développée par les zéolithes et le volume de solution.

^c Les essais à pH « libre » sont menés en eau initialement pure, puis le pH est laissé dériver librement.

^d Avec un rapport S/V de 70 m⁻¹, l'atteinte de la chute de vitesse nécessiterait une quantité de silicium supérieure à celle contenue dans le verre. Une quantité initiale de silicium [Si]₀ est donc ajoutée au milieu.

^e Le rapport S_z/S représente le rapport entre la surface des zéolithes et celle du verre.

Tableau 2.2 — Récapitulatif des essais menés sur le verre ISG et présentés dans ce manuscrit. Le tableau indique successivement le nom de l'essai, la température à laquelle il est mené, le rapport entre la surface développée par le verre et le volume de solution altérante, le pH maintenu tout au long de l'essai (donné à la température de l'essai), la concentration en sodium initiale, le chapitre dans lequel l'essai est principalement discuté et ses éventuelles particularités.

2.3. Détermination du paramètre S

2.3.1. Distribution de taille de particules et surface géométrique développée par des particules dispersées

La surface géométrique des échantillons de particules peut être simplement estimée par l'équation (2.2) qui considère une géométrie sphérique pour les particules de masse volumique ρ_v et dont le rayon moyen $\tilde{r}$ est supposé égal au rayon médian de la distribution (p. ex. 94 µm pour des grains de verre tamisés entre 63 et 125 µm).

$$S_{\text{géo}} = \frac{3}{\rho_v \cdot \tilde{r}} \quad (2.2)$$

Pour affiner cette estimation — ou dans le cas de poudres non tamisées — la connaissance de la distribution de taille de particules, obtenue par diffraction laser, permet de pondérer l'équation (2.2) par la distribution statistique $\%n_j$ de chaque classe centrée sur le rayon r_j , pour

aboutir à l'équation (2.3). $\%n_j$ est déduit du modèle sphérique équivalent en volume $\%V_j$, issu de l'analyse en diffraction laser, par le biais de l'équation (2.4).

$$S_{\text{géo-dtp}} = \sum_j \%n_j \cdot \frac{3}{\rho \cdot r_j} \quad (2.3)$$

$$\%n_j = 100 \cdot \frac{\frac{3 \cdot \%V_j}{4 \cdot \pi \cdot r_j^3}}{\sum_i \frac{3 \cdot \%V_i}{4 \cdot \pi \cdot r_i^3}} \quad (2.4)$$

La diffraction laser (Malvern Mastersizer 3000) permet le calcul des distributions granulométriques de particules en mesurant la variation angulaire de l'intensité de lumière diffusée lorsqu'un faisceau laser traverse un échantillon de particules dispersées. La diffraction laser utilise la théorie de diffusion de la lumière de Mie pour calculer la distribution granulométrique des particules sur la base d'un modèle sphérique équivalent en volume. La théorie de Mie nécessite la connaissance des indices de réfraction de l'échantillon (1,54 pour le verre ISG et 1,48 pour les zéolithes P) et du dispersant (1,33 pour l'eau). Les résultats sont divisés en 100 classes de taille espacées logarithmiquement entre 10^{-2} et $3 \cdot 10^3 \mu\text{m}$.

2.3.2. Mesure de la surface spécifique développée par des particules dispersées par adsorption de gaz

Les surfaces spécifiques des poudres de verre et des zéolithes sont mesurées par adsorption de krypton sur la surface de l'échantillon (Micromeritics ASAP 2020). Les échantillons ont été dégazés à 200 °C sous vide de 0,13 Pa minimum pendant 24 heures.

Ce type de mesure nécessite une estimation de la quantité de gaz nécessaire pour former une couche monoatomique à la surface de l'échantillon. Cette quantité peut être approchée par plusieurs méthodes, parmi lesquelles la théorie de Brunauer, Emmett et Teller, ou théorie BET (Brunauer *et al.*, 1938), est la plus connue. Elle aboutit à l'équation (2.5) avec V_G le volume de gaz adsorbé, V_M le volume de gaz adsorbé pour constituer une couche monoatomique sur la surface de l'échantillon, p la pression partielle de gaz adsorbé à l'équilibre avec la surface à la température de l'azote liquide ($\approx 77 \text{ K}$), p_0 la pression de vapeur saturante du gaz et c la constante BET liée à l'enthalpie d'adsorption du gaz.

$$\frac{1}{V_G \cdot \left(\frac{p_0}{p} - 1 \right)} = \frac{c - 1}{V_M \cdot c} \cdot \frac{p}{p_0} + \frac{1}{V_M \cdot c} \quad (2.5)$$

La surface spécifique S_{BET} est calculée à partir de V_M par l'équation (2.6) avec N_A la constante d'Avogadro, a l'aire occupée par une molécule de gaz ($20 \text{ \AA}^2$ pour le Krypton), m la

masse de poudre et 22 400 mL le volume occupé par une mole de gaz dans les conditions standard de température et pression.

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_M \cdot N_A \cdot a}{m \cdot 22400} \quad (2.6)$$

2.3.3. Surface réactive d'une poudre de verre

De très nombreuses études visant à la compréhension du comportement à long terme des verres nucléaires utilisent des poudres de verre. Le dimensionnement de ces essais fait intervenir le paramètre S/V , donc la surface « réactive » S du verre au contact de la solution. De plus, les vitesses d'altération issues de ces essais sont systématiquement normalisées à S . Les deux modes de détermination du paramètre S les plus couramment utilisés sont présentés aux sections 2.3.1 et 2.3.2 précédentes.

Les surfaces mesurées par adsorption de gaz sont systématiquement supérieures à celles obtenues par estimations géométriques. Le rapport $S_{\text{BET}}/S_{\text{géo}}$ est supposé représentatif de l'état de surface et de la rugosité de surface des particules (Gislason et Oelkers, 2003, Papelis *et al.*, 2003, Riley *et al.*, 2003, Pierce *et al.*, 2007, Pierce *et al.*, 2008, Ersoy *et al.*, 2010). Il est également impacté par la présence de particules fines, produites lors du broyage, adhérentes à la surface des grains et développant une grande surface spécifique. Pierce *et al.* (2007), (2008), (2010) obtiennent des rapports $S_{\text{BET}}/S_{\text{géo}}$ compris entre 1,6 et 4,5.

Se pose alors la question de la valeur « vraie » de la surface réactive du verre vis-à-vis de sa dissolution. Compte tenu de l'importance du paramètre S pour le dimensionnement et la modélisation des essais présentés dans ce manuscrit, une étude a été menée (Fournier *et al.*, 2016) pour déterminer la meilleure façon d'évaluer S . Pour cela, des vitesses initiales ont été mesurées sur poudres et monolithes de verre ISG. Ce régime cinétique a été choisi car il est le plus favorable à la mesure précise des vitesses d'altération. La répétabilité des mesures — au sens de la norme ISO 3534-1 (ISO, 2006) — et l'impact des protocoles de préparation du verre et de lixiviation, ainsi que celui de la granulométrie du verre ont été étudiés.

Cette étude a nécessité la préparation de différentes fractions granulométriques de poudres de verre : 20-40 μm , 40-63 μm , cinq lots de la fraction 63-125 μm préparés indépendamment et 125-250 μm . Les surfaces spécifiques S_{BET} , géométriques $S_{\text{géo}}$ et géométriques pondérées par la distribution de tailles des particules $S_{\text{géo-dtp}}$ (figure 2.2) de chacune de ces fractions ont été mesurées ou calculées (tableau 2.3).

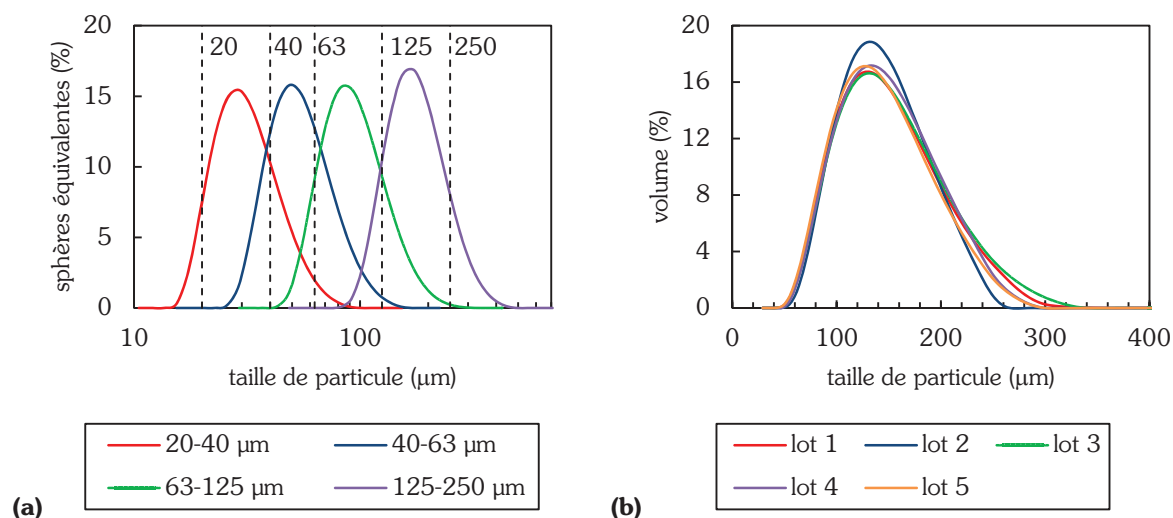


Figure 2.2 — (a) Distribution de tailles de particules pour des poudres de verre ISG tamisées entre 20 et 40 μm (courbe rouge), 40 et 63 μm (courbe bleue), 63 et 125 μm (courbe verte), 125 et 250 μm (courbe violette). (b) Distribution de tailles de particules en volume pour cinq lots de poudre 63-125 μm préparés indépendamment.

Les surfaces $S_{\text{géo}}$ et $S_{\text{géo-dtp}}$ sont très proches, avec un écart maximal de 6 %. Le rapport $S_{\text{BET}}/S_{\text{géo-dtp}} = 2,5 \pm 0,2$ témoigne de la différence entre un grain de verre et une sphère lisse, en termes de morphologie et de rugosité. Les mesures de surfaces et les répartitions de tailles de grains comparables (figure 2.2.b) de cinq lots de poudre d'une même granulométrie montrent la répétabilité du protocole de préparation des poudres (broyage, tamisage, lavage).

Fraction (μm)	S_{BET} (cm ² · g ⁻¹)	$S_{\text{géo}}$ (cm ² · g ⁻¹)	$S_{\text{géo-dtp}}$ (cm ² · g ⁻¹)	$ \Delta_{\text{géo/géo-dtp}} $ (%)	$S_{\text{BET}}/S_{\text{géo-dtp}}$
20-40	2065	800	754	5,8	2,7
40-63	1120	466	440	5,6	2,5
63-125 (lot 1)	635	255	256	0,4	2,5
63-125 (lot 2)	645	255	239	6,3	2,7
63-125 (lot 3)	655	255	253	0,8	2,6
63-125 (lot 4)	630	255	248	2,7	2,5
63-125 (lot 5)	600	255	259	1,6	2,3
125-250	345	128	133	3,9	2,6

Tableau 2.3 — Comparaison des surfaces spécifiques déterminées par adsorption de gaz (S_{BET}), des surfaces géométriques en supposant une géométrie sphérique pour les grains de verre ($S_{\text{géo}}$) et des surfaces géométriques pondérées par la distribution de tailles des particules ($S_{\text{géo-dtp}}$). Cinq lots de poudre de granulométrie 63-125 μm ont été préparés indépendamment. $|\Delta_{\text{géo/géo-dtp}}|$ représente l'écart absolu entre $S_{\text{géo}}$ et $S_{\text{géo-dtp}}$.

Ces poudres de verre — ainsi que des monolithes polis sur leur six faces — sont lixiviés en régime de vitesse initiale à 90 °C, pH = 10 en test statique. Chaque mesure est *a minima* dupliquée. La congruence et la linéarité de la dissolution sont vérifiées pour chaque expérience. La répétabilité de la mesure est évaluée par la réalisation d'essais (i) sur le même lot de poudre, (ii) sur des lots de même granulométrie, (iii) sur des lots de granulométries différentes et (iv) sur

des monolithes. La validité des résultats obtenus en tests statiques est vérifiée en utilisant deux autres protocoles de mesure de la vitesse initiale en débit : le SPFT⁵ et le MCFT⁶ (Okuyama *et al.*, 2007, Okuyama *et al.*, 2008, Makigaki *et al.*, 2009, Inagaki *et al.*, 2012, Inagaki *et al.*, 2013).

Les mesures de vitesse initiale réalisées en test statique montrent que l'écart-type est minimal pour des mesures effectuées sur un même lot de poudre, il est multiplié par 2 lors de l'utilisation de lots d'une même granulométrie et par 3 avec des granulométries différentes (tableau 2.4). Les résultats sont cohérents en tenant compte d'une incertitude de $\pm 20 \%$.

Essais	Nombre d'essais	$\langle v_{0, \text{géo}} \rangle$	$c_{v, \text{géo}} \times 10^2$	$\langle v_{0, \text{BET}} \rangle$	$c_{v, \text{BET}} \times 10^2$
même lot de poudre	5	14.23	2,55	5,76	2,55
même granulométrie	5	14.98	6,11	6,04	4,95
granulométries différentes	15	14.60	8,46	5,82	7,16
monolithes	5	11.12	4,51	–	–

Tableau 2.4 — Données statistiques pour les tests statiques conduits à 90 °C, pH = 10 (i) sur le même lot de poudre, (ii) sur des lots de poudre de même granulométrie préparés indépendamment, (iii) sur tous les lots de poudre, quelle que soit leur granulométrie et (iv) sur des monolithes. Les valeurs de vitesses initiales présentées entre chevrons et exprimées en $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ sont les moyennes calculées à partir du nombre d'essais reporté dans la seconde colonne et le coefficient de variation c_v est le rapport entre l'écart-type et la moyenne de la série.

Les résultats de Dussossoy *et al.* (1991) montrent que la rugosité de surface d'un monolithe poli est négligeable devant la profondeur d'altération, ce qui fait de leur surface une référence pratique. Comparées aux vitesses initiales déterminées sur monolithes, les vitesses normalisées à la surface spécifique sont sous-estimées d'un facteur 1,9 en moyenne et les vitesses normalisées à la surface géométrique sont surestimées d'un facteur 1,3 (figure 2.3), soit : $v_{0, \text{géo}} (\text{poudre}) \approx v_{0, \text{géo-dtp}} (\text{poudre}) > v_{0, \text{géo}} (\text{monolithe}) \gg v_{0, \text{BET}} (\text{poudre})$. Les vitesses normalisées à la surface géométrique sont donc plus proches de celles mesurées sur monolithes, sans toutefois se recouper, comme l'avaient noté Pierce *et al.* (2007), (2008), Icenhower *et al.* (2008) et Inagaki *et al.* (2013).

⁵ Le SPFT (pour *single-pass flow-through test*) met un flux de solution au contact de poudre de verre. Ce flux est suffisamment important ($\approx 10 \text{ L} \cdot \text{j}^{-1}$) pour éviter tout effet de rétroaction des éléments dissous sur la vitesse de dissolution du verre. Pratiquement, la poudre de verre est disposée dans une colonne en Polytétrafluoroéthylène (PTFE) de 4 mm de diamètre et 5 cm de long.

⁶ Le MCFT (pour *microchannel flow-through test*) est constitué d'une pompe d'injection, d'un micro-canal (réacteur) en PFA et d'un échantillonneur automatique. Une face polie d'un monolithe de verre est mise en contact avec le micro-canal (20 mm de long, 2 mm de large et 0,16 mm de profondeur) à l'intérieur duquel passe un flux laminaire constant de solution ($20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, $S/V \approx 6\,400 \text{ m}^{-1}$).

Une hypothèse pouvant être avancée pour expliquer la surestimation de la surface spécifique est l'existence (i) d'un facteur de forme F_f exprimant la différence entre un grain de verre et une sphère et (ii) un facteur de rugosité F_r dû aux rugosités nanométriques de surface. Le rapport $S_{\text{BET}}/S_{\text{géo}}$ s'exprime alors comme le produit $F_f \times F_r$ avec, pour le verre ISG, $F_f = 1,9$ et $F_r = 1,3$. Bien qu'accessibles aux molécules de gaz pendant la mesure de surface spécifique, les rugosités nanométriques — contribuant au facteur F_f — n'interviennent pas sur la mesure de vitesse car les hauteurs de ces irrégularités sont négligeables devant l'épaisseur de verre altéré durant la mesure de vitesse initiale. Dans ce cas, aux tous premiers instants de l'hydrolyse, les grains de verre subissent un « polissage chimique » de la surface⁷ (Dussossoy *et al.*, 1991, Gin *et al.*, 2015b).

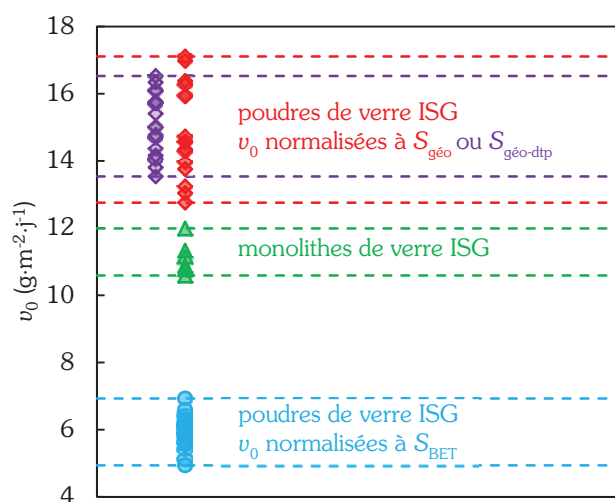


Figure 2.3 — Comparaison des mesures de vitesses initiales sur monolithes (triangles verts) ou sur poudres de différentes fractions granulométriques avec une normalisation à la surface géométrique (diamants rouges et violets) ou à la surface spécifique (cercles bleus).

Les résultats de cette étude montrent la difficulté de la mesure de la surface réactive de particules de formes irrégulières ou rugueuses, notamment lorsqu'il s'agit de s'affranchir d'hypothèses simplificatrices difficilement justifiables. Pour être comparées aux vitesses mesurées sur des monolithes polis, les vitesses déterminées sur poudre ($S_{\text{BET}}/S_{\text{géo}} \approx 2,5$) et normalisées à la surface géométrique doivent être divisées par 1,3 et celles normalisées à la surface spécifique multipliées par 1,9. Ce facteur multiplicatif proche de 2, associé à une incertitude d'au moins 20 %, expliquent pourquoi le débat sur les surfaces réactives perdure depuis aussi longtemps dans la communauté, d'autant plus que les vitesses d'altération ne sont

⁷ A titre d'exemple, une rugosité de 5 nm de hauteur à la surface du verre ISG serait dissoute en 2 minutes environ, correspondant à un relâchement approximatif de $20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ de silicium en solution, qui ne pourrait pas être détecté par les techniques d'analyse de solution mises en œuvre.

généralement pas mesurées dans des conditions de pH et température aussi favorables que dans la présente étude.

Conformément à ces résultats, les surfaces de verre listées dans ce manuscrit sont calculées en multipliant par 1,3 la surface géométrique calculée selon l'équation (2.2).

2.4. Techniques de caractérisation du solide

La caractérisation des phases amorphes ou cristallines formées au cours de l'altération des verres permet d'établir des bilans de matière et de comprendre les conséquences de leur précipitation à partir d'éléments du verre. L'analyse du solide est aussi un préalable indispensable à la modélisation géochimique.

2.4.1. Diffractométrie des rayons X

Les phases secondaires cristallines précipitées à la surface du verre au cours de son altération sont identifiées par diffractométrie des rayons X (DRX). Les échantillons sont préparés en introduisant un solide pulvérulent dans un support en aluminium avec une légère compaction permettant d'assurer la planéité de la surface à analyser.

Les diffractogrammes de rayons X sont acquis avec un diffractomètre Phillips X'PERT Pro équipé d'une source monochromatique Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) fonctionnant à 40 mA, 40 kV en montage Bragg-Brentano. L'acquisition se fait sur la gamme 2θ s'étendant de 4° à 80° avec une vitesse de $0,11^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ et un pas de $0,017^\circ$ (2θ). Les diffractogrammes sont ensuite traités avec le logiciel DIFFRAC.EVA (Bruker) et comparés aux diffractogrammes de référence de l'*International Center for Diffraction Data*.

La quantification des cristaux dans une phase amorphe a été conduite à l'aide du programme Jana2006 par (i) affinement Rietveld en présence d'un étalon interne (corindon Al_2O_3) compatible avec les réflexions des phases cristallines identifiées et (ii) quantification à partir des aires de réflexion les plus intenses.

2.4.2. Microscopie électronique à balayage

Les prélèvements de solide issus des expériences de lixiviation sont rincés à l'eau ultrapure, séchés puis observés en microscopie électronique à balayage (MEB), directement ou en section polie, avec des appareils JEOL JSM-6330F et Zeiss SupraTM 55 opérés avec une tension d'accélération de 15 kV et équipés de détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés. Le microscope Zeiss SupraTM 55 est couplé avec un détecteur de silicium dopé au lithium pour l'analyse élémentaire en spectrométrie des rayons X par sélection d'énergie (EDS).

Les observations directes sont réalisées après fixation de l'échantillon sur un support conducteur en carbone et métallisation par dépôt de platine. Les sections polies sont préparées par enrobage des échantillons dans une résine époxydique, polissage par disques abrasifs diamantés (jusqu'à 35 μm) et suspensions diamantées de 9 μm et 1 μm avant d'être recouvertes d'un dépôt de carbone conducteur.

2.4.3. Analyse thermogravimétrique

La détermination de la teneur en eau des zéolithes, dont la synthèse est décrite au chapitre 4, est menée par analyse thermogravimétrique (ATG, SETARAM G70) à partir de 100 mg d'échantillon placés dans un creuset en alliage Pt/Au (diamètre 8 mm, hauteur 2 cm) et traités en four électrique sous air avec une montée en température de $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ jusqu'à 1 000 $^\circ\text{C}$ puis un refroidissement à $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ jusqu'à température ambiante.

2.5. Analyses des solutions

Le dosage en solution des éléments issus du verre trace son degré d'altération, participe à l'établissement des bilans matière et permet de quantifier les indices de saturation des phases secondaires à l'état stationnaire.

2.5.1. Spectrométrie d'émission optique

Après acidification par de l'acide nitrique ultra-pur, les concentrations élémentaires des prélèvements de solution sont déterminées par spectrométrie d'émission optique (ICP-OES, Thermo Scientific iCAP™ 6000 Series). En milieu sodique, les limites de quantification sont respectivement de 5, 5, 20, 20 et 50 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ pour B, Zr, Al, Si et Ca respectivement. Les concentrations élémentaires dans les solutions à l'instant initial étaient en dessous des limites de détection, sauf pour Na (utilisé pour ajuster le pH) et K (présent à l'état de traces dans la solution d'hydroxyde de sodium et relâché par l'électrode de pH).

2.5.2. Spectrophotométrie

Les concentrations en silicium en solution déterminées pour calculer les vitesses initiales ont été mesurées par spectrophotométrie (Merck Spectroquant® Silicate Test, spectrophotomètre Cary® 50 Scan UV-Vis) selon une méthode analogue à la norme ASTM D859-10 (ASTM International, 2010). Dans une solution d'acide sulfurique, les ions silicates réagissent avec les ions molybdates pour former un hétéropolyacide jaune ($\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$). Cet hétéropolyacide est réduit par l'acide 1-amino-2-naphthol-4-sulfonic en bleu de silicomolybdène dont la concentration est dosée par photométrie à 820 nm. La gamme de mesure de cette technique s'étend entre 0,1 et 3 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Une régression linéaire est effectuée sur les concentrations en

Si sur un minimum de sept mesures (incluant l'origine du graphe). Pour toutes les vitesses initiales listées dans la suite de ce manuscrit, le coefficient de corrélation est toujours supérieur à 0,99.

2.6. Expression des quantités de verre altéré

La connaissance des concentrations des éléments constitutifs du verre passés en solution permet le calcul itératif de la fraction de verre altéré fVA (Chave *et al.*, 2011) — prenant en compte les variations de volume dues aux prélèvements, aux ajouts de solution et à l'évaporation — selon l'équation (2.7) avec $c_i(t)$ la concentration de l'élément i en solution à l'instant t , x_i sa fraction massique dans le verre, $V(t)$ le volume de solution, $V_{PE}(j)$ le volume de la j -ième prise d'essai et m la masse de poudre de verre. Cette expression n'a de réalité physique que si l'élément i n'est pas retenu dans le gel ou les phases cristallines. Le bore, élément dit « traceur », est classiquement choisi pour le calcul de la fraction de verre altéré.

$$fVA = \frac{c_i(t) \cdot V(t) + \sum_{j=1}^{t-1} c_i(j) \cdot V_{PE}(j)}{m \cdot x_i} \quad (2.7)$$

La fraction de verre altéré s'exprime aussi selon l'équation (2.8) en fonction du volume de verre altéré afin de tenir compte de la réduction de la surface des grains avec le progrès de la réaction. Les grains de verre sont assimilés à des sphères de surface $S_{\text{géo}} \times 1,3$ (section 2.3.3), de rayon initial $\tilde{r}(0)$ donné par l'équation (2.9) et de volume $\phi(0)$.

$$\left. \begin{aligned} \phi(0) &= \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \tilde{r}(0)^3 \\ \phi(t) &= \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \tilde{r}(t)^3 \end{aligned} \right\} fVA = \frac{\phi(0) - \phi(t)}{\phi(0)} = 1 - \frac{\tilde{r}(t)^3}{\tilde{r}(0)^3} \quad (2.8)$$

$$\tilde{r}(0) = \frac{3}{1,3 \cdot S_{\text{géo}} \cdot \rho} \quad (2.9)$$

De l'équation (2.9) se déduisent les épaisseurs équivalentes de verre altéré e_i selon l'équation (2.10) et les pertes de masse normalisées à la surface du verre PMN_i selon l'équation (2.11).

$$e_i = \tilde{r}_0 - \tilde{r} = \tilde{r}_0 \cdot \left(1 - (1 - fVA)^{\frac{1}{3}} \right) \quad (2.10)$$

$$PMN_i = \frac{e_i}{\rho} \quad (2.11)$$

La vitesse d'altération v du verre est enfin donnée par l'équation (2.12). Pratiquement, cette vitesse est calculée par moyenne glissante sur trois échéances consécutives.

$$v = \frac{d}{dt} PMN_i \quad (2.12)$$

2.7. Modélisation du comportement à long terme des verres

Deux types de modèles sont généralement distingués : (i) les modèles dits opérationnels⁸ pour les calculs de performance des colis en situation de stockage mais qui ne prétendent pas à une description réaliste des phénomènes (approche « enveloppe ») et (ii) les modèles mécanistiques utilisés à des fins de compréhension. Historiquement, ce sont les effets d'affinité — mis en équation par des lois cinétiques basées sur la théorie de l'état de transition⁹ (TST) — qui ont été utilisés pour rendre compte de la chute de vitesse. L'absence d'équilibre thermodynamique entre un verre et une solution — résultant de l'impossibilité d'avoir une réaction retour de formation d'un verre à partir d'éléments dissous — est à l'origine du développement du modèle GRAAL (Frugier *et al.*, 2008) qui s'appuie sur l'existence d'un gel passivant contribuant au ralentissement de la vitesse d'altération.

Le premier modèle mécanistique décrivant l'altération du verre est proposé par (Grambow, 1984) et repose sur une loi cinétique du premier ordre (2.13) — basée sur la loi d'Aagaard et Helgeson (1982) — pour décrire la chute de vitesse. Cette loi traduit l'atteinte en eau pure d'une vitesse maximale $k_0 \cdot \alpha_{H^+}^n$ ne dépendant que du pH et qui chute avec l'augmentation de l'activité en silicium dissous en solution a_{Si} puis s'annule lorsque a_{Si} égale l'activité a_{Si}^* à l'état stationnaire, défini comme la saturation avec une phase de silice.

$$v = k_0 \cdot \alpha_{H^+}^n \left(1 - \frac{a_{Si}}{a_{Si}^*} \right) \quad (2.13)$$

Comme le modèle de Grambow (1984), la majeure partie des modèles développés à ce jour s'appuie sur un terme d'affinité écrit vis-à-vis d'une phase de silice (Grambow, 1984, Berger *et al.*, 1994, De Combarieu, 2007) ou d'une phase multi-élémentaire, qu'il s'agisse d'un verre

⁸ Le CEA a développé deux modèles opérationnels qui permettent de calculer une estimation majorante de la quantité de radionucléides relâchée au cours du temps : le modèle $V_0 \cdot S$ et le modèle $V_0 \rightarrow V_r$. Dans le modèle $V_0 \cdot S$ la quantité de verre altéré est le produit de la vitesse initiale d'altération et de la surface du verre : le mécanisme prépondérant de l'altération est donc l'hydrolyse du réseau vitreux. Ce modèle est le plus simple et le plus majorant. Le modèle $V_0 \rightarrow V_r$ considère quant à lui une chute de la vitesse au cours du temps : ce modèle est moins majorant et plus réaliste que le précédent. La chute de vitesse conduit au maintien d'une vitesse résiduelle dont la valeur dépend des conditions de température et pH régnant dans le milieu.

⁹ La théorie de l'état de transition (TST) suppose un quasi-équilibre avec un complexe activé au cours d'une réaction élémentaire : réactifs $\rightleftharpoons$ complexe activé $\rightarrow$ produits. La transformation du complexe activé en produits contrôle la vitesse de réaction qui est donc proportionnelle à la concentration du complexe activé.

(Linard *et al.*, 2001a, Linard *et al.*, 2001b), d'un verre hydraté (Daux *et al.*, 1994) ou d'un gel (Bourcier *et al.*, 1990). Exception faite de Berger *et al.* (1994) et Lasaga (1995), la dissolution du verre est pilotée par une loi du premier ordre rendant compte d'une dissolution congruente du verre dont la vitesse s'annule lorsque l'équilibre considéré est atteint. Pourtant, l'expérience montre que l'altération ne cesse pas après l'atteinte des conditions de saturation : le relâchement du bore et des alcalins se poursuit. Grambow et Müller (2001) proposent donc une extension du modèle de Grambow (1984) couplant diffusion de l'eau et mécanismes de dissolution. Dans ce modèle, plus réaliste, la pénétration de l'eau est un préalable à la dissolution du verre.

Toujours pour tendre vers plus de réalisme, le modèle GRAAL (pour *Glass Reactivity with Allowance for the Alteration Layer*) a été développé par Frugier *et al.* (2008) avec pour double objectif : (i) la prise en compte dans la loi cinétique du couplage entre les effets d'affinité et les processus de diffusion dans la couche d'altération et (ii) l'établissement de bilans de matière précis pour calculer la répartition des éléments du verre entre la solution, les phases secondaires et le gel. Pour cela, les équations de GRAAL sont implémentées dans un code couplé chimie-transport, ici HYTEC¹⁰ (van der Lee *et al.*, 2003).

GRAAL est né de la volonté de proposer une meilleure description du gel formée à la surface du verre par des réactions de condensation et précipitation de Si, Al, Zr et Ca. Avec un formalisme relativement simple, le modèle rend compte de la chimie et de la solubilité du gel et fait l'hypothèse que ce gel a un pouvoir passivant dès lors que le taux de rétention des éléments Si et Al est suffisant. La partie dense et passivante du gel, nommée interface réactive passivante (IRP ou PRI pour *passivating reactive interface*), est différenciée du gel non passivant (ou gel appauvri) et n'ayant pas de propriétés de passivation. Les propriétés de transport de l'IRP sont modélisées par un coefficient de diffusion constant dans le temps et l'espace pour les éléments du verre. Ainsi, le flux d'éléments mobiles transportés au travers de l'IRP est proportionnel au coefficient de diffusion et inversement proportionnel à l'épaisseur de l'IRP. GRAAL fait donc l'hypothèse d'un équilibre entre le gel non passivant et la solution et entre l'interface externe de l'IRP et la solution.

GRAAL utilise deux équations cinétiques relatives à l'IRP regroupées dans l'équation (2.14). L'IRP (i) se forme à partir du verre avec une vitesse qui est fonction de son épaisseur x et du coefficient de diffusion D_{IRP} et (ii) se dissout selon une loi d'affinité classique où interviennent la vitesse initiale v_0 et les produits ionique Q_{IRP} et de solubilité K_{IRP} de l'IRP. Avec ce formalisme,

¹⁰ Le code HYTEC (version 3.2), développée par MINES ParisTech, couple (i) le code géochimique CHESSE qui permet les calculs de spéciation d'un système géochimique et repose sur l'équation de conservation de la matière et la loi d'action de masse et (ii) le code d'écoulement et de transport en milieu poreux R2D2 fonctionnant sur le principe de la discrétisation spatiale en volumes finis.

GRAAL est plus prédictif que les modèles uniquement basés sur les lois d'affinité classiques car la diffusion au travers de l'IRP est rarement négligeable pour les expériences menées à l'échelle du laboratoire. Enfin, il présente l'avantage d'écrire le lien direct entre la composition de l'IRP et la forme mathématique du produit ionique Q_{IRP} en accord avec la loi d'action de masse.

$$\frac{dx}{dt} = \underbrace{\frac{D_{\text{IRP}}}{x}}_{(i) \text{ formation de l'IRP}} - v_0 \cdot \underbrace{\left(1 - \frac{Q_{\text{IRP}}}{K_{\text{IRP}}}\right)}_{(ii) \text{ dissolution de l'IRP}} \quad (2.14)$$

Les dépendances en température et pH des paramètres v_0 et D_{IRP} ont été mesurées expérimentalement et reproduites respectivement par une loi de puissance (2.15) et une loi d'Arrhenius (2.16). Les coefficients n et n' étant positifs, les effets du pH sur v_0 et D_{IRP} sont opposés.

$$v_0 = k \cdot [\text{H}^+]^{-n} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (2.15)$$

$$D_{\text{PRI}} = k' \cdot [\text{HO}^-]^{-n'} \cdot \exp\left(-\frac{E'_a}{R \cdot T}\right) \quad (2.16)$$

La composition et la stœchiométrie de la couche amorphe sont modélisées par ensemble de pôles composés de Si, Al, Ca, Zr ou Na et dont les compositions et solubilités sont issues d'une approche empirique¹¹ conduite sur des verres simples (Rajmohan *et al.*, 2010). Dans la version actuelle de GRAAL, le pôle SiAl, riche en silicium, constitue l'IRP. Sa composition $\text{SiO}_2\text{Al}_{0,033}\text{OH}_{0,1}$ reflète le fort effet que peut avoir une faible quantité d'aluminium sur la condensation du silicium. Seul le pôle le plus siliceux $\text{SiO}_2\text{Al}_{0,033}\text{OH}_{0,1}$ est considéré comme passivant dans le modèle, en accord avec l'observation phénoménologique qui montre que seule la rétention massive de l'élément majeur Si permet l'obtention de la chute de vitesse. Les autres pôles constituent le gel appauvri (figure 2.4).

Le modèle GRAAL a été utilisé pour expliquer les effets du rapport S/V , du renouvellement de solution (Frugier *et al.*, 2009) et des eaux souterraines sur l'altération du verre (Jollivet *et al.*, 2008), ou encore pour la quantification de la réactivité entre le verre et un minéral du champ proche (Debure *et al.*, 2012, Debure *et al.*, 2013). Le modèle utilise un nombre limité de paramètres, par ailleurs directement mesurables par analyses de solution ou caractérisations du solide. Les potentialités de ce modèle pour décrire les processus mis en jeu lors des reprises d'altération seront examinées au chapitre 5.

¹¹ Ces pôles ne correspondent donc pas à des phases observées et caractérisées.

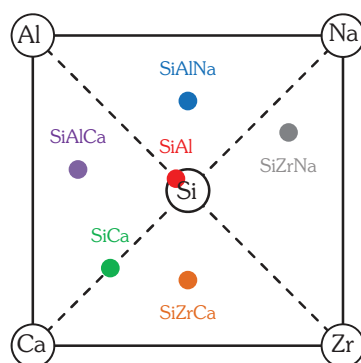


Figure 2.4 — La composition du gel est modélisée par un pôle pour l'IRP (SiAl) et cinq pôles pour le gel appauvri.

Chapitre 3

Caractérisation des reprises d'altération

« Le commencement de toutes les sciences, c'est l'étonnement de ce que les choses sont ce qu'elles sont. »

Aristote, *Métaphysique*

Une reprise d'altération peut apparaître après de longues durées de lixiviation, rendant très difficile la caractérisation des mécanismes qui en sont à l'origine. La reprise est généralement observée dans des conditions spécifiques de pH et température élevés — pouvant être utilisées au laboratoire pour en accélérer l'apparition. Ce phénomène est associé à la précipitation de phases secondaires : zéolithes et C-S-H.

Dans ce chapitre, des essais visant à étudier l'effet du pH, de la température et du rapport S/V sur l'occurrence des reprises d'altération sont discutés. La vitesse de ce phénomène a été mesurée avec précision et comparée aux vitesses initiales. Les phases secondaires précipitées au cours de la reprise ont été caractérisées et, dans certaines mesures, quantifiées.

3.1. Cinétique des reprises d'altération

Dans cette section sont développés les résultats d'essais de lixiviation visant à caractériser l'effet du pH sur l'occurrence et la vitesse de reprise d'altération. Ces vitesses seront comparées aux vitesses initiales mesurées dans les mêmes conditions. Le dosage par ICP-OES du calcium donnant des résultats incohérents et la concentration en zirconium étant systématiquement sous les limites de quantification, ce sont les concentrations en bore, silicium et aluminium qui seront essentiellement discutées par la suite.

3.1.1. Vitesses de reprise d'altération

La reprise d'altération se produit après une phase « plateau¹² » au cours de laquelle la vitesse d'altération est stabilisée et dont la durée est d'autant plus courte que le pH est élevé. L'instant auquel la reprise intervient et sa vitesse sont corrélés avec le pH (figure 3.1).

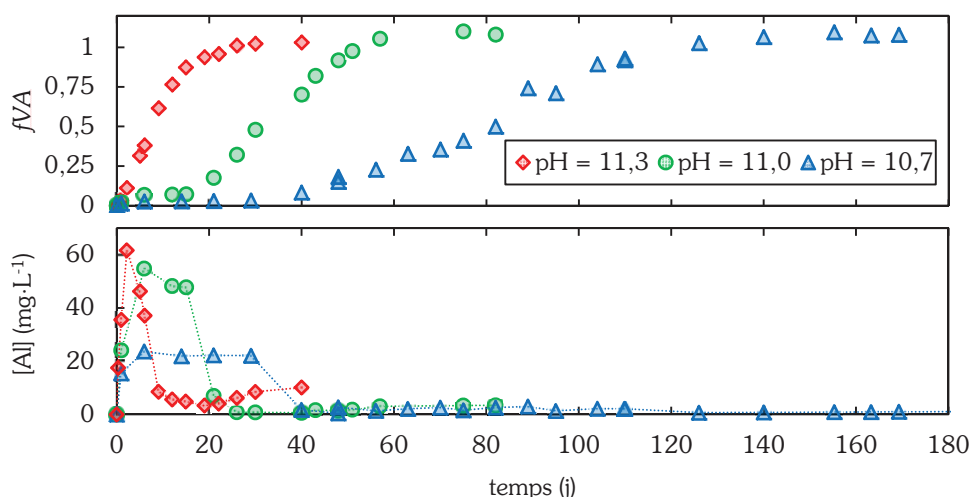


Figure 3.1 — Evolution des fractions de verre altéré et des concentrations en aluminium dans les essais menés avec un rapport S/V de $1\,770\text{ m}^{-1}$, à 90 °C et pour des pH maintenus à des valeurs de 11,3, 11,0 et 10,7.

Les vitesses d'altération mesurées au cours de la phase plateau v_p et de la reprise d'altération v_{RA} sont rassemblées dans le tableau 3.1. v_{RA} est définie comme la vitesse atteinte depuis le point d'inflexion suivant la phase plateau et jusqu'à ce que la surface du verre ne diminue trop fortement. Cette définition, purement phénoménologique, décrit un processus dont la réalité est vraisemblablement la convolution de plusieurs mécanismes limitants. La vitesse de reprise d'altération est extrêmement sensible aux variations de pH : v_{RA} est multipliée par 2,6 entre pH 10,7 et 11,0 et par 1,7 entre pH 11,0 et 11,3. La phase plateau n'est pas observée à pH 11,3 : elle est, dans ces conditions, trop réduite pour être mise en évidence par des prélèvements de solution ponctuels. Notons qu'une caractérisation par ToF-SIMS de la pellicule d'altération au cours de la phase plateau a été menée afin de comprendre l'origine de ce régime cinétique. Ses résultats se sont malheureusement révélés difficilement interprétables et sont exposés en annexe 1.

¹² Malgré les similitudes qu'elles peuvent présenter, la phase « plateau » sera distinguée de la phase de « vitesse résiduelle » (section 1.2.2.2 p. 15) car (i) sa vitesse est plus élevée que celles couramment mesurées en régime résiduel et (ii) les mécanismes limitants qui en sont à l'origine peuvent être différents. De plus, d'un point de vue terminologique, le terme « résiduel » n'est pas approprié pour décrire un régime de vitesse en précédant un nouveau.

La décroissance de la concentration en aluminium, concomitante à l'accélération de la vitesse d'altération, témoigne de la précipitation de phases alumineuses dès l'initiation de la reprise d'altération. Ce phénomène se poursuit tout au long de la reprise, maintenant à une valeur minimale la concentration en aluminium.

Essai ¹³	Δt_p (jours)	v_p ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$)	t_{RA} (jours)	v_{RA} ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$)
RA-1770-11,3	non observée	-	1,0-2,2	3,3
RA-1770-11,0	9 (6-15)	$1,3 \cdot 10^{-2}$	15-21	1,9
RA-1770-10,7	23 (6-29)	$8,7 \cdot 10^{-3}$	29-40	0,75

Tableau 3.1 — Durée (Δt_p) et vitesse (v_p) de la phase plateau, délai d'occurrence¹⁴ (intervalle t_{RA}) et vitesse (v_{RA}) de la reprise d'altération pour les essais menés avec un rapport S/V de $1\,770\text{ m}^{-1}$. La mesure de v_{RA} est faite par régression linéaire sur les points compris entre la fin de l'intervalle t_{RA} et l'altération totale du verre. Les incertitudes sur les moments exacts du début de la reprise et de l'atteinte de l'altération totale entraînent une légère sous-estimation de la vitesse v_{RA} .

Les données du tableau 3.1 acquises sur le verre simple ISG peuvent être comparées aux résultats de la littérature obtenus sur le verre complexe « correspondant » : le verre SON68. Ce travail est nécessaire pour conforter l'intérêt de l'utilisation de verres simples dans l'étude du comportement à long terme des verres nucléaires, aux domaines de compositions particulièrement vastes.

3.1.2. Comparaison aux résultats acquis sur le verre SON68, effets des compositions du verre et de la solution

Pour le verre SON68 à 90 °C et avec un rapport S/V ¹⁵ de $2\,140\text{ m}^{-1}$ (Gin et Mestre, 2001), une reprise d'altération est observée entre 56 et 97 jours pour un pH maintenu autour de 11,5 et entre 240 et 372 jours pour un pH de 11. Elle n'est pas observée pendant les 600 jours d'expérimentation à pH 10,5, confirmant que la reprise d'altération intervient d'autant plus tard que le pH est bas. La comparaison entre les travaux de Gin et Mestre (2001) et la présente étude est permise par l'emploi de conditions expérimentales proches et par le fait que le verre ISG est le verre simplifié à six oxydes correspondant au verre complexe SON68.

¹³ Les noms des essais reprennent le formalisme suivant : Identifiant – $S/V(\text{m}^{-1})$ – pH. L'ensemble des essais a été mené à 90 °C (identifiant en lettres majuscules), sauf ceux présentés en sections 3.1.5 et 0 (30 °C , identifiant en lettres minuscules). La valeur du pH est celle mesurée à la température de l'essai.

¹⁴ Le délai d'occurrence se comprend comme l'intervalle de temps écoulé entre le dernier prélèvement précédent la reprise et le premier la suivant.

¹⁵ Le rapport S/V annoncé par Gin et Mestre (2001) est de $5\,000\text{ m}^{-1}$ calculé à partir de la surface spécifique du verre mesurée par adsorption de gaz (Kr) et application de la méthode BET. Recalculé à partir des hypothèses exposées en section 2.3.3 et connaissant la granulométrie employée ($63\text{--}100\text{ }\mu\text{m}$), le rapport S/V est alors de $2\,140\text{ m}^{-1}$, proche de celui utilisé dans la présente étude.

La reprise d'altération est observée plus tôt sur verre ISG. Trois hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cet état de fait.

Effet de la composition du verre. La précipitation de phyllosilicates n'est pas observée lors de l'altération du verre ISG alors qu'elle est courante dans le cas du verre SON68. La formation de ces minéraux consomme, entre autres, l'aluminium et change donc la chimie de la solution et les équilibres entre la solution et la pellicule d'altération. Ces modifications de la thermodynamique du système peuvent expliquer une reprise d'altération plus précoce avec le verre ISG. Par ailleurs, les oxydes « mineurs » entrant dans la composition du verre SON68 peuvent aussi jouer un rôle. Depierre (2012) a déjà mis en évidence un tel effet en environnement cimentaire à 50 °C, mais il était inversé : la durée de la phase plateau était plus courte pour le verre borosilicaté complexe CSD-B que pour son équivalent simplifié à sept oxydes.

Effet du sodium. Le pH est maintenu à sa valeur initiale par des ajouts de NaOH dans cette étude et par des ajouts de KOH dans les travaux de Gin et Mestre (2001). Or, le sodium semble favoriser sensiblement la reprise d'altération par rapport au potassium (Inagaki *et al.*, 2002, Inagaki *et al.*, 2006), possiblement à cause de l'important rôle d'agent structurant joué par le sodium lors de la précipitation des zéolithes (Ribet et Gin, 2004, Liu *et al.*, 2014).

Effet de la stabilité du pH. Les contrôles et régulations de pH n'ont pas été faits avec la même régularité dans les deux études : ils sont plus fréquents dans les présents travaux, permettant une meilleure stabilité du pH tout au long des expériences.

3.1.3. Comparaison aux vitesses initiales

Afin de comparer les vitesses de reprise d'altération (section 3.1.1) aux vitesses initiales v_0 , ces dernières ont été mesurées dans les mêmes milieux réactionnels¹⁶. Des régressions linéaires sur les mesures de concentration en silicium au cours du temps (figure 3.2) indiquent une faible incertitude associées aux analyses de solution (la déviation standard sur la pente est inférieure à

¹⁶ Les vitesses initiales sont mesurées en tests statiques dans les mêmes conditions que celles des expériences dédiées à l'étude des reprises d'altération (solutions d'hydroxyde de sodium à $2,5 \cdot 10^{-1}$ M, $7,9 \cdot 10^{-2}$ M et $2,5 \cdot 10^{-2}$ M à 90 °C ayant respectivement des pH de 11,3, 11 et 10,7). Les rapports S/V avoisinent 1 m^{-1} pour assurer une durée d'expérimentation suffisamment longue, permettant la réalisation d'un nombre convenable d'échantillonnages tout en conservant une concentration en silicium inférieure à $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ afin d'éviter toute rétroaction de la silice dissoute sur la vitesse d'altération. Le verre est dissous sous agitation vigoureuse. La concentration en silicium est mesurée par spectrophotométrie et permet la détermination de la vitesse initiale. La congruence de la dissolution, caractéristique du régime de vitesse initiale, est vérifiée sur quelques prélèvements par ICP-OES. Une attention particulière est également portée à l'invariance du pH au cours des essais. Chaque test a été, *a minima*, dupliqué pour s'assurer de la répétabilité de la mesure.

10 % en considérant le point de coordonnées (0 ; 0) dans la régression). De plus, ces tests montrent une bonne répétabilité avec une incertitude maximale de 15 %, satisfaisante au regard des incertitudes généralement associées à ce type de mesures (Fournier *et al.*, 2016). Les valeurs de vitesses initiales sont récapitulées dans le tableau 3.2. Notons que les lois de dépendance de la vitesse initiale au pH issues de cette étude ($\log v_0 = -1.69 + 0.256 \cdot \text{pH}$, (Fournier *et al.*, 2014)) ou des précédents travaux de Gin *et al.* (2012) ou Inagaki *et al.* (2013) sont comparables.

Essai	pH _{90 °C}	v_0 (mesure 1)	v_0 (mesure 2)	v_0 (mesure 3)	v_0 moyenne
V0-1-11,3	11,3	56,4	49,7	49,6	51,9
V0-1-11,0	11,0	35,9	34,9	-	35,4
V0-1-10,7	10,7	31,3	26,8	-	29,1

Tableau 3.2 — Valeurs de vitesses initiales d'altération v_0 (exprimées en $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$) du verre ISG en milieu sodique à 90 °C.

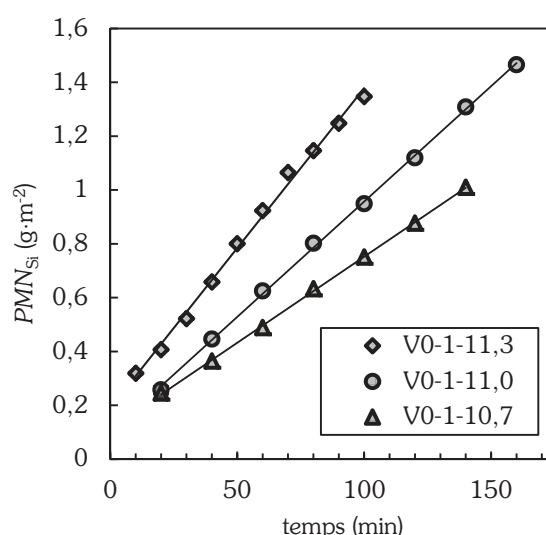


Figure 3.2 — Pertes de masse normalisées en silicium (PMN_{Si}) au cours du temps lors de mesures de vitesses initiales (pour chacun des essais, seule la mesure 2 est reproduite à titre d'exemple).

Les vitesses d'altération mesurées pendant les phases de vitesse initiale, plateau et de reprise d'altération sont comparées dans le tableau 3.3. A pH 10,7, v_{RA} est un ordre de grandeur au-dessus de v_p et la déviation depuis v_p croît avec le pH. Les données de la littérature — embrassant une large variété de conditions expérimentales, mais rarement des pH tamponnés — indiquent que la reprise d'altération accroît la vitesse de corrosion de plusieurs ordres de grandeur par rapport à la vitesse résiduelle, typiquement d'un facteur 20 (Gin et Mestre, 2001) à 2 000 (Ebert *et al.*, 1996).

La vitesse de reprise d'altération v_{RA} est un ordre de grandeur inférieure à la vitesse initiale et le rapport v_0/v_{RA} croît avec la diminution du pH. Toutefois, la vitesse initiale demeure la vitesse maximale de dissolution du verre, indiquant qu'un phénomène, autre que l'hydrolyse

congruente de la matrice, limite v_{RA} . Ceci peut s'expliquer par la précipitation des zéolithes : soit parce que leur cinétique de croissance est plus lente que l'hydrolyse du verre, soit parce que leur vitesse de précipitation est rapidement contrôlée par la faible disponibilité de l'aluminium dissous. L'effet de la concentration en éléments dissous sur les vitesses d'altération peut être contrôlé en faisant varier la quantité de verre au contact de la solution, c.-à-d. le rapport S/V .

Essais comparés	v_0/v_{RA}	v_{RA}/v_P
RA-1770-11,3 / V0-1-11,3	16	-
RA-1770-11,0 / V0-1-11,0	18	150
RA-1770-10,7 / V0-1-10,7	39	85

Tableau 3.3 — Rapports v_0/v_{RA} et v_{RA}/v_P dans les essais menés en milieu alcalin à 90 °C.

3.1.4. Effet du rapport S/V

Les résultats des expériences conduites avec un rapport S/V de 70 m^{-1} confirment les conclusions exposées à la section précédente quant au rôle du pH sur le délai d'occurrence et la vitesse de la reprise d'altération (figure 3.3) : plus le pH est élevé et plus la reprise d'altération intervient tôt et avec une vitesse élevée.

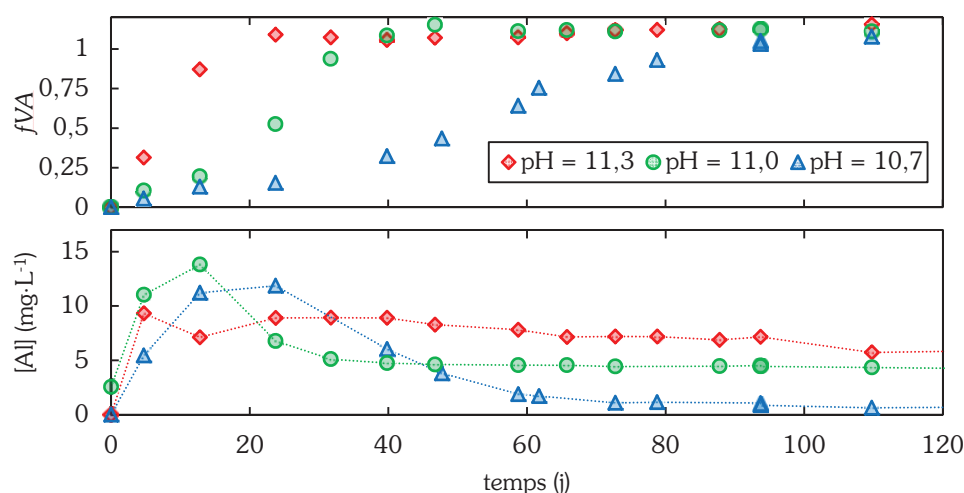


Figure 3.3 — Evolution des fractions de verre altéré et des concentrations en aluminium dans les essais menés avec un rapport S/V de 70 m^{-1} , à 90 °C pour des pH maintenus à des valeurs de 11,3, 11,0 et 10,7.

Les résultats de la littérature indiquent unanimement que l'occurrence des reprises d'altération est plus précoce à fort rapport S/V (section 1.3.1). Dans le cas présent, il apparaît clairement (figure 3.4) que la reprise intervient au même instant — voire sensiblement plus précocement — au plus faible rapport S/V (70 m^{-1}) qu'au plus fort ($1\,770 \text{ m}^{-1}$). La seule différence notable avec les travaux présentés dans la littérature repose ici dans la présence initiale d'une quantité

de silicium dissous¹⁷. Or, la constante de solubilité de la zéolithe s'exprime sous la forme du produit $\log K = [\text{Si}]^\alpha \cdot [\text{Al}]^\beta \cdot [\text{Na}]^\gamma$ dont le terme $[\text{Si}]^\alpha$ est initialement plus élevé dans les essais à $S/V = 70 \text{ m}^{-1}$. Le terme $[\text{Na}]^\gamma$ étant égal aux instants initiaux quel que soit le rapport S/V , une plus faible concentration en aluminium est nécessaire pour atteindre la sursaturation dans les expériences avec un rapport S/V de 70 m^{-1} , ce qui se vérifie en figure 3.4.a. Contrairement à ce qui est observé entre $\text{pH} = 7$ et $\text{pH} = 9,5$, l'apport de silicium dans la solution s'avère donc particulièrement défavorable pour la durabilité du verre dans le domaine de stabilité des zéolithes.

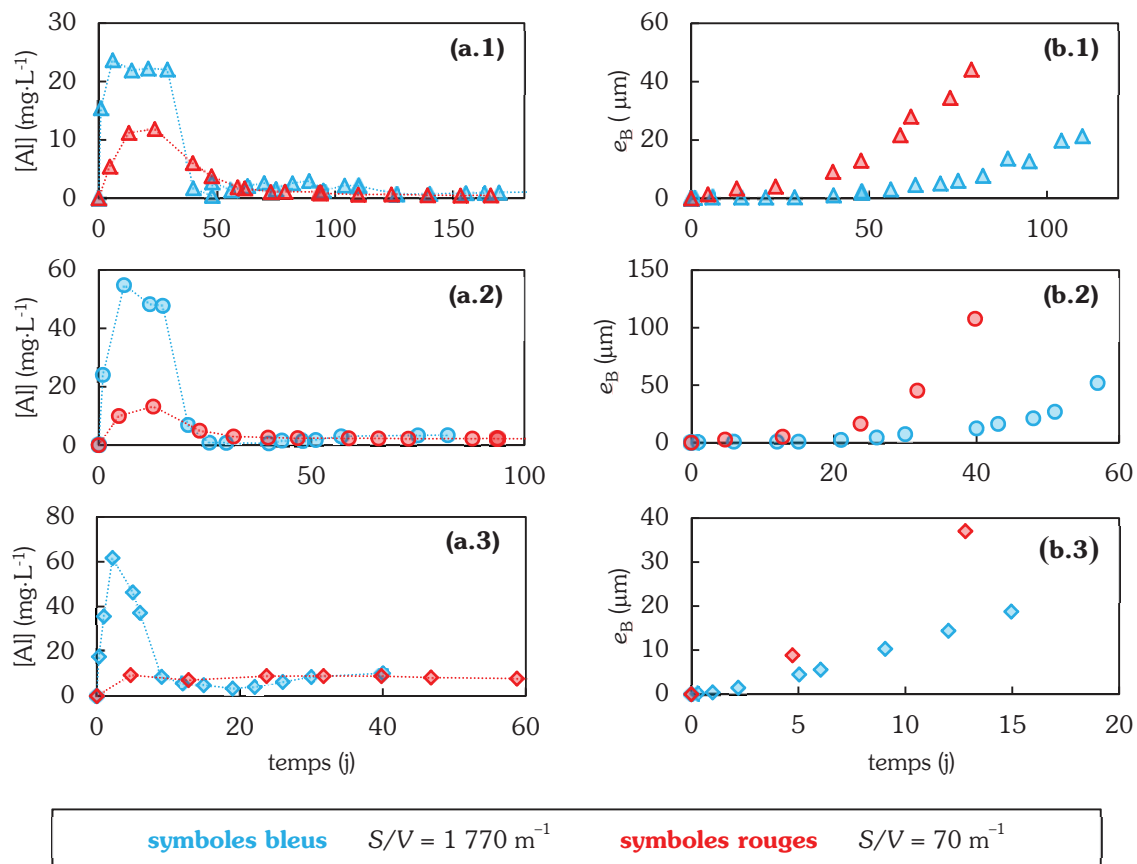


Figure 3.4 — Comparaison **(a)** des concentrations en aluminium en solution et **(b)** des épaisseurs équivalentes de verre altéré (e_B) pour des essais menés à des rapports S/V de $1\,770 \text{ m}^{-1}$ (symboles bleus) et 70 m^{-1} (symboles rouges), à 90°C et pour des pH de **(1)** 10,7, **(2)** 11,0 et **(3)** 11,3. Les épaisseurs équivalentes de verre altéré sont représentées jusqu'au dernier point précédant l'altération totale du verre¹⁸.

¹⁷ Avec un rapport S/V de 70 m^{-1} , l'atteinte de l'état stationnaire nécessiterait une quantité de silicium plus importante que celle contenue dans le verre, raison pour laquelle une quantité initiale de silicium $[\text{Si}]_0$ est ajoutée au milieu. $[\text{Si}]_0$ est égale à la concentration atteinte pendant la phase plateau des essais menés avec un rapport S/V de $1\,770 \text{ m}^{-1}$.

¹⁸ La fonction $e_B = f\left(1 - \sqrt[3]{1 - fVA}\right)$ varie abruptement au voisinage de $fVA = 1$.

Ces essais à faible rapport S/V permettent en outre de décorréler l'effet du pH de celui des ajouts de sodium nécessaires à sa régulation. En effet, avec de si faibles quantités de verre au regard du volume de solution, le pH est maintenu stable avec seulement de rares ajouts de faibles quantités de NaOH. Les résultats observés sont donc très majoritairement dus à l'effet du pH.

Bien que les prélèvements de solution ne soient pas assez nombreux pour garantir un calcul précis de vitesse de reprise d'altération, il est certain que les vitesses sont sensiblement plus élevées au plus faible rapport S/V , d'un facteur 2 environ. On peut estimer $r_{RA}(\text{pH } 11,3) \approx r_{RA}(\text{pH } 11,0) \approx 3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ et $r_{RA}(\text{pH } 10,7) \approx 0,8 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$. Notons toutefois que la granulométrie employée, différente entre ces deux rapports S/V peut expliquer en partie l'existence de ce facteur. En effet, au-delà d'une certaine fraction de verre altéré, l'épaisseur de verre sain disponible devient plus rapidement limitante au plus fort rapport S/V car les grains de verre utilisés sont de plus petite taille.

Ces résultats indiquent que les mécanismes à l'origine des reprises d'altération peuvent être étudiés indépendamment du rapport S/V de l'expérience et que leurs cinétiques sont essentiellement dépendantes du temps nécessaire à l'atteinte de la saturation. Les questions qui se posaient quant à l'effet du rapport S/V sont transposables à celui de la température.

3.1.5. Effet de la température

Dans le cas de l'altération du verre ISG à 30 °C et des alcalinités identiques à celles expérimentées à 90 °C, la vitesse se stabilise après 100 jours à $\text{pH}_{30^\circ\text{C}} = 12,3$ (équivalent à $\text{pH}_{90^\circ\text{C}} = 10,7$) et $\text{pH}_{30^\circ\text{C}} = 12,7$ (équivalent à $\text{pH}_{90^\circ\text{C}} = 11$). Seule l'expérience au pH le plus alcalin ($\text{pH}_{30^\circ\text{C}} = 13,1$ équivalent à $\text{pH}_{90^\circ\text{C}} = 11,3$) connaît un phénomène de reprise d'altération, traduit par une diminution de la concentration en aluminium au 250^e jour et une augmentation de la concentration en bore au 400^e jour (figure 3.5). Au cours de la reprise, la vitesse est cinq fois plus élevée que celle mesurée lors de la phase plateau la précédant (tableau 3.4). L'imagerie par microscopie électronique effectuée sur des prélèvements ponctuels de poudre de verre n'a cependant pas permis d'identifier de cristaux de zéolithes dans cet essai, seuls des C-S-H sont observés. Ces phases sont également supposées participer au phénomène de reprise d'altération (Gin *et al.*, 2015b).

Essai	t_p (jours)	v_p ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$)	t_{RA} (jours)	v_{RA} ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$)
ra-1770-13,1	110-182	$3,7 \cdot 10^{-4}$	250-622	$1,8 \cdot 10^{-3}$
ra-1770-12,7	110-non achevée	$1,2 \cdot 10^{-4}$	non observée	–
ra-1770-12,1	110-non achevée	$1,6 \cdot 10^{-5}$	non observée	–

Tableau 3.4 — Entendue (t_p) et vitesse (v_p) de la phase plateau, délai d'occurrence (intervalle t_{RA}) et vitesse (v_{RA}) de la reprise d'altération pour les essais menés à 30 °C avec un rapport S/V de $1\,770 \text{ m}^{-1}$.

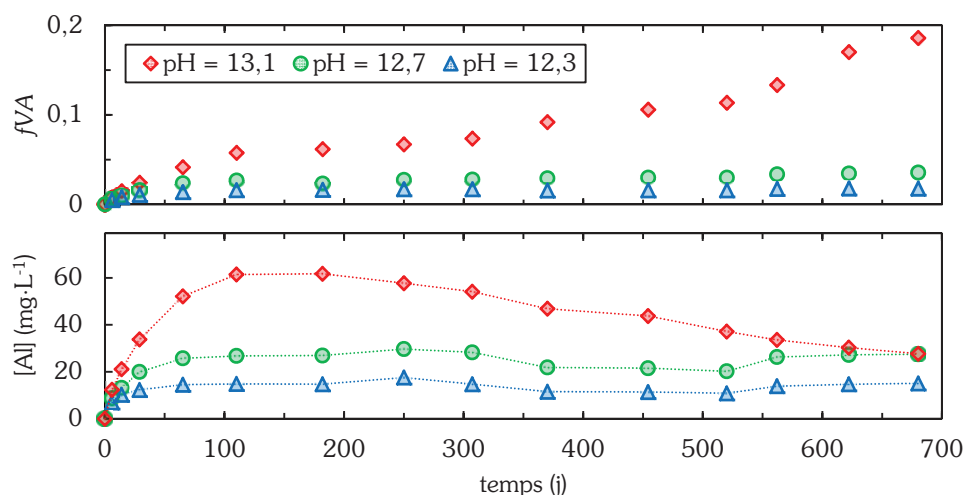


Figure 3.5 — Evolution des fractions de verre altéré et des concentrations en aluminium dans les essais menés avec un rapport S/V de $1\,770\text{ m}^{-1}$, à 30 °C pour des pH (mesurés à 30 °C) de 13,1, 12,7 et 12,3. Mesurés à 90 °C , ces pH seraient les mêmes que ceux des essais de la série RA-1770 (11,3, 11 et 10,7 respectivement).

Les résultats acquis à 30 °C confirment à la fois l'effet du pH sur la reprise d'altération et celui de la température : son élévation favorise leur apparition. Par ailleurs, les cinétiques ralenties à cette température mettent en évidence le rôle de l'aluminium comme indicateur de l'occurrence d'une reprise d'altération. Si aucune valeur de vitesse initiale de dissolution du verre ISG n'a été mesurée à 30 °C dans cette étude, elles peuvent être extrapolées des travaux de Inagaki *et al.* (2013) qui fournissent une énergie d'activation et la dépendance de la vitesse initiale au pH à 25 °C (ce dernier paramètre varie peu avec la température). A pH 13,1, la vitesse initiale extrapolée de $1,8 \cdot 10^{-3}\text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ est supérieure d'un facteur 100 à la vitesse de reprise d'altération. A alcalinité identique, l'écart à la vitesse initiale s'accroît donc avec la diminution de la température.

3.1.6. Conclusions de la section 3.1

La construction d'un système « modèle » d'étude (section 2.2) basé sur l'emploi de pH alcalins en milieu sodique, afin de favoriser la précipitation des zéolithes, a permis la mesure précise de l'instant auquel la reprise d'altération intervient et de sa vitesse pour le verre ISG à 90 °C avec un rapport S/V de $1\,770\text{ m}^{-1}$. En milieu alcalin, v_{RA} est un ordre de grandeur plus faible que la vitesse initiale v_0 et deux ordres de grandeur supérieure à celle de la phase plateau v_P précédant la reprise d'altération. Les rapports v_0/v_{RA} et v_{RA}/v_P ne sont cependant pas constants : avec l'augmentation du pH, v_{RA} se détache de v_P pour s'approcher de v_0 . La vitesse initiale reste le régime d'altération le plus rapide observé lors de l'altération par l'eau des verres de confinement.

L'occurrence et la vitesse de reprise d'altération sont corrélées au couple (T, pH) . En particulier, la dépendance en pH est très sensible : quelques dixièmes d'unité pH générant des

différences très significatives. Cette extrême dépendance au pH étant vraisemblablement la convolution de l'effet de l'ion hydroxyde sur la précipitation des zéolithes et sur l'hydrolyse des liaisons Si – O – Si (Bunker, 1994). Dans un milieu chargé en silicium, l'instant auquel se produit la reprise est indépendant du rapport S/V : l'apport en silicium permettant d'atteindre plus rapidement la saturation de la solution vis-à-vis des zéolithes.

Les expériences conduites à pH imposé et tamponné permettent l'examen des reprises d'altération dont le comportement est largement contrôlé par le pH. Cette approche est précieuse pour préparer les travaux de modélisation. Néanmoins, la mesure des cinétiques d'altération n'est pas suffisante et doit impérativement être complétée par la connaissance des phases secondaires dont la précipitation contrôle la chimie du milieu. Cette étape est indispensable pour comprendre les mécanismes en jeu derrière le paramètre v_{RA} et identifier ses paramètres d'influence et ses éventuelles variations dans le temps.

3.2. Précipitations associées à la reprise d'altération

L'identification et la caractérisation des phases secondaires accompagnant la reprise d'altération sont particulièrement importantes pour comprendre les mécanismes par lesquels ces phases déstabilisent la pellicule d'altération et les intégrer aux modèles géochimiques. Afin d'atteindre ces objectifs, il est nécessaire de mettre en œuvre des analyses se voulant représentatives, imposant de disposer d'une quantité de poudre de verre altéré suffisante à chaque échéance de temps considérée. Le protocole présenté en section 2.2 p. 36 a été adapté à cet impératif : au lieu d'un réacteur unique suivi au cours du temps, un ensemble de réacteurs identiques — dont le pH est contrôlé rigoureusement de la même manière — est utilisé (série d'essais REP-1770-11,3). A chaque échéance, la poudre issue d'un des réacteurs est filtrée, rincée à l'eau ultrapure et séchée et un prélèvement de solution est effectué. Solution et solide peuvent ainsi être analysés conjointement. Ces essais sont menés à 90 °C, avec un pH maintenu à 11,3 pour un rapport S/V de 1 770 m⁻¹ (poudre de granulométrie 20–40 µm).

Cette adaptation du protocole permet en outre de vérifier l'excellente répétabilité du phénomène de reprise lorsque le pH est régulé de manière identique dans chacun des réacteurs (figure 3.6). En désaccord avec certains travaux de la littérature présentés en p. 14, ce résultat montre que la répétabilité du phénomène ne peut être qualifiée que lorsque les paramètres du milieu sont contrôlés à l'identique. La corrélation entre la diminution de la concentration en aluminium en solution et l'augmentation de la fraction de verre altéré est à nouveau vérifiée.

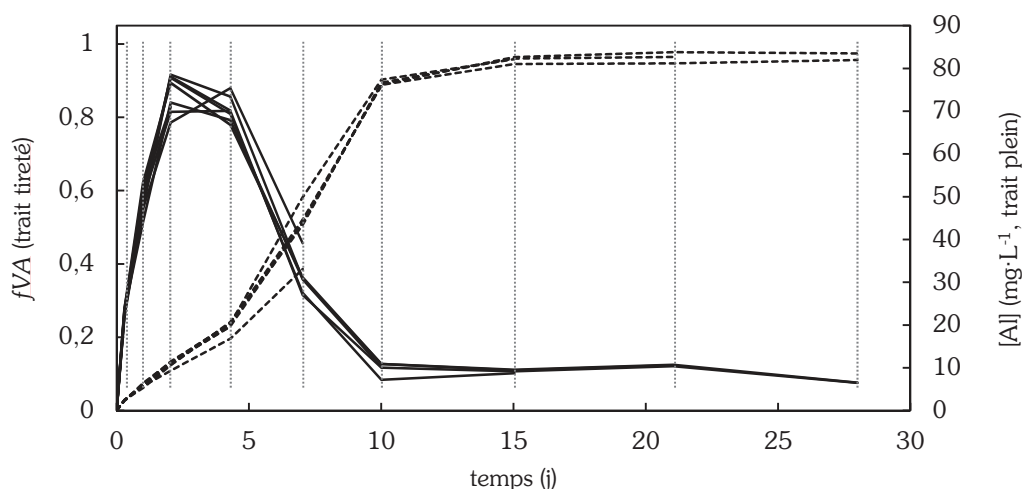


Figure 3.6 — Une série de réacteurs identiques (REP-1770-11,3) est suivie de la même manière au cours du temps. A chaque échéance (marqué par une ligne pointillée verticale), du liquide est prélevé dans l'ensemble des réacteurs et la poudre de verre altéré issue d'un des réacteurs est filtrée, lavée et séchée pour être caractérisée. La répétabilité du phénomène de reprise, estimable à la superposition des fractions de verre altéré (trait tireté) et des concentrations en aluminium (trait plein) est excellente.

Par son étude approfondie des phases secondaires, cette section fournit de nouveaux éléments de connaissance pour quantifier le degré d'altération des verres lié aux mécanismes de précipitation des phases. La formation de ces phases secondaires, qui accompagne les reprises d'altération, est décrite pas à pas.

3.2.1. Précipitations aux premiers instants

$t \leq 2$ jours, $fVA \leq 0,15$: carbonates de calcium et silicates de calcium hydratés¹⁹

Les premières phases précipitées à la surface du verre sont observées après quelques heures de lixiviation (figure 3.8.a). Il s'agit de carbonates de calcium issus de la précipitation du calcium du verre et du dioxyde de carbone provenant du ciel gazeux et dissous dans le réacteur. La trop faible quantité de phase précipitée à cette échéance ne permet pas leur identification par DRX. Afin d'assurer que leur présence dès les premiers instants de l'expérience ne remette pas en cause la validité du protocole, la conséquence de la précipitation de telles phases sur l'altération a été évaluée par comparaison d'un essai mené sous atmosphère inerte (diazote) avec un second réalisé en atmosphère non contrôlée (figure 3.7). La précipitation de carbonates de calcium en ces proportions ne modifie pas la cinétique d'altération du verre, permettant de s'affranchir des contraintes expérimentales liées à la réalisation et au suivi d'expériences en boîte à gants.

¹⁹ Les silicates de calcium hydratés (C-S-H) sont des minéraux lamellaires nanocristallisés.

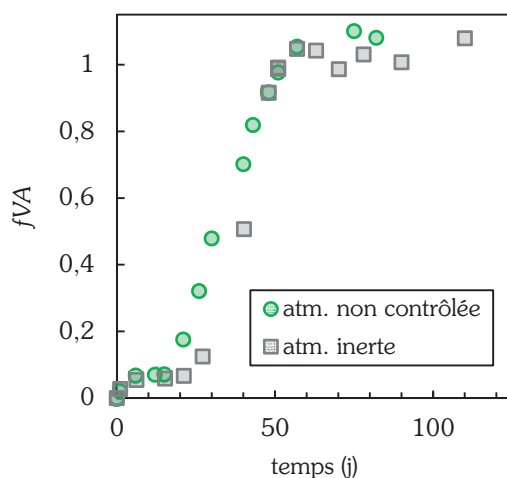


Figure 3.7 — Comparaison des cinétiques d'altération du verre ISG lixivié en atmosphère non contrôlée (RA-1770-11,0 en contact avec le dioxyde de carbone atmosphérique) et en atmosphère inerte (RAN2-1770-11,0, sous diazote), les autres conditions expérimentales étant identiques. Les profils d'altération sont comparables.

Les premiers C-S-H sont visibles après le premier jour de lixiviation (figure 3.8.b) avec leur forme caractéristique en « pelote ». Ils recouvrent peu à peu la surface du verre (figure 3.8.c).

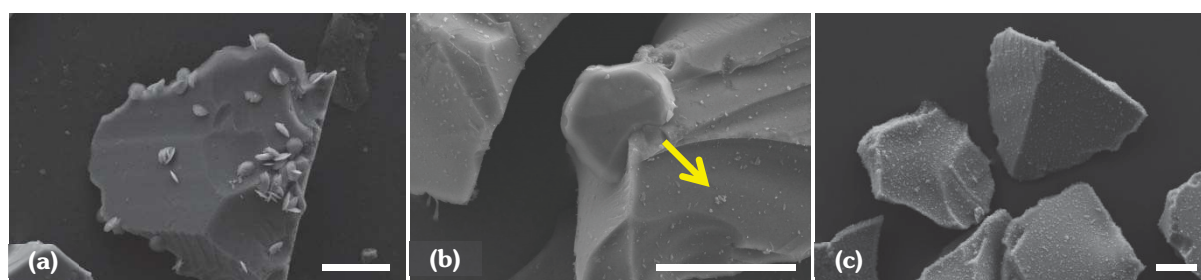


Figure 3.8 — Grains de verre altérés après (a) 7 heures, (b) 1 jour et (c) 2 jours. Les carbonates de calcium, présents dès la première échéance, sont les premières phases à précipiter. Les C-S-H commencent à se développer au premier jour (flèche jaune) et continuent leur croissance pour recouvrir progressivement la totalité de la surface des grains de verre. Les barres d'échelle représentent 20 μm .

Après 2 jours, la quantité de carbonates de calcium précipitée est suffisante pour permettre leur identification par DRX, il s'agit de vaterite (figure 3.9), ce qui est cohérent avec la forme ovale des cristaux, caractéristique de ce polymorphe métastable (Martínez-Rubí *et al.*, 2008).

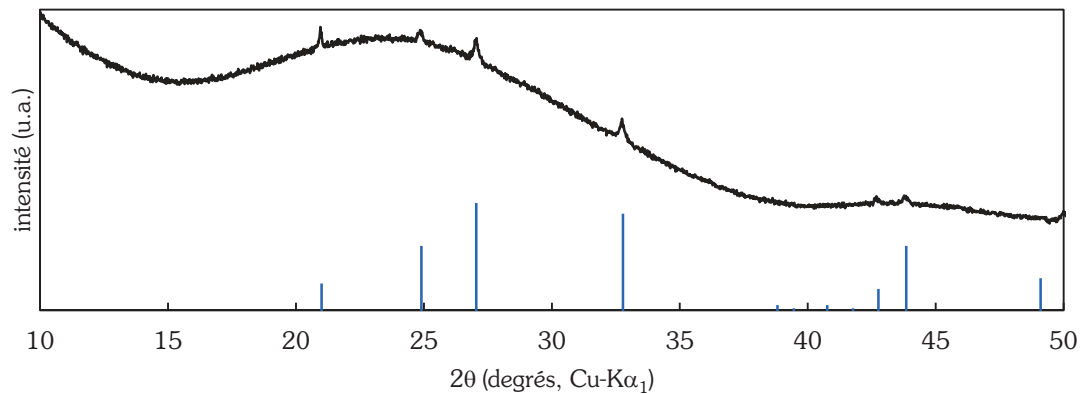


Figure 3.9 — La vatérite (JCPDS 33-0268, en bleu) est identifiable par DRX à partir du deuxième jour de lixiviation.

3.2.2. Nucléation-croissance des zéolithes

2 < t < 10 jours, 0,15 < fVA < 0,90

Les premières zéolithes sont observées après 4 jours, conjointement à la vatérite et aux C-S-H (figure 3.10.a-b). A cette échéance, les cristaux de zéolithes sont de petite taille (< 5 μm) et très peu nombreux. Or, c'est entre 2 et 4 jours que l'aluminium atteint sa concentration maximale en solution (figure 3.6) : la fin de l'accroissement de la concentration en aluminium est ainsi un marqueur du début de la précipitation des zéolithes. Au-delà de 4 jours, la concentration en aluminium dissous diminue, indiquant que cet élément est plus rapidement consommé par la précipitation des zéolithes qu'il n'est libéré du verre : la vitesse d'altération du verre s'accroît alors brutalement.

Après 7 jours, les cristaux de zéolithes (figure 3.10.c) sont toujours peu nombreux mais plus gros (20 μm, révélant leur croissance au détriment de la nucléation de nouveaux cristaux). La DRX révèle la présence de zéolithes de la famille des zéolithes P (figure 3.11) — les pics de diffraction ne sont cependant pas suffisamment intenses pour les identifier avec plus de précision. Bien que la fraction de verre altéré avoisine 50 % à cette échéance (figure 3.6), les quantités de zéolithes précipitées restent modestes.

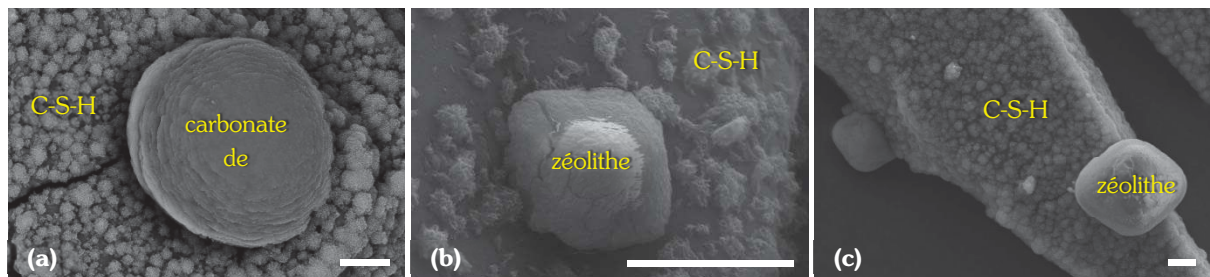


Figure 3.10 — Phases précipitées à la surface du verre après (a, b) 4 jours et (c) 7 jours. Les barres d'échelle représentent 5 μm.

Les C-S-H recouvrent en totalité la surface du verre : il est vraisemblable que ces phases servent de support à la nucléation-croissance des zéolithes (Gin *et al.*, 2015b). La couche qu'ils forment en surface du verre est parfaitement visible en coupe : la figure 3.12 la fait nettement apparaître, surmontant le gel amorphe et le verre sain.

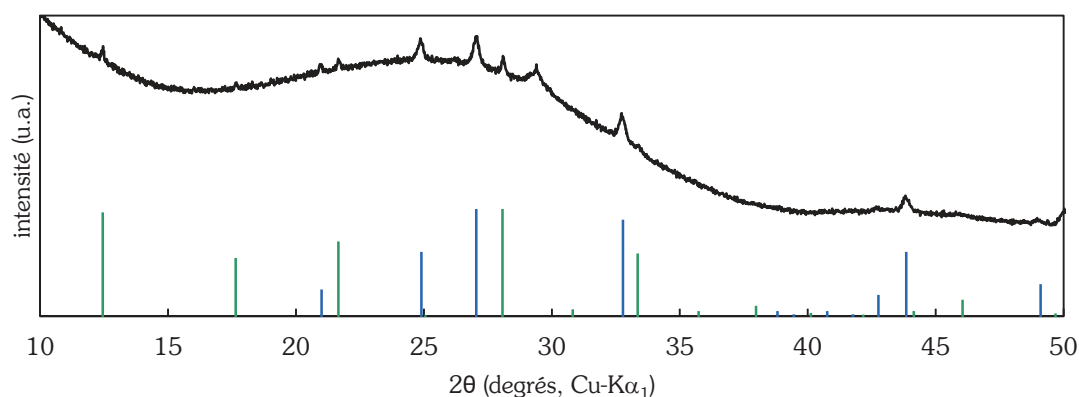


Figure 3.11 — Après 7 jours, la vatérite (JCPDS 33-0268, en bleu) est toujours présente dans le milieu ; viennent s'ajouter les pics peu intenses de zéolithes de la famille des zéolithes P (p. ex. JCPDS 39-019, en vert).

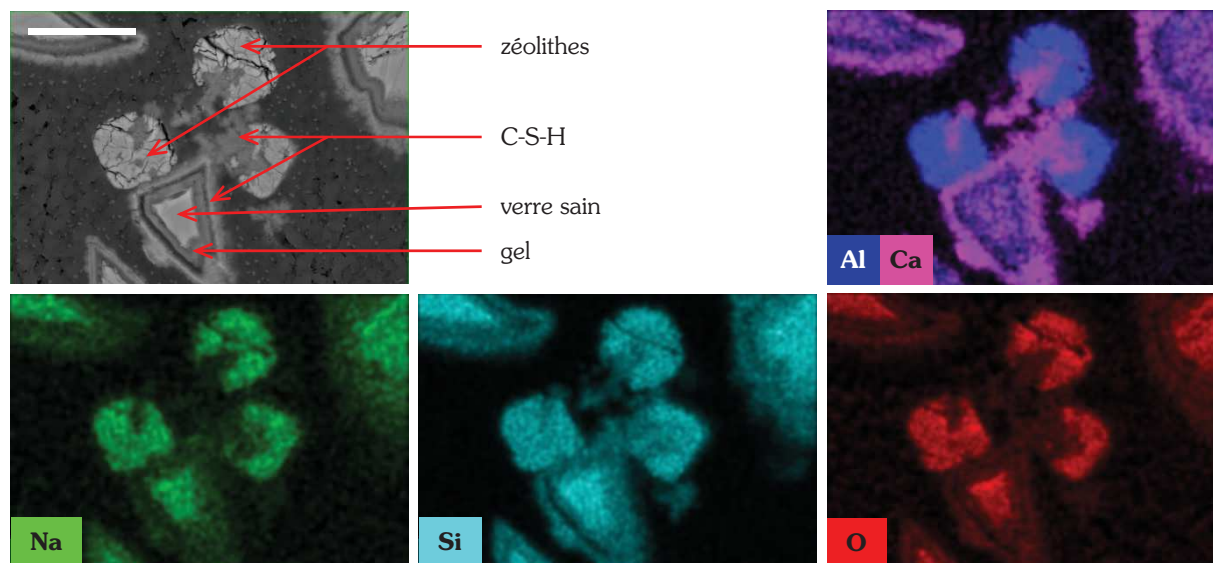


Figure 3.12 — Vue en coupe par MEB/EDS d'un grain de verre altéré 7 jours en environnement sodique. Se distinguent : le verre sain, le gel fortement appauvri en aluminium, les C-S-H riches en calcium qui recouvrent la surface du verre et sur lesquels croissent des zéolithes qui concentrent une grande partie de l'aluminium du système. La barre d'échelle représente 20 μm .

3.2.3. Précipitation massive de zéolithes

$t > 10$ jours

C'est à partir du prélèvement à 10 jours que la précipitation des zéolithes peut être qualifiée de massive. Ces minéraux deviennent alors parfaitement identifiables par DRX (figure 3.13) : il

s'agit d'un mélange de zéolithes Na-P2 (majoritaires) et de zéolithes Na-P1 (minoritaires). A ce stade, le verre est altéré à 90 % : précipitation en masse de zéolithes et altération du verre ne sont donc pas corrélées de manière simple. Il est possible que les zéolithes agissent sur le verre au travers des modifications de chimie de solution et donc du maintien d'une forte affinité de la réaction d'hydrolyse.

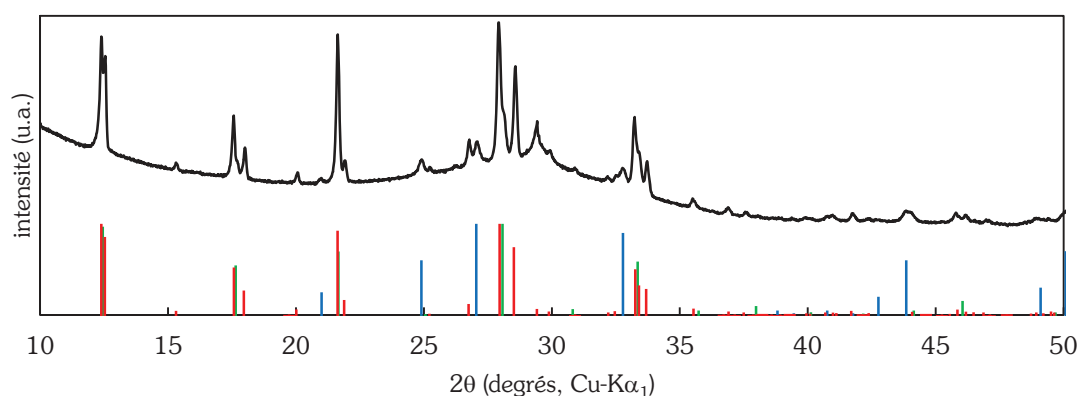


Figure 3.13 — Après 10 jours, les phases identifiées sont la zéolithe Na-P2 (JCPDS 80-0700, en rouge, majoritaire), la zéolithe Na-P1 (JCPDS 39-0219, en vert) et la vatérite (JCPDS 33-0268, en bleu). La présence de C-S-H est repérable à la large réflexion autour de 30°.

Au cours de l'altération, les grains de verre s'évident progressivement (figure 3.14.a-b). L'enveloppe externe du grain persiste, cimentée par les C-S-H. Le verre sain est séparé de cette « coque » par une ou plusieurs couches amorphes constituées principalement du silicium, du sodium et du zirconium non précipités dans les phases secondaires. Il est à noter qu'une couche amorphe semble adhérente à la pellicule de C-S-H, tandis qu'une autre est solidaire du verre sain. Ce comportement peut s'expliquer par l'apparition de contraintes (thermiques ou physiques) appliquées à la pellicule d'altération lors des étapes de préparation préalables à la caractérisation de la poudre de verre (séchage, polissage, etc.) : une rétractation et des craquelures auraient alors entraîné la division de la pellicule. Une autre explication possible repose sur la composition de la pellicule d'altération : un « premier gel » se forme dans un environnement riche en aluminium, préalablement à la précipitation des zéolithes et le second recondense après l'appauvrissement de la solution en aluminium. Dans ce cas, le premier gel pourrait contenir plus d'aluminium et être plus dense et mécaniquement plus résistant que le second, plus sensible à un effondrement mécanique dû au séchage de la poudre après son retrait du milieu réactionnel.

Dès l'échéance suivante (15 jours), le verre est entièrement altéré, tous les grains sont évidés, le gel est entièrement recondensé sur la coque extérieure solidifiée par les C-S-H (figure 3.14.c).

En faisant alors l'approximation que tout l'aluminium du système se partage entre les zéolithes (99 %) et la solution (1 %)²⁰ et en connaissant la stœchiométrie des zéolithes, la répartition du silicium dans le système peut être calculée : 50 % en solution, 25 % dans les phases amorphes (gel et C-S-H) et 25 % dans les zéolithes. A titre de comparaison, le silicium et l'aluminium sont retenus à environ 99 % dans le gel formé au cours du régime de vitesse résiduelle du verre ISG²¹ altéré en eau initialement pure à 90 °C (Gin *et al.*, 2012).

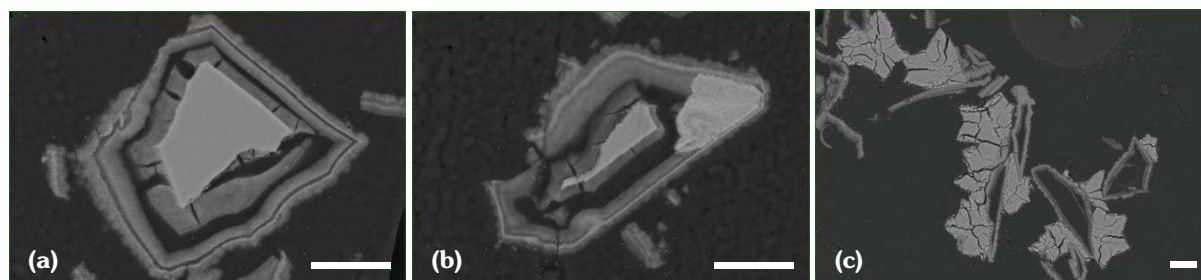


Figure 3.14 — (a, b) Grains de verre altérés après 10 jours. Vus en coupe, les grains de verre s'évident progressivement avec le progrès de la réaction. La résistance mécanique de la « coque » externe des grains est due à sa cimentation par les C-S-H. (c) Grains de verre évidés et recouverts de cristaux de zéolithes après altération totale du verre. Le gel, contenant essentiellement Si, Na et Zr en excès, recondense contre la coque externe. Les barres d'échelle représentent 20 μm .

3.2.4. De l'amorphe au cristal

Sur la figure 3.15 sont superposés les diffractogrammes acquis tout au long de l'essai. Il est clairement visible que la cristallinité de l'échantillon augmente au cours du temps ; à cet égard, l'évolution temporelle de l'aire du pic principal de la zéolithe Na-P2 (28°) — décrivant qualitativement la quantité de zéolithes précipitées — est particulièrement évocatrice. La précipitation massive des zéolithes est clairement visible entre 7 et 15 jours. Il est pour la première fois observé que cette précipitation massive se produit après l'accélération de l'altération du verre.

²⁰ L'aluminium est donc par hypothèse considéré comme totalement absent du gel, ce qui n'est pas rigoureusement exact.

²¹ Dans l'étude citée, le verre ISG est désigné sous son ancienne appellation : verre CJ4.

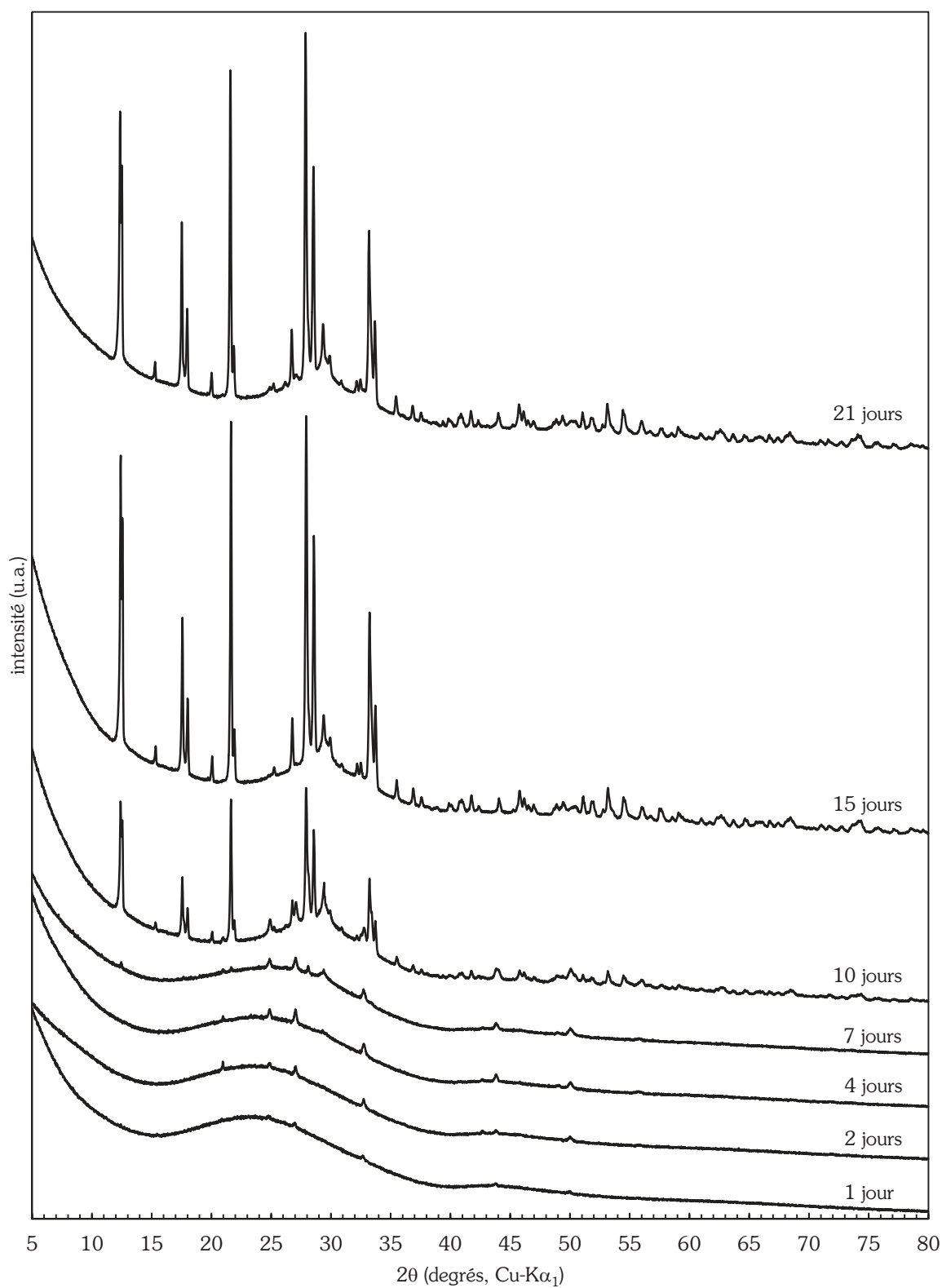


Figure 3.15 — Diffractogrammes de rayons X illustrant l'évolution de la cristallinité du système au cours du temps. Seule la vaterite est identifiable entre 1 et 4 jours, avant la précipitation des zéolithes Na-P2 (majoritaires) et Na-P1. La large réflexion autour de 30° — nettement visible à partir du 10^e jour — est typique de la présence de C-S-H.

La quantification des cristaux dans une phase amorphe par affinement Rietveld et quantification des aires de réflexion les plus intenses est présentée en figure 3.16. Notons que pour les échantillons présentant les quantités les plus importantes de zéolithes ($t \geq 10$ j), l'indexation des phases cristallisées ne permet pas une description intégrale des réflexions : une remontée du signal est observée sur la plage angulaire 29° – 30° témoignant de la présence d'autres phases — cette plage angulaire est typique des C-S-H²² (Houston *et al.*, 2009, Fernández *et al.*, 2013) — ou d'une cristallisation incomplète. Ces affinements sont peu satisfaisants en termes d'accord sur les intensités entraînant, par conséquent, une minoration de la part de cristaux.

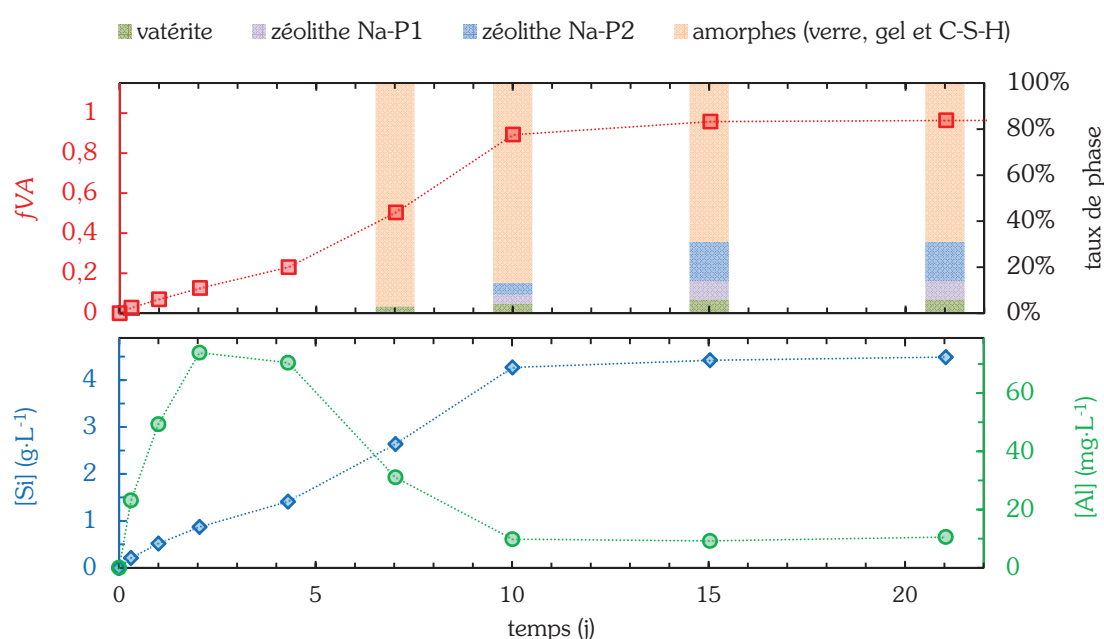


Figure 3.16 — Evolutions de la fraction de verre altéré, des concentrations en silicium et en aluminium comparées à la quantification des cristaux dans une phase amorphe. Au-delà de sept jours, les quantifications minorent la part des cristaux. L'affinement Rietveld, basé sur les réflexions des phases cristallines, ne permet pas la quantification différenciée des phases amorphes du système : verre, gel d'altération et C-S-H.

Le mécanisme suivant peut alors être proposé :

(i) Aux premières échéances de temps, l'altération du verre entraîne une très faible précipitation de zéolithes : bien qu'elle s'avère non quantifiable, elle n'est pas nulle (figure 3.10.b). L'initiation de la précipitation des zéolithes est corrélée à la fin de l'augmentation de la

²² Une meilleure indexation de la plage 29° – 30° — et par conséquent un meilleur affinement — sont obtenus en prenant en considération la tobermorite. Toutefois, les réflexions sont trop peu nombreuses pour être assuré la présence de cette phase, les C-S-H étant difficiles à identifier par diffractométrie des rayons X (Kirkpatrick *et al.*, 1997, Gartner *et al.*, 2000, Grangeon *et al.*, 2013).

concentration en aluminium en solution. Le silicium relâché en solution s'intègre au gel appauvri et aux C-S-H. Fréquemment associés à la formation des zéolithes lors des reprises d'altération (section 1.3.1.2), les C-S-H, précipitant avant les zéolithes, peuvent être suspectés d'avoir un rôle moteur sur la dissolution du verre lors de cette phase. Ils pourraient notamment contribuer à l'augmentation des activités en aluminium à cause (i) de l'enrichissement en aluminium de la couche alumino-silico-calciqque avec la précipitation des C-S-H et (ii) de la compensation de la baisse des activités en calcium, nécessaire au maintien d'un produit ionique élevé. Notons à cet égard que les caractérisations menées n'ont pas mis en évidence la précipitation de silicates de calcium et d'aluminium hydratés (C-A-S-H).

(ii) La réserve d'aluminium en solution devient alors négligeable devant les flux de dissolution-précipitation, la croissance des zéolithes peut se faire aussi bien à partir des éléments formateurs de la pellicule d'altération ou du verre. Le rapport molaire Si/Al des zéolithes est proche de 2 (se reporter à la section 3.2.5, p. 73) et celui du verre proche de 8 : le silicium en large excès s'accumule en solution alors que l'aluminium est presque entièrement consommé. Une vitesse d'altération élevée mais inférieure à la vitesse initiale est mesurée ; ceci peut s'expliquer par un ou plusieurs des mécanismes suivants : (i) une croissance des zéolithes limitée cinétiquement, (ii) un frein au transport de l'aluminium, le gel pouvant conserver alors une partie de son caractère passivant ou (iii) un effet du silicium dissous sur la vitesse d'altération du verre, réduisant l'affinité chimique entre la pellicule d'altération — voire le verre en l'absence d'interdiffusion — et la solution à l'interface réactionnelle. Malgré une concentration en silicium avoisinant $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, le milieu n'atteint pas la saturation vis-à-vis de la silice amorphe.

(iii) Enfin, alors que le verre est complètement altéré, la masse de zéolithes précipitée continue d'augmenter. Cela signifie que les cristaux se développent au détriment du gel. Cette assertion est cohérente avec la possible existence d'un gel plus dense formé aux premières échéances, qui pourrait encore contenir de l'aluminium (section 3.2.3).

Le rapport des épaisseurs équivalentes de verre altéré en aluminium et bore $e_{\text{Al}}/e_{\text{B}}$ (figure 3.17) permet de juger de l'équilibre entre dissolution du verre et précipitation de phases alumineuses. L'évolution du rapport $e_{\text{Al}}/e_{\text{B}}$ avec le temps montre que la dissolution du verre devient rapidement incongruente : l'aluminium est alors consommé par la recondensation du gel et la précipitation des phases secondaires. Dès lors que les zéolithes deviennent identifiables par DRX (figure 3.15), ce rapport tend rapidement vers une valeur minimale : l'aluminium est alors presque entièrement retenu dans les phases secondaires.

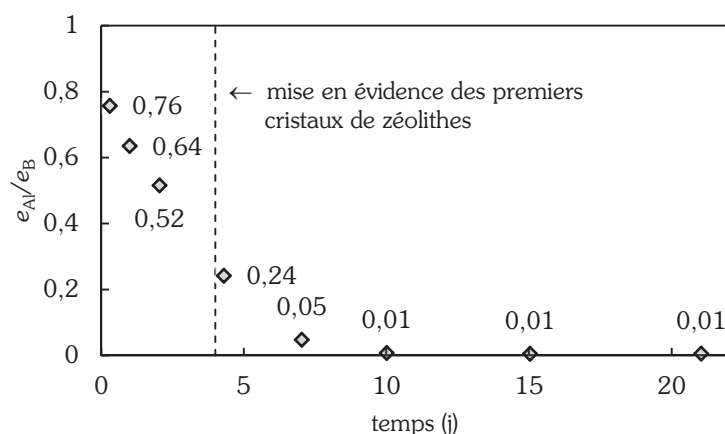


Figure 3.17 — Evolution du rapport des épaisseurs équivalentes de verre altéré en aluminium et bore e_{Al}/e_B avec le temps. Ce rapport rend compte de l'incongruence de la dissolution du verre. La lecture du graphique indique par exemple qu'après 4 jours, seul 24 % de l'aluminium issu de la dissolution du verre se trouve en solution.

Une fois le verre totalement altéré — alors que le pH reste constant — l'analcime, phase thermodynamiquement favorisée, précipite lentement, probablement par conversion des zéolithes P, métastables (Kohoutkova *et al.*, 2007). Rappelons que l'analcime était absente après 15 jours, alors que tout le verre du milieu avait été consommé (figure 3.18).

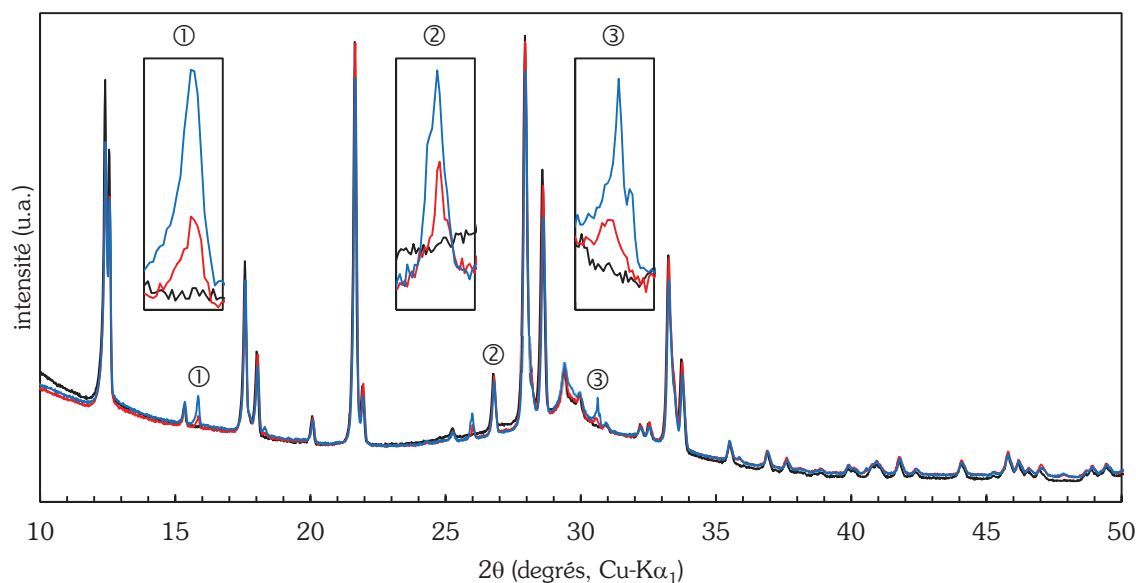


Figure 3.18 — Diffractogrammes de rayons X superposés des phases cristallines formées 20 jours (noir), 90 jours (rouge) et 220 jours (bleu) après l'atteinte de l'altération totale du verre. Les pics notés ①, ② et ③ (sur lesquels sont effectués des grossissements) correspondent aux pics majeurs de l'analcime. Ce minéral — thermodynamiquement favorisé — se forme lentement, sans doute au détriment des zéolithes P — cinétiquement favorisées dans les conditions du milieu.

Les caractérisations du solide en cours d'essais, qui ont fait l'objet des développements précédents, ont uniquement été menées à $\text{pH} = 11,3$, 90°C . Toutefois, de telles analyses ont également été conduites à l'issue des essais menés à d'autres pH et rapports S/V et sont exposées par la suite.

3.2.5. Effet du pH sur les phases secondaires précipitées

Les phases secondaires précipitées pour des pH de 10,7, 11,0 et 11,3 à 90°C et pour des rapports S/V de 1 770 et 70 m^{-1} (sections 3.1.1 et 3.1.4) ont été identifiées après altération totale du verre.

Dans les essais menés avec un rapport S/V de $1\,770\text{ m}^{-1}$, les phases secondaires identifiées par DRX (figure 3.20) forment un mélange de zéolithes Na-P2 (majoritaires), Na-P1 et d'analcime à pH 11,3 et 11,0 et de zéolithes Na-P1 à pH 10,7. Les observations en MEB (figure 3.19) montrent que la surface des grains de verre est uniformément couverte de C-S-H (leur présence est confirmée par la large réflexion autour de 30° sur les diffractogrammes).

La stœchiométrie des zéolithes a été évaluée par MEB/EDS donnant un rapport Na/Al égal à 1 et un rapport Si/Al évoluant avec le pH : 2,9 à $\text{pH} = 10,7$; 2,4 à $\text{pH} = 11$ et 2,1 à $\text{pH} = 11,3$. Cette diminution du rapport Si/Al des zéolithes avec l'augmentation du pH a déjà été mise en évidence par Donahoe et Liou (1985), Lechert (1998) et Depierre (2012).

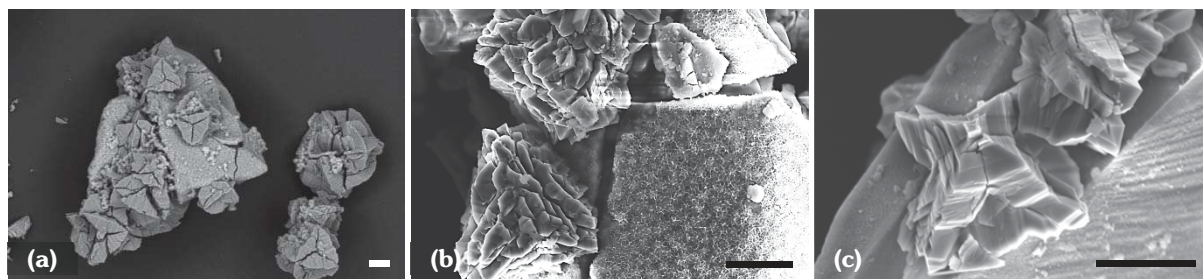


Figure 3.19 — Morphologies des zéolithes précipitées à la surface des grains de verre dans les essais (a) RA-1770-11,3, (b) RA-1770-11,0 et (c) RA-1770-10,7. Les barres d'échelle représentent $20\text{ }\mu\text{m}$.

Dans les essais menés avec un rapport S/V de 70 m^{-1} , ce sont les zéolithes Na-P2 (majoritaires), Na-P1 et l'analcime qui précipitent pour les trois conditions de pH étudiées. Ces résultats indiquent que la nature des phases secondaires précipitées varie peu lors de l'altération du verre ISG à 90°C en milieu sodique pour des pH compris entre 10,7 et 11,3. Dans ces conditions, les phases zéolithiques majoritaires sont les zéolithes Na-P2 et Na-P1. Synthétisées depuis la fin des années 1950, les zéolithes P ont fait l'objet de nombreux travaux dont la prise de connaissance permet de participer au complètement des données concernant les phases secondaires formées lors de l'altération des verres nucléaires et pour amorcer les travaux qui seront développés aux chapitres suivants.

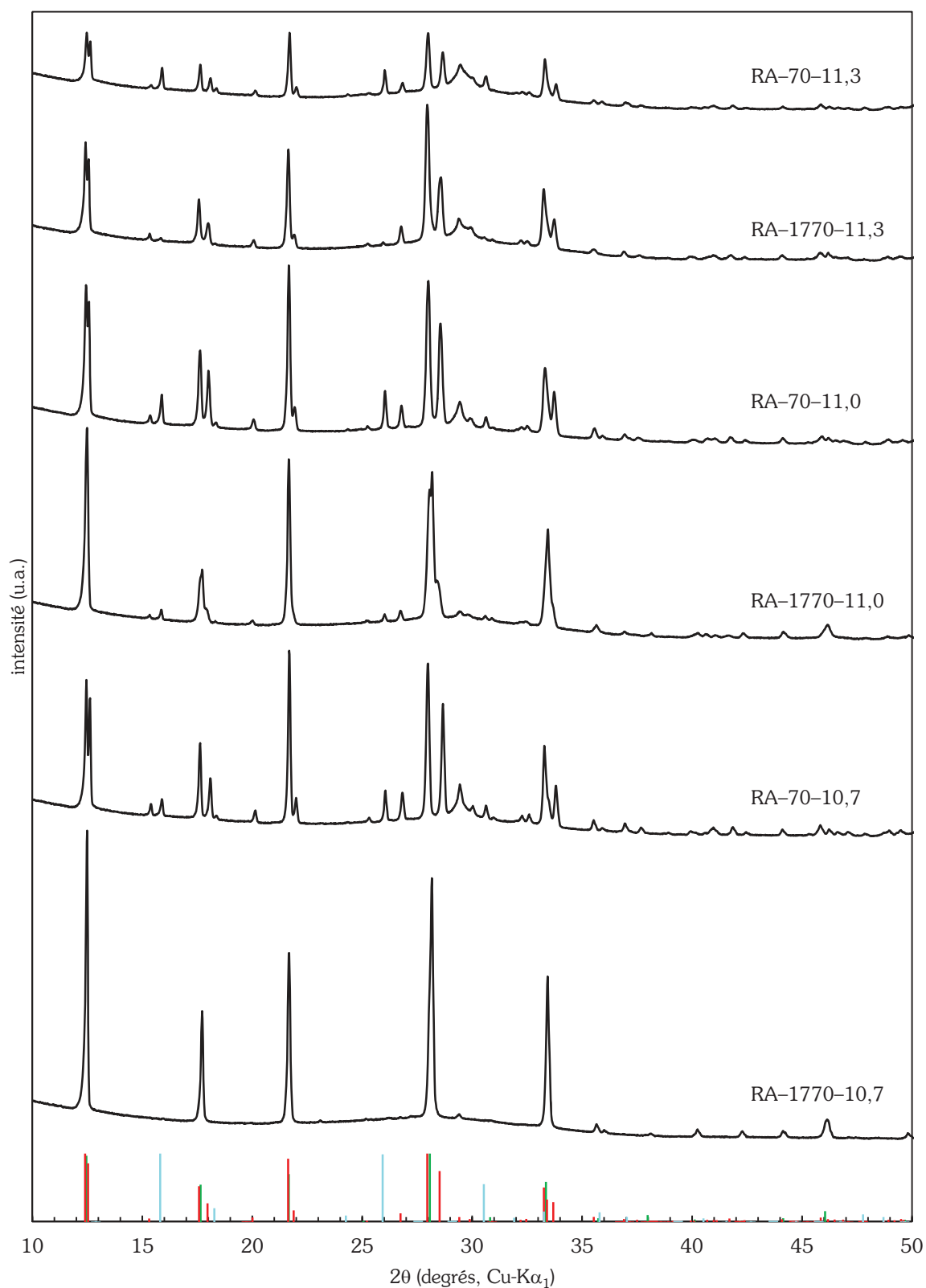


Figure 3.20 — Diffractogrammes de rayons X après altération complète du verre dans les essais menés avec des rapports S/V de 70 et 1 770 m^{-1} à $\text{pH} = 11,3, 11,0$ et $10,7$, 90°C . Les phases identifiées sont la zéolithe Na-P2 (JCPDS 80-0700, en rouge), la zéolithe Na-P1 (JCPDS 71-0962, en vert) et l'analcime (JCPDS 76-0904, en cyan).

3.2.6. Zéolithes P : état des connaissances

Les zéolithes Na-P2 et Na-P1 sont celles précipitant lors des reprises d'altération du verre ISG à 90 °C en environnement sodique pour des pH variant entre 10,7 et 11,3. Depuis la fin des années 1950, ces zéolithes — d'abord baptisées zéolithes B — font l'objet de recherches motivées par la flexibilité de leur charpente (Barrer et Munday, 1971), qui leur permet d'assurer la séparation de molécules de petite taille et la rétention de nombreux cations, toxiques, polluants, radionucléides ou métaux lourds, expliquant qu'elles entrent dans la composition de certains détergents (Barrer *et al.*, 1959b, Milton, 1961, Barrer et Munday, 1971, Brown *et al.*, 1989, Adams *et al.*, 1997, Dong et Lin, 1998, Faghihian et Kamali, 2003, Nery *et al.*, 2003, Dyer *et al.*, 2006, Wang *et al.*, 2008, Huo *et al.*, 2012).

En 1956, Breck *et al.* (1956) font état de la synthèse de zéolithes « très similaires à la gismondine²³ ». Le protocole de synthèse de ces zéolithes, ainsi que leurs variations de composition, propriétés d'échange d'ions et d'absorption sont consignés par Milton (1961) dans un brevet. Synthétisées par méthode sol-gel, à partir de cendres (Berkhaut et Singer, 1996) ou de zéolithes naturelles (Kang *et al.*, 1998, Wang *et al.*, 2008), les zéolithes B sont d'apparition fréquente dans le système $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ à des températures comprises entre 60 et 250 °C et pour des pressions variant entre la pression de vapeur saturante et 2 000 bars (Taylor et Roy, 1964). Leur ratio molaire Si/Al varie entre 1 et 5 pour une masse volumique voisine de $2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (Albert *et al.*, 1998b, Huo *et al.*, 2012).

Trois polymorphes de zéolithes B sont synthétisés par Barrer *et al.* (1959a) lors de la cristallisation hydrothermale de gels de composition $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - n\text{SiO}_2$ ($1 < n < 12$) en présence d'un excès de NaOH entre 70 et 210 °C. Leur ressemblance structurale avec les zéolithes du groupe harmotome-phillipsite encourage le choix d'une nouvelle dénomination : zéolithes P_c, P_t et P_o pour phillipsite cubique, tétragonale et orthorombique respectivement (Barrer *et al.*, 1959a, Regis *et al.*, 1960).

Affinant la détermination de la structure cristalline des zéolithes P, Baerlocher et Meier (1972) montrent finalement leur similarité avec la charpente GIS²⁴ partagée par des zéolithes naturelles²⁵ ou synthétiques²⁶. Leurs paramètres de maille sont proches de $a = b = c = 10 \text{ Å}$ et

²³ La gismondine est une zéolithe naturelle de formule chimique $[\text{Ca}_4(\text{H}_2\text{O})_{18}] [\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}]$.

²⁴ Pour désigner les structures zéolithiques, l'Association internationale des zéolithes (IZA) a défini un ensemble de codes composés de trois lettres.

²⁵ Par exemple : amicite (Alberti et Vezzalini, 1979), gobbinsite (Regis *et al.*, 1960) ou garronite (Artioli, 1992, Artioli et Marchi, 1999).

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (McCusker *et al.*, 1985, Albert *et al.*, 1998b). Les zéolithes P sont alors définies comme les “*zeolites composed of members having an aluminosilicate framework linked in a manner identical to that of the cubic Na-P zeolite*” incluant par extension la zéolithe P_t et les zéolithes obtenues par échange d'ions, à l'origine des sous-groupes Na-P, K-P et Ca-P. Afin d'éviter toute confusion avec des zéolithes naturelles et pour anticiper les futures précisions concernant leur structure, les polymorphes de zéolithes Na-P sont renommés pour aboutir à la nomenclature actuelle : Na-P1, Na-P2 et Na-P3 remplacent respectivement P_c et P_t et P_o (Barrer *et al.*, 1959b, Barrer et Munday, 1971). D'occurrence plus rare, l'appartenance de la zéolithe Na-P3 au groupe des zéolithes Na-P est contestée par Taylor et Roy (1964).

La zéolithe Na-P2 est, en particulier, considérée comme la zéolithe de synthèse analogue à la gobbinsite (Gatta *et al.*, 2012), formée par altération hydrothermale de roches basaltiques et précipitant fréquemment conjointement à la phillipsite, la gmelinite, la natrolite et la calcite (Gatta *et al.*, 2010, Konya et Szakall, 2011). La zéolithe Na-P2 peut être synthétisée à partir de gels silico-alumineux (Regis *et al.*, 1960, Taylor et Roy, 1964) ou par réaction d'une solution d'hydroxyde de sodium sur un verre sodoaluminosilicaté à 150 °C (Falth, 1981). Sa structure cristalline a été étudiée en détail par Hansen *et al.* (1990) qui confirment son appartenance au groupe GIS avec une maille orthorhombique, $Pnma$, telle que $a = 9,868 \text{ \AA}$, $b = 10,082 \text{ \AA}$, $c = 10,098 \text{ \AA}$ et $D_x = 2,15 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ avec pour composition $\text{Na}_4\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$.

La morphologie de zéolithes Na-P synthétisées à partir de milieux pauvres en Si (Albert *et al.*, 1998b, Dong et Lin, 1998, Huo *et al.*, 2012) est comparable à celle obtenue lors de l'altération du verre ISG à 90 °C et pH élevé (figure 3.21).

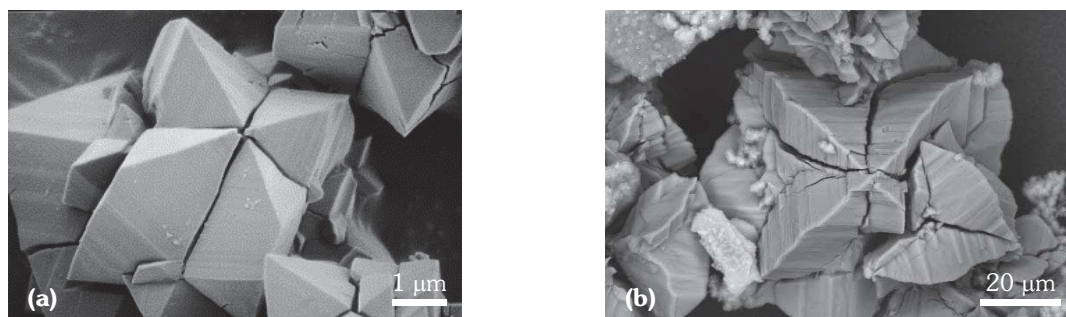


Figure 3.21 — Morphologies de cristaux de zéolithe Na-P (a) à faible teneur en silice $\text{Si}/\text{Al} = 1$ (Albert *et al.*, 1998b) et (b) issus de l'altération du verre ISG à 90 °C en milieu sodique ($\text{pH}_{90^\circ\text{C}} = 11$, $\text{S}/\text{V} = 1\,770 \text{ m}^{-1}$).

²⁶ Par exemple : amicitite, garronite et gobbinsite synthétiques produites à partir de verres ayant la stoechiométrie des produits finaux (Schropfer et Joswig, 1997, Ghobarkar et Schaf, 1999), TMA-gismondine (Baerlocher et Meier, 1970), MAPO-43 (Pluth *et al.*, 1989), MAPSO-43 (Flanigen *et al.*, 1986), CASH II (Gottardi et Galli, 1985), SAPO-43 (Helliwell *et al.*, 1993), ACP-GIS (Feng *et al.*, 1997) et zéolithes P (Baerlocher et Meier, 1972, Hakansson *et al.*, 1990, Hansen *et al.*, 1990, Albert *et al.*, 1998a, Albert *et al.*, 1998b).

3.2.7. Conclusions de la section 3.2

La reproductibilité du phénomène de reprise d'altération est très bonne lorsque les conditions du milieu sont parfaitement maîtrisées. La fin de l'augmentation de la concentration en aluminium marque le début de la précipitation des zéolithes : initialement lente, leur précipitation devient suffisamment rapide pour modifier les équilibres chimiques en solution et impacter les bilans de matière. Les résultats exposés permettent de proposer un mécanisme en trois étapes : (i) avant la précipitation des zéolithes, le silicium s'intègre à la pellicule d'altération et aux C-S-H, (ii) la croissance des zéolithes peut se faire au détriment du verre ou de la pellicule d'altération, (iii) lorsque tout le verre est altéré, la croissance des zéolithes continue à partir de la pellicule d'altération. En consommant l'aluminium, le silicium et le calcium nécessaires à la conservation d'un gel passivant, la précipitation des zéolithes et des C-S-H se révèle être le moteur de l'altération du verre lors des reprises.

Les conclusions phénoménologiques et mécanistiques exposées dans ce chapitre ont pu être tirées grâce à l'emploi de conditions expérimentales favorables à l'apparition des reprises d'altération. Les protocoles d'altération « classiques » employés jusqu'alors ne permettent pas de les étendre à d'autres conditions expérimentales car les échelles de temps mises en jeu pourraient dépasser celles accessibles en laboratoire. Dans cette optique, il paraît prometteur de s'intéresser à l'application d'une méthodologie issue de l'industrie de synthèse des zéolithes — l'ensemencement — à l'altération des verres nucléaires. La caractérisation des zéolithes néoformées menées dans ce chapitre s'avère alors essentielle.

En milieu sodique, à 90 °C et pour le verre ISG, ce sont les zéolithes de la famille des zéolithes P (Na-P2 principalement et Na-P1) et de rapport molaire Si/Al proche de 2 qui sont néoformées lors des reprises d'altération. L'analcime peut également être observée, formée à partir des zéolithes P précurseurs.

Chapitre 4

L'ensemencement : nouvel outil d'étude des reprises d'altération

“Results! Why, man, I have gotten a lot of results. I know several thousand things that won't work.”

Thomas A. Edison

Au chapitre 3 ont été présentés des essais permettant l'étude des reprises d'altération à l'échelle de temps du laboratoire grâce à l'emploi de conditions de hauts pH et température ($\text{pH} > 10,5$ à $90\text{ }^{\circ}\text{C}$) favorisant leur occurrence. Cependant, l'utilisation de tels milieux réactionnels restreint le domaine d'étude des reprises. Les étudier à des températures et pH plus bas nécessite la mise en place d'un outil — l'ensemencement — assurant l'accélération des cinétiques sans modification des mécanismes. L'ensemencement est aussi une aide à la compréhension.

4.1. L'ensemencement : de l'industrie à l'étude de l'altération des verres

4.1.1. Synthèse de zéolithes assistée par ensemencement

L'ajout de germes cristallins lors de la synthèse de zéolithes est une pratique industrielle courante permettant d'accélérer considérablement les cinétiques de cristallisation de ces minéraux (Gora et Thompson, 1995, Mochida *et al.*, 1997, Thompson, 1998, Hincapie *et al.*, 2004), notamment par la réduction, voire la suppression, de la période d'induction (Kerr, 1966, Gora *et al.*, 1997b, Diaz *et al.*, 2006, Xie *et al.*, 2008) au cours de laquelle les nuclei croissent jusqu'à devenir observables (figure 4.1). La synthèse assistée par ensemencement

apparaît aujourd'hui comme une alternative aux procédés de synthèse de zéolithes faisant appel à des agents structurant organiques, souvent coûteux, et nécessitant une étape finale de calcination énergivore qui produit des gaz potentiellement nocifs pour l'environnement. Des zéolithes couramment utilisées en industrie ont été synthétisées avec succès par ensemencement : zéolithe beta (Xie *et al.*, 2008, Kamimura *et al.*, 2010, Xie *et al.*, 2011), ZSM-34 (Wu *et al.*, 2007), ZSM-48 (Suzuki et Hayakawa, 2005) ou, plus généralement, les structures zéolithiques MFI (Majano *et al.*, 2009), MTW (Iyoki *et al.*, 2010, Kamimura *et al.*, 2012a, Kamimura *et al.*, 2012b) ou FER (Zhang *et al.*, 2011). Les taux d'ensemencement dont témoigne la littérature sont variés et représentent généralement entre 0,1 % et 10 % des apports en silice du milieu.

D'abord réservé à la synthèse de zéolithes ayant la même structure cristalline que les germes, l'ensemencement s'est rapidement imposé comme un bon moyen de contrôler la structure des phases qui cristallisent (Suzuki et Hayakawa, 2005, Xie *et al.*, 2008, Majano *et al.*, 2009, Iyoki *et al.*, 2010, Kamimura *et al.*, 2010, Kamimura *et al.*, 2012a, Kamimura *et al.*, 2012b) à condition toutefois que les germes — qui se conduisent alors comme des agents structurants — possèdent des similarités structurales (SBU²⁷ communs) avec les zéolithes à synthétiser (Wu *et al.*, 2007, Zhang *et al.*, 2011).

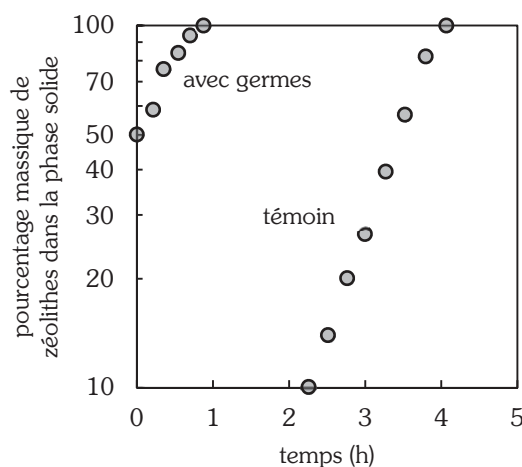


Figure 4.1 — Les travaux précurseurs de Kerr (1966) ont mis en lumière l'intérêt des synthèses de zéolithes assistées par ensemencement. Dans cet exemple, la zéolithe A est synthétisée par mise en contact d'un précurseur aluminosilicaté amorphe et d'une solution d'hydroxyde de sodium (série « témoin »). A l'issue de la cristallisation, une nouvelle quantité de précurseur est ajoutée au milieu réactionnel et laissée cristalliser (série « avec germes ») : la période de latence est alors supprimée.

²⁷ Les structures zéolithiques sont basées sur des tétraèdres TO_4 (unités primaires de construction) avec T un atome d'aluminium ou de silicium. L'assemblage tridimensionnel de ces tétraèdres forme un ensemble d'unités de construction secondaires (SBU pour *secondary building units*) non chirales et pouvant intégrer jusqu'à 16 atomes T.

Un mécanisme expliquant l'effet des germes sur la précipitation des zéolithes (figure 4.2) est proposé par Xie *et al.* (2011). Aux premiers instants de la réaction, la dissolution partielle des germes (Kamimura *et al.*, 2010, Xie *et al.*, 2011, Kamimura *et al.*, 2012b) est à l'origine de la présence d'espèces aluminosiliceuses solubles et de fragments cristallins libres en solution ou liés à la surface des germes (figure 4.3.a) par des liaisons faibles de type van der Waals (Gora et Thompson, 1995, Gora *et al.*, 1997a). Au cours de la croissance des nouveaux cristaux sur la surface offerte par les germes²⁸, ces particules se comportent comme des agents structurants (Kamimura *et al.*, 2012a) conduisant au développement de cristaux viables et donnant lieu à l'observation de morphologies dites « en porc-épic » (Thompson, 1998) qui correspondent au développement de multiples cristaux à la surface d'un germe unique (figure 4.3.b-c). Globalement, la stœchiométrie des nouveaux cristaux est imposée par la chimie du milieu et leur structure par celle des germes.

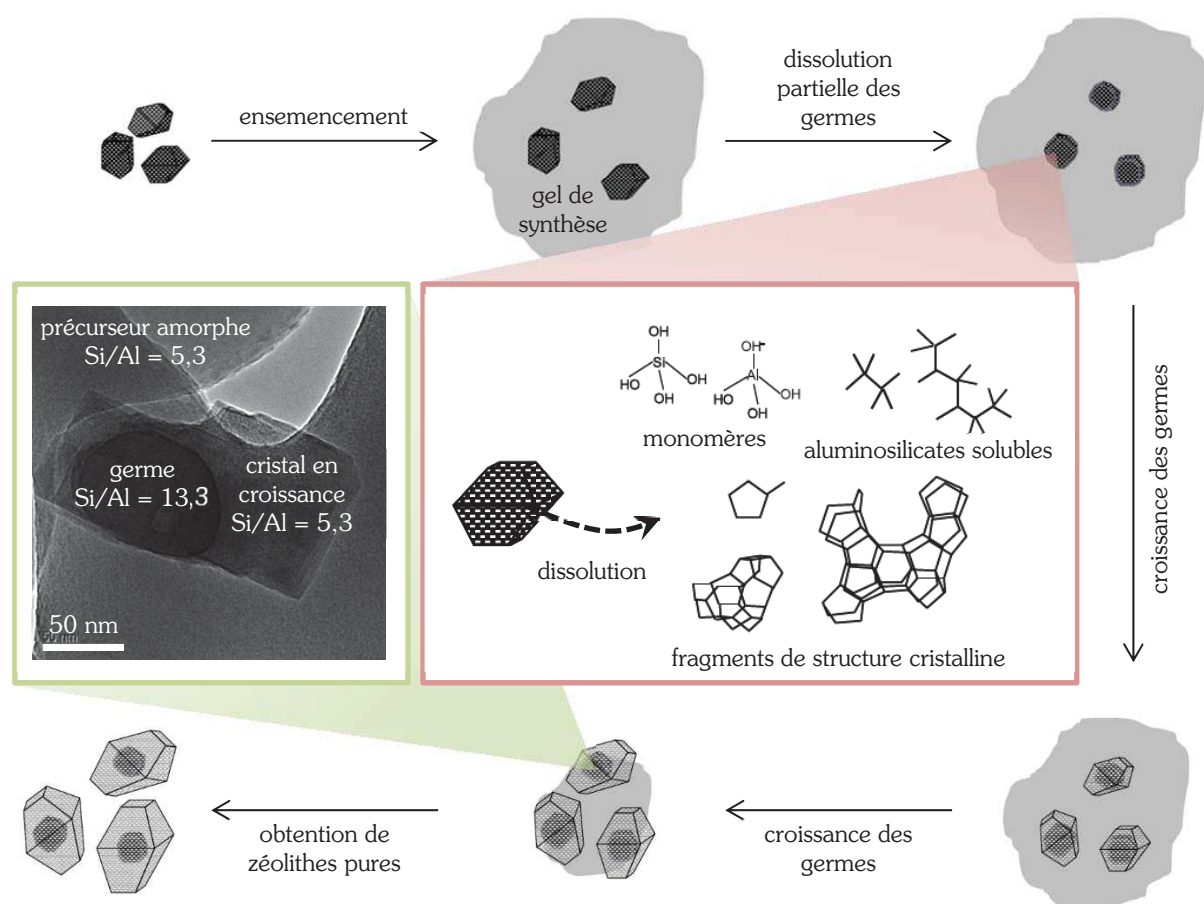


Figure 4.2 — Mécanisme de nucléation secondaire apparente (Inagaki *et al.*, 2004, Xie *et al.*, 2011). La dissolution partielle des germes introduit en solution des fragments cristallins et des espèces aluminosilicatées qui sont à la base de la croissance de nouveaux cristaux sur la surface des germes.

²⁸ Ce processus est appelé nucléation secondaire apparente, son but est de favoriser la croissance de germes en évitant la nucléation primaire. Les débris cristallins prennent alors le nom de nuclei apparents.

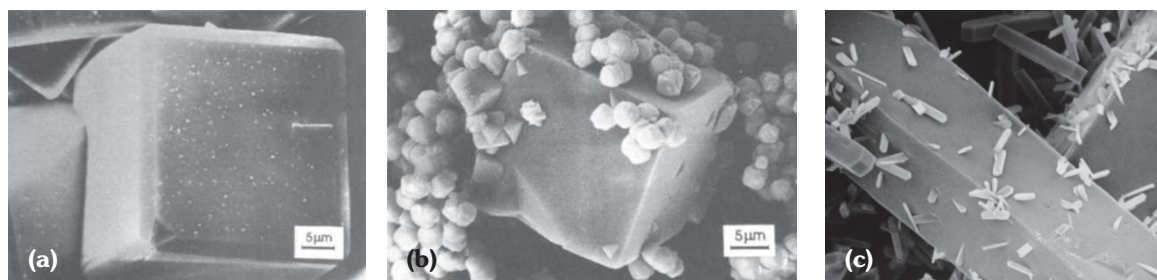


Figure 4.3 — (a) Les germes de zéolithes utilisés pour ensemercer le milieu libèrent des fragments cristallins et des espèces aluminosilicatées qui restent liés à leur surface et (b) sont à l'origine du développement de multiple cristaux (Gora et Thompson, 1995) et (c) de l'observation ($\times 1\,000$) de morphologies « en porc-épic » (Thompson, 1998).

La croissance à partir des germes — prédominante devant toute nouvelle nucléation (Gora et Thompson, 1995, Hincapie *et al.*, 2004, Xie *et al.*, 2008, Kamimura *et al.*, 2010, Xie *et al.*, 2011) — est contrôlée par la surface cristalline introduite dans le réacteur (figure 4.4), qui détermine la rapidité avec laquelle le système cristallise et sa cristallinité finale (Mochida *et al.*, 1997, Diaz *et al.*, 2006, Majano *et al.*, 2009).

L'ensemencement a également un impact sur la taille des cristaux formés : à temps de synthèse équivalent, l'augmentation de la quantité de germes entraîne la diminution de la taille des particules (Eaton, 1995, Majano *et al.*, 2009).

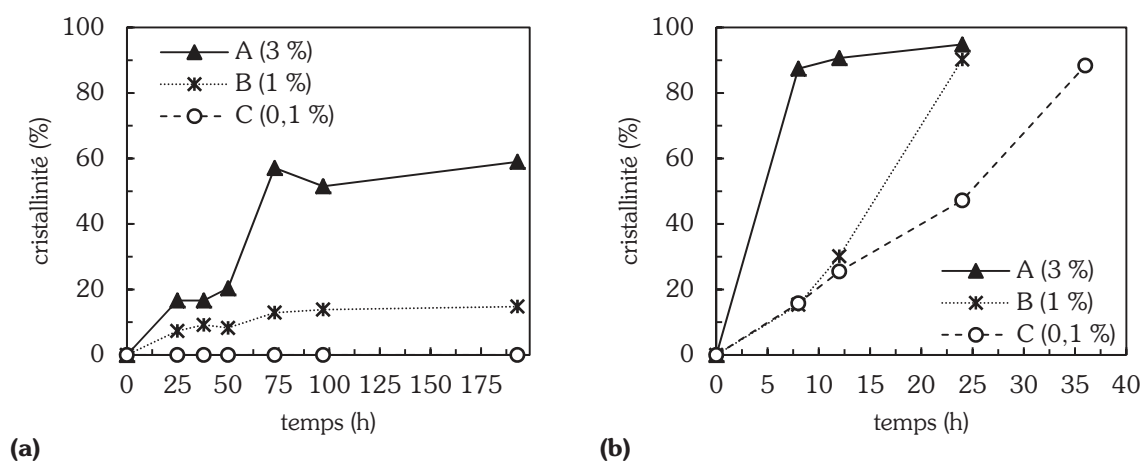


Figure 4.4 — Cinétiques de croissance cristalline de zéolithes synthétisées à (a) 100 °C et (b) 150 °C dans des milieux où les germes représentent (A) 3 %, (B) 1 % et (C) 0,1 % de la masse totale de silice (Majano *et al.*, 2009). Plus la quantité de germes est importante et plus la cristallinité du système augmente rapidement.

4.1.2. Altération de verres nucléaires mis en contact avec des zéolithes naturelles ou néoformées

La présence initiale de phases secondaires zéolithiques lors d'essais de lixiviation de verres nucléaires est décrite dans la littérature (i) lors de la mise en solution de monolithes pré-altérés (Bates *et al.*, 1984, Neeway *et al.*, 2012), (ii) au cours de tests spécifiques (Ebert *et al.*, 1996)

ou (iii) lors de l'ensemencement d'essais par des zéolithes naturelles (Gauthier *et al.*, 1999, Wronkiewicz et Arbesman, 1999, Fournier *et al.*, 2013).

4.1.2.1. Lixiviation de monolithes pré-altérés en phase vapeur

La lixiviation de monolithes pré-altérés en phase vapeur — comportant à leur surface d'importantes quantités de phases secondaires, dont des zéolithes — se traduit par une vitesse de relâchement des radionucléides supérieure à celle obtenue par lixiviation d'un verre sain dans des conditions identiques (Bates *et al.*, 1984). Cette différence ne peut cependant pas être uniquement attribuée à la présence initiale de zéolithes. En effet, la mise en solution de monolithes pré-altérés conduit à une augmentation du pH, due à la dissolution partielle des phases secondaires (Neeway *et al.*, 2012), qui participe à l'accélération de la vitesse d'altération du verre.

4.1.2.2. Tests ADT : un protocole proche de l'ensemencement

Les tests ADT (pour *accelerated dissolution tests*) examinent la dissolution concomitante d'un monolithe de verre sain et d'un monolithe pré-altéré en phase vapeur — recouvert de phases secondaires — dans une solution saturée vis-à-vis des phases secondaires²⁹ à 90 °C. Ce type de test peut, dans une certaine mesure, être considéré comme une expérience faisant appel à l'ensemencement dans le but d'accélérer les cinétiques d'altération du verre et de caractériser l'effet de la précipitation des phases secondaires. Ebert *et al.* (1996) indiquent qu'après deux mois de lixiviation, aucune phase secondaire ne précipite sur le monolithe sain ; de petits cristaux sont, en revanche, formés sur les cristaux d'analcime du monolithe pré-altéré. Le monolithe sain s'altère à une vitesse moyenne de $1,4 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ alors que son altération est trop faible pour être mesurée en l'absence de monolithe pré-altéré. Le verre sain apporte donc les éléments nécessaires à la croissance des nouveaux cristaux sur la surface développée par les zéolithes présentes sur le monolithe pré-altéré.

4.1.2.3. Ensemencement par des zéolithes naturelles

A notre connaissance, la littérature présente trois exemples de lixiviation de verres nucléaires en présence de germes de zéolithes naturelles.

Wronkiewicz et Arbesman (1999) concluent à l'absence d'effet notable de l'ensemencement par de l'analcime ou de la chabazite (0,1 g de germes pour 2 g de verre et 20 g de solution) sur

²⁹ La saturation est obtenue par mise en contact de la solution avec de la poudre de verre à fort rapport S/V et température élevée.

l'évolution des concentrations en bore, lithium, silicium et aluminium lors de la lixiviation d'un verre Li_2O , Na_2O , CaO , K_2O , Al_2O_3 , B_2O_3 , SiO_2 en solution saturée vis-à-vis des constituants du verre (sauf bore et lithium traceurs) à 90 °C (figure 4.5.a). L'absence d'effet de l'ensemencement est également relevée par Fournier *et al.* (2013) lors de l'altération du verre CSD-B à 50 °C et 90 °C dans une solution à pH basique imposé et pour des rapports entre la surface spécifique de l'analcime et celle du verre variant entre 1/12 et 1/3 (figure 4.5.b). Notons que dans ce dernier cas, la zéolithe P est cinétiquement favorisée dans les conditions du milieu.

En revanche, la mise en contact de phillipsite naturelle et de verre SON68 à 90 °C en eau initialement pure accélère la dissolution du verre (figure 4.5.c). Les auteurs expliquent cet effet par le rôle de « pompe à silicium » joué par la zéolithe qui limite ainsi l'atteinte des conditions de saturation. Il est également noté que la présence de zéolithes réduit les concentrations de césium en solution.

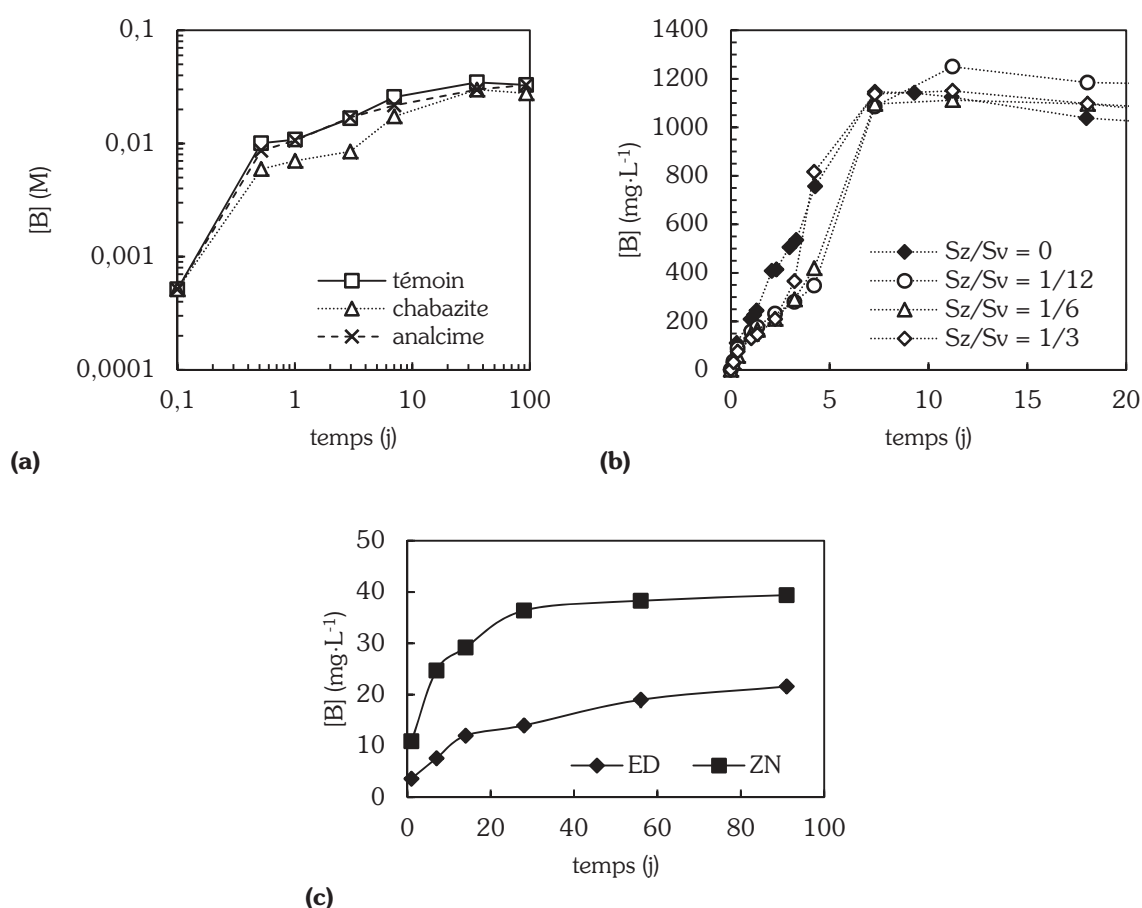


Figure 4.5 — Compilation des résultats des études d'altération de verres nucléaires en présence de germes de zéolithes naturelles. **(a)** Lixiviation d'un verre Li-Na-Ca-K-Al-B-Si au contact de chabazite ou d'analcime à 90 °C (Wronkiewicz et Arbesman, 1999). **(b)** Lixiviation du verre complexe CSD-B au contact de quantités croissantes de cristaux d'analcime telles que la surface spécifique développée par les cristaux S_z représente 0 (témoin), 1/12, 1/6 ou 1/3 de celle du verre S_v (Fournier *et al.*, 2013). **(c)** Lixiviation du verre SON68 à 90 °C en eau distillée ED et en présence d'une phillipsite naturelle ZN (Gauthier *et al.*, 1999).

De ces résultats, comme des études industrielles exposées précédemment, transparaît la nécessité d'une ressemblance structurale suffisante entre les germes utilisés et les zéolithes susceptibles de se former dans les conditions du milieu pour assurer le succès de l'ensemencement.

4.2. Synthèse de germes adaptés à l'ensemencement

Ainsi que le précise la section précédente, la synthèse de germes spécifiques — c.-à-d. dont la structure est voisine de celle des minéraux néoformés — est une condition nécessaire au succès de l'ensemencement. Conformément aux identifications menées par DRX et présentées au chapitre 3, les zéolithes P, et plus particulièrement les zéolithes Na-P2, ont été choisies comme germes de référence.

4.2.1. Protocole de synthèse

Un protocole de synthèse de cette zéolithe, dérivé de ceux proposés par Regis *et al.* (1960) et Taylor et Roy (1964), a été développé. Il s'agit de mettre en contact des sources de sodium (NaOH), de silicium ($\text{SiO}_{2(\text{am})}$) et d'aluminium (NaAlO_2) avec la stœchiométrie $6 \text{ Na}_2\text{O} : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 8 \text{ SiO}_2$ et un rapport liquide/solide de 6 pendant 168 heures à 100 °C. La synthèse se déroule selon les étapes exposées ci-dessous et illustrées en figure 4.6.

(i) De l'hydroxyde de sodium est dissous dans de l'eau ultrapure. Après dissolution, la solution sodique obtenue est divisée en deux fractions ($\frac{3}{4} : \frac{1}{4}$).

(ii) Les $\frac{3}{4}$ du volume de solution sodique sont utilisés pour dissoudre de la silice amorphe sous agitation à 90 °C (un temps avoisinant une semaine est nécessaire). La silice amorphe pouvant contenir des impuretés calciques — qui lors de la synthèse entraîneraient la formation de C-S-H — son lavage est réalisé à l'acide chlorhydrique faiblement concentré avant un rinçage à l'eau ultrapure.

(iii) Le $\frac{1}{4}$ de solution sodique restant permet la dissolution de l'aluminate de sodium en quelques minutes à température ambiante.

(iv) Silice dissoute et aluminate de sodium dissous sont mélangés dans un réacteur en PFA sous forte agitation jusqu'à obtention d'un gel homogène. Le mélange est ensuite placé à l'étuve à 100 °C pendant 168 h sans agitation.

(v) A l'issue de la synthèse, le réacteur contient un mélange de zéolithes et d'un matériau grossier partiellement amorphe. Afin de les séparer, le contenu du réacteur est mis en suspension dans l'eau. Lorsque le matériau grossier a sédimenté, le premier tiers de la suspension est filtré sur entonnoir Büchner. Cette opération est répétée jusqu'à ce que le

premier tiers de la suspension soit limpide. Le produit obtenu est soigneusement rincé puis séché.

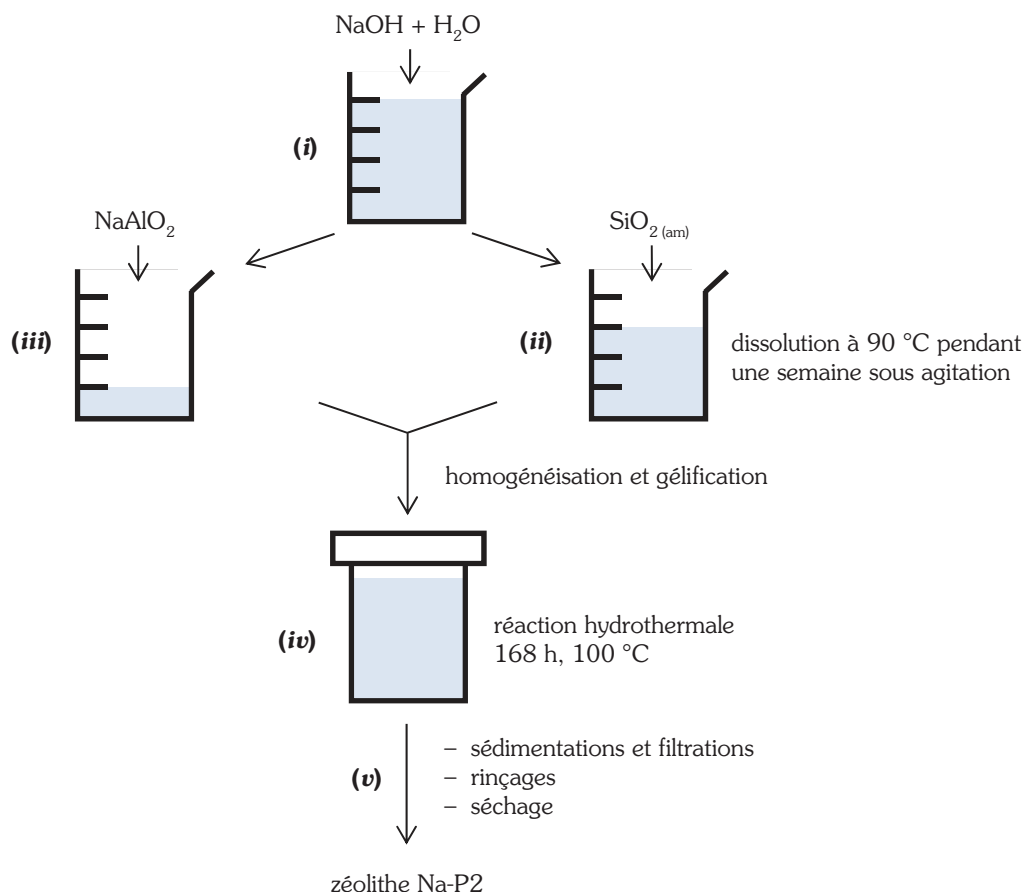


Figure 4.6 — Protocole de synthèse de la zéolithe Na-P2.

4.2.2. Caractérisation des germes

La qualité des germes obtenus est vérifiée par DRX et MEB (figure 4.7). Bien que la morphologie des germes synthétisés soit significativement différente de celle des zéolithes néoformées, leur structure cristalline est identique. La spectroscopie infra-rouge (figure 4.8) montre de fortes bandes de vibrations attribuées aux vibrations internes des tétraèdres TO_4 (Flanigen *et al.*, 1974). La plus forte vibration à 966 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation asymétrique des liaisons Si-O ou Al-O. La vibration dans la région $400\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ est assignée à la vibration de déformation des liaisons Si-O ou Al-O. Enfin, le pic à $550\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ est attribué aux vibrations d'élongations symétriques internes au tétraèdre. Le spectre des germes synthétisés est semblable à ceux obtenus par Breck (1973) et Huo *et al.* (2012), confirmant le succès du protocole de synthèse.

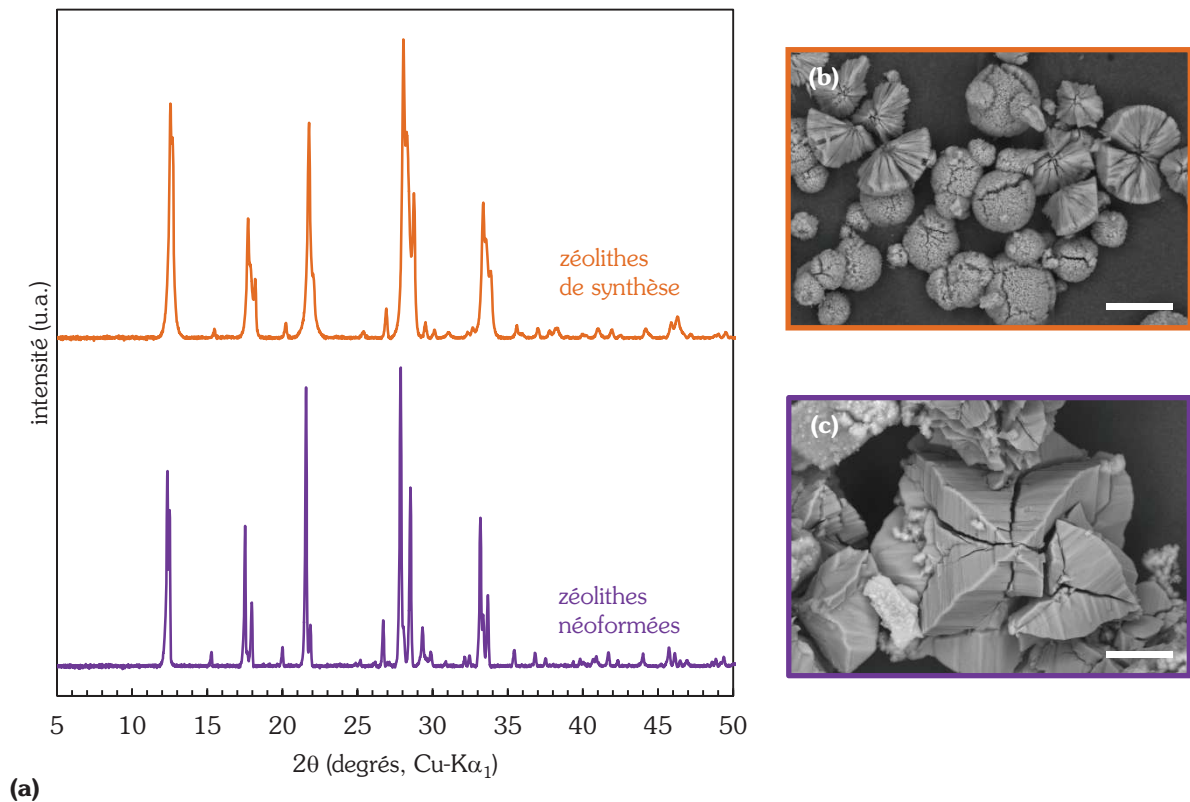


Figure 4.7 — (a) Diffractogrammes de rayons X des zéolithes Na-P2 de synthèse (diffractogramme orange) et des zéolithes néoformées lors d'une reprise d'altération du verre ISG en milieu sodique à 90 °C (diffractogramme violet). (b) Morphologies des zéolithes de synthèse et (c) néoformées observées par MEB. Les barres d'échelle représentent 20 μm .

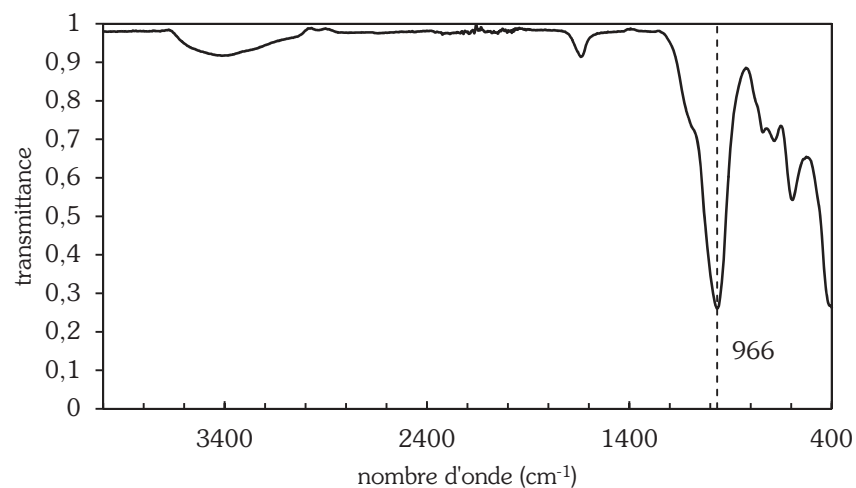


Figure 4.8 — Spectre infra-rouge des germes de zéolithes Na-P2 synthétisés montrant de fortes bandes de vibrations attribuées aux vibrations internes des tétraèdres TO_4 .

La surface spécifique des germes de 23 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a été mesurée par adsorption de gaz et application du modèle BET. La surface externe de ces germes — de forme sphérique — a été

évaluée par diffraction laser (figure 4.9). La distribution en nombre indique que les populations de particules de taille inférieure à 3 μm et supérieure à 100 μm sont négligeables. La répartition montre une distribution bimodale avec deux maxima à 7 μm et 18 μm . La surface « géométrique » résultant de cette distribution est de $0,25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, deux ordres de grandeur inférieure à la surface spécifique. Cet écart s'explique par la porosité et la texture de ces minéraux. Il sera montré en sections 4.3.1 et suivantes que la croissance des cristaux à partir des germes a lieu sur leur surface externe — du fait du volume disponible pour leur croissance — raison pour laquelle la surface géométrique des germes sera retenue comme représentative de leur surface « réactive ».

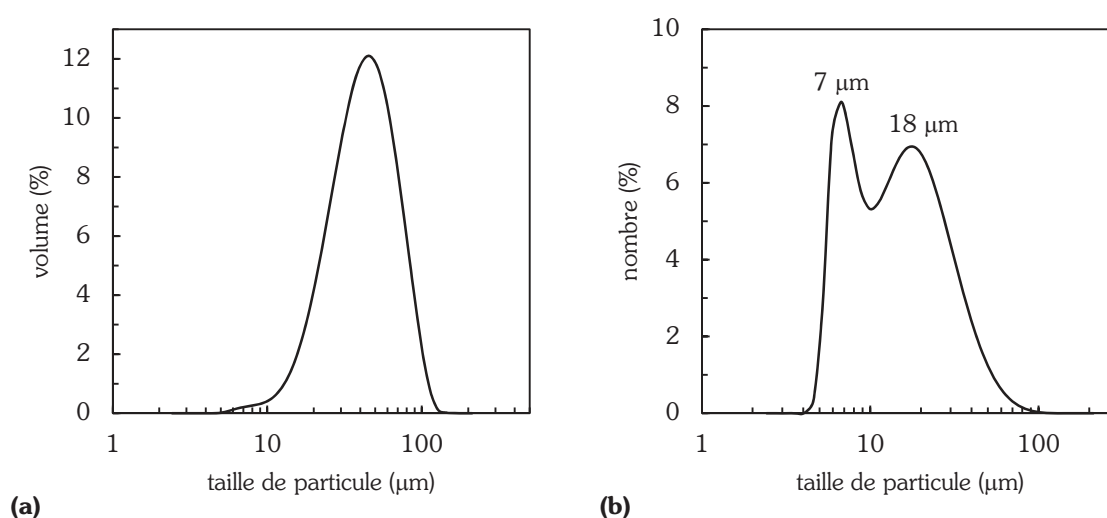


Figure 4.9 — Distribution de la taille des germes de zéolithes Na-P2 de synthèse **(a)** en volume et **(b)** en nombre de sphères équivalentes.

La caractérisation ATG (figure 4.10) — conforme à celle attendue pour une zéolithe Na-P de synthèse (Breck, 1973, Huo *et al.*, 2012) — montre deux pertes de masses. La première de 13 % dans la gamme 25–200 °C correspondant vraisemblablement à une perte d'eau adsorbée. La seconde de 4 % dans la gamme 200–500 °C attribuée au départ des groupes hydroxyle.

La teneur des germes en Si, Al et Na a été mesurée par ICP-OES après dissolution en solution acide. En considérant que 13 % de la masse des germes est constituée d'eau adsorbée et en supposant que la zéolithe ne contient aucune impureté, les germes ont la stœchiométrie $\text{Na}_1\text{Al}_1\text{Si}_{1,7}\text{O}_{5,6} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ proche de celle obtenue par Barrer et Munday (1971) ou Taylor et Roy (1964). Les ratios molaires Si/Al et Na/Al sont proches de ceux des zéolithes néoformées (se reporter à la section 3.2.5). L'analyse confirme que ces minéraux n'intègrent pas de K, Ca et Fe, impuretés principales des réactifs de synthèse.

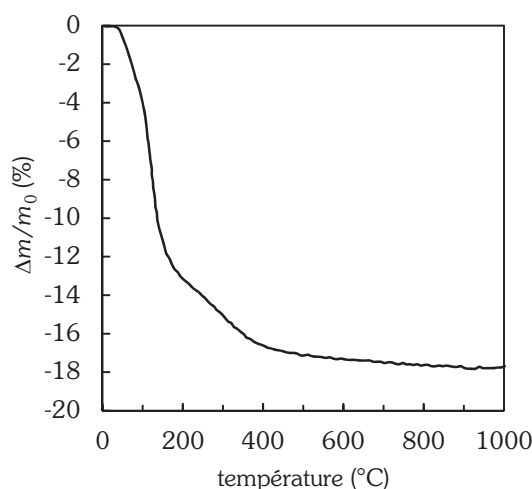


Figure 4.10 — Perte de masse $\Delta m/m_0$ enregistrée en fonction de la température lors d'une caractérisation ATG. La courbe montre une perte de masse de 13 % dans la région 25–200 °C puis une perte de masse de 4 % dans la région 200–500 °C.

4.2.3. Solubilité des germes

La solubilité des germes de zéolithe Na-P2 a été évaluée en plaçant des germes au contact de solutions sodiques de différentes molarités ($S_z/V \approx 2 \cdot 10^3 \text{ m}^{-1}$) pendant un mois à 90 °C. Les concentrations mesurées en solution (figure 4.11) sont assez constantes, indiquant l'atteinte précoce d'un état de saturation en solution. Même aux pH testés les moins élevés (donc les plus éloignés des conditions de synthèse), la dissolution des germes est très faible et l'état stationnaire rapidement atteint. Plus le pH diminue, plus l'épaisseur de zéolithe altérée diminue et plus le rapport Si/Al en solution (tableau 4.1) devient grand et s'éloigne de celui des germes (1,7)³⁰. La dissolution de la zéolithe n'est pas congruente, impliquant la formation lente d'une phase qui n'a pas la stœchiométrie du minéral de départ. L'épaisseur équivalente altérée en silicium maximale étant de 300 nm après un mois de lixiviation, les quantités formées de cette (ou ces) phase(s) restent faibles, expliquant que leur identification et caractérisation n'aient pu aboutir (non visibles par MEB après 330 jours à pH $\approx$ 9, se reporter à la figure 4.26 p. 101)

pH	9,3	9,9	10,1	10,4	10,7	11,0	11,3
$e_{\text{Si}, 29 \text{ j}}$ (nm)	37	51	69	102	109	197	299
Si/Al	5	5,8	5	4,5	3,5	3,2	2,2

Tableau 4.1 — Calcul de l'épaisseur équivalente de zéolithe altérée après 29 jours $e_{\text{Si}, 30 \text{ j}}$ et du rapport Si/Al moyen en solution en fonction du pH.

³⁰ L'hydroxyde de sodium étant utilisé pour fixer les pH à leur valeur d'étude, les incertitudes sur la concentration en sodium issue de la dissolution des zéolithes sont trop grandes pour calculer les rapports Si/Na ou Al/Na.

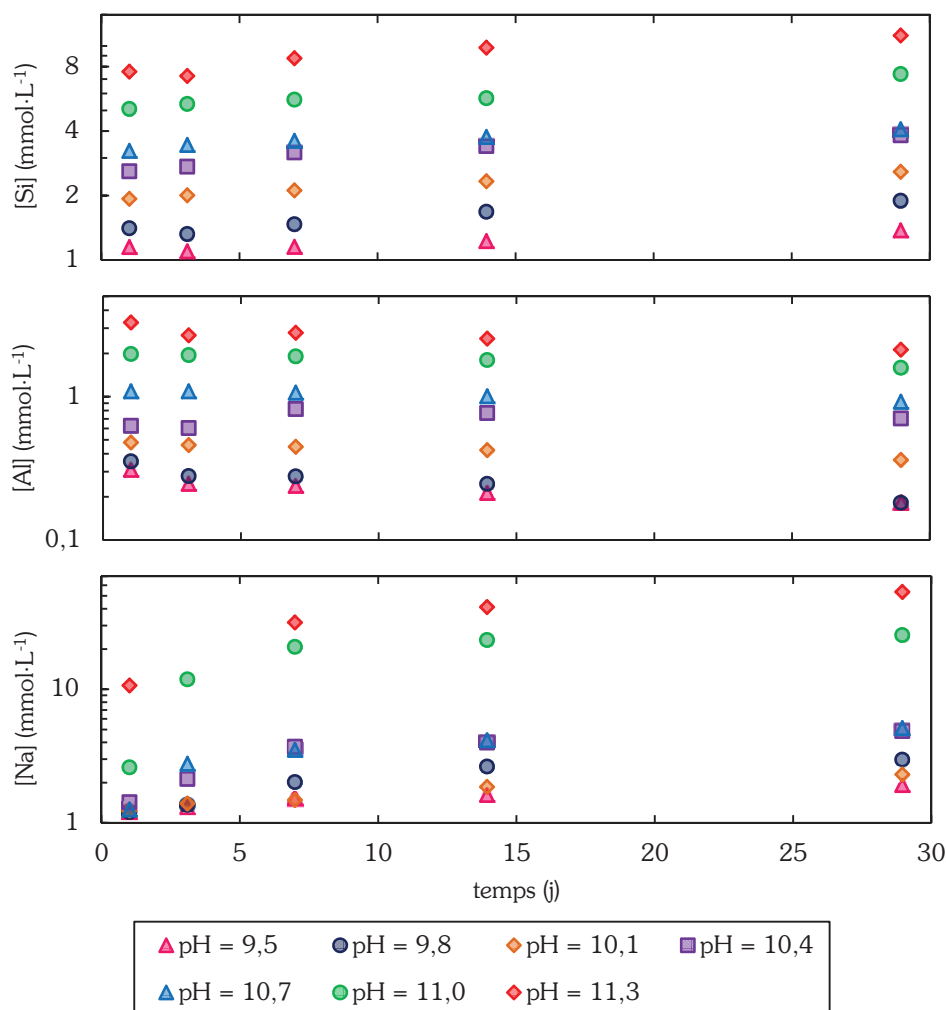


Figure 4.11 — Concentrations en silicium, aluminium et sodium mesurées en solution au cours de la dissolution des germes de zéolithes Na-P2 dans des solutions d'hydroxyde de sodium à différentes molarités. Les concentrations initiales en sodium des différents milieux ont été retirées aux valeurs présentées.

Le calcul de la constante de solubilité des zéolithes Na-P2 sera abordé en section 5.1.3 p. 116.

4.3. Impact de l'ensemencement sur l'altération du verre en environnement alcalin

4.3.1. Effets du pH et du rapport S/V

Les expériences discutées dans cette section sont conduites dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites au chapitre 3 à une différence — majeure — près : à l'instant initial, la poudre de verre est mélangée aux germes dont la synthèse est décrite en section 4.2 avec des rapports de surfaces réactives entre zéolithes et verre (S_z/S) de 0,07 pour les expériences conduites avec un rapport S/V de $1\,770\text{ m}^{-1}$ et de 1,5 pour les expériences

menées avec un rapport S/V de 70 m^{-1} , représentant entre 0,8 et 7 % des apports en silicium du milieu (tableau 4.2).

Référence essai	S_z/V	Fraction du silicium total (%)
E-1770-11,3	0,07	0,8
E-1770-11,0	0,07	0,8
E-1770-10,7	0,07	0,8
E-70-11,3	1,5	7,0
E-70-11,0	1,5	5,6
E-70-10,7	1,5	2,7

Tableau 4.2 — Conditions expérimentales des essais menés avec ensemencement. S_z/S désigne le rapport entre les surfaces réactives des germes de zéolithes et du verre et $[\text{Si}]_0$ la quantité de silicium dissous initialement disponible.

Les conclusions formulées en section 3.1.1 concernant les expériences sans ensemencement restent valables en présence de germes : pour les deux rapports S/V testés, plus le pH est élevé et plus la reprise d'altération intervient tôt et à vitesse élevée (figure 4.12 et figure 4.13).

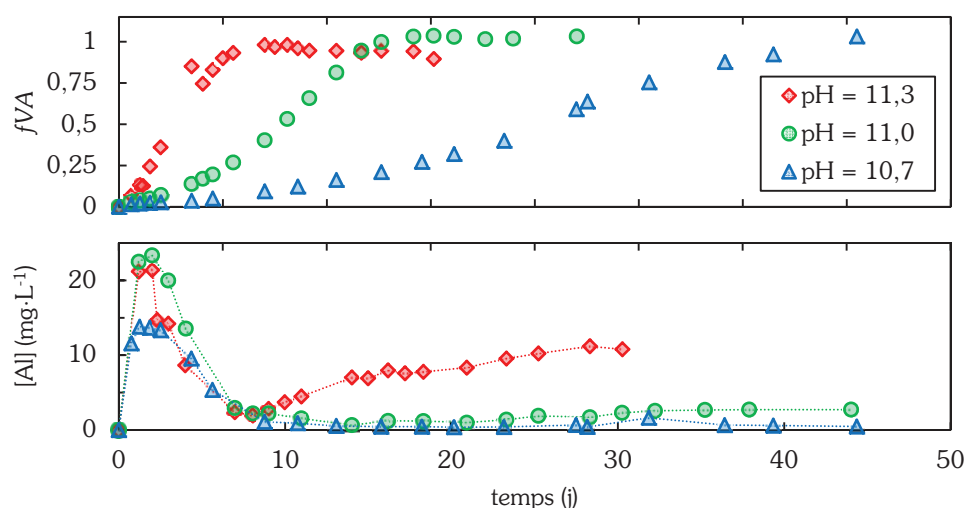


Figure 4.12 — Evolution des fractions de verre altéré et des concentrations en aluminium dans les essais menés avec un rapport S/V de $1\,770 \text{ m}^{-1}$, à 90°C , pour des pH maintenus à des valeurs de 11,3, 11,0 ou 10,7 et un taux d'ensemencement tel que $S_z/S = 0,07$.

L'intérêt de l'ensemencement repose sur la diminution importante — voire la suppression totale — de la période de latence précédant la reprise d'altération. Le verre est entièrement altéré bien plus rapidement en présence de germes (figure 4.12 à comparer à la figure 3.1 p. 54 pour les essais avec un rapport S/V de $1\,770 \text{ m}^{-1}$ et figure 4.13 à comparer avec la figure 3.3 p. 58 pour les essais à $S/V = 70 \text{ m}^{-1}$) et la sursaturation de la solution diminue car l'aluminium est consommé plus rapidement. A titre d'exemple, sont reproduits en figure 4.14 les essais à $\text{pH}_{90^\circ\text{C}} = 11$: la concentration maximale en aluminium y est trois fois plus faible en présence de germes. Par ailleurs, la concentration en silicium atteinte en fin d'expérience, une

fois le verre totalement altéré, est la même avec et sans ensemencement, ce qui suggère que la même phase contrôle son activité en solution.

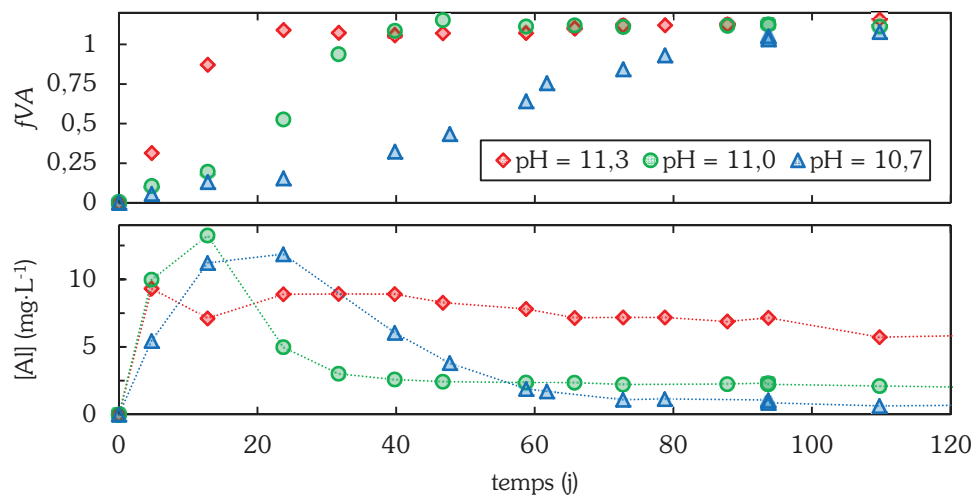


Figure 4.13 — Evolution des fractions de verre altéré et des concentrations en aluminium dans les essais menés avec un rapport S/V de 70 m^{-1} , à 90°C , pour des pH maintenus à des valeurs de 11,3, 11 ou 10,7 et un taux d'ensemencement tel que $S_z/S = 1,5$.

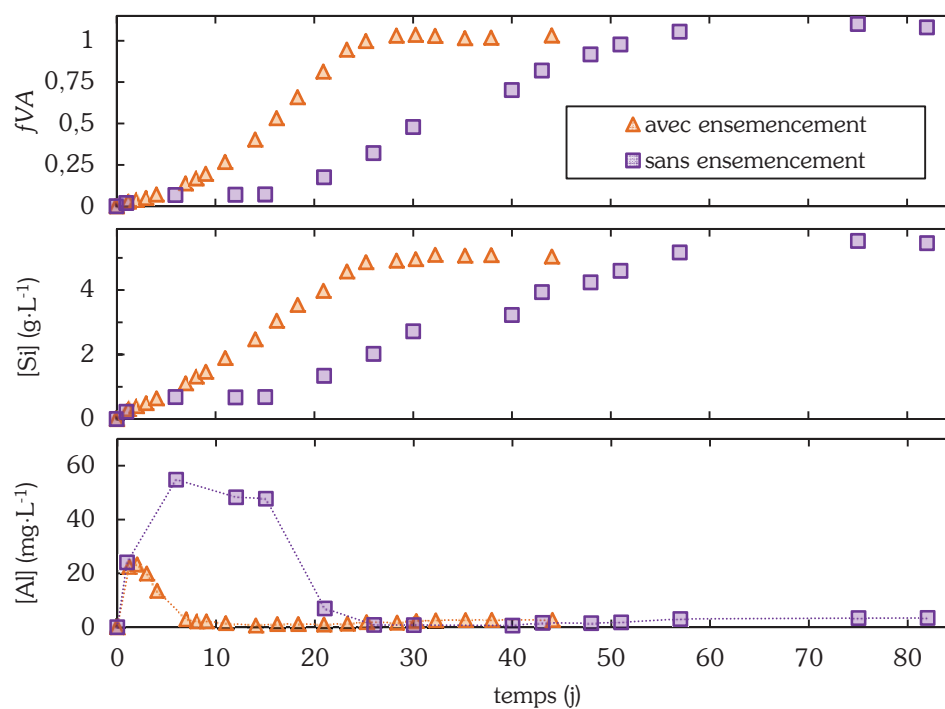


Figure 4.14 — Comportement de la fraction de verre altéré et des concentrations en silicium et aluminium dans un essai mené avec un rapport S/V de 1770 m^{-1} , à 90°C , pour un pH maintenu à une valeur de 11 en présence (séries oranges, $S_z/S = 0,07$) ou absence (séries violettes) de germes.

La vitesse d'altération croît avec le temps, vraisemblablement avec l'augmentation de la surface développée par les zéolithes en cours de croissance. La vitesse maximale mesurée³¹ au cours de l'altération et sa comparaison à la vitesse initiale sont présentées dans le tableau 4.3. Ces vitesses v'_{RA} sont plus élevées que celles atteintes en absence d'ensemencement (tableau 3.1 p. 55). **La croissance des zéolithes est donc une force motrice pour l'altération du verre.** Comme noté au chapitre 3, la silice dissoute n'a pas, dans ces conditions, le pouvoir inhibiteur sur la dissolution du verre qui lui est reconnu à des pH inférieurs à 10. Par ailleurs, les vitesses v'_{RA} sont du même ordre de grandeur que la vitesse initiale.

Essais comparés	v'_{RA} ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$)	v_0/v'_{RA}
E-1770-11,3 / V0-1-11,3	27,3	1,9
E-1770-11,0 / V0-1-11,0	24,19	1,5
E-1770-10,7 / V0-1-10,7	4,5	6,5
E-70-11,3 / V0-1-11,3	66,6	0,8
E-70-11,0 / V0-1-11,0	34,9	1,0
E-70-10,7 / V0-1-10,7	21,2	1,4

Tableau 4.3 — Vitesses v'_{RA} évaluées par régression linéaire dans les essais ensemencés et comparées aux vitesses initiales mesurées en section 3.1.3 (v_0/v'_{RA}). Les incertitudes liées aux mesures de vitesses sont difficiles à estimer mais un ordre de grandeur de 20 % (Gin *et al.*, 2012) semble raisonnable.

Les phases secondaires précipitées avec ou sans ensemencement sont identiques : zéolithes P (Na-P2 et Na-P1), C-S-H et analcime en faible quantité (les diffractogrammes acquis à l'issue des essais RA-1770-11,0 et E-1770-11,0 sont présentés à titre d'exemple en figure 4.15). En présence de germes, les pics de diffraction associés à la zéolithe Na-P2 sont plus intenses car, à la quantité de zéolithes produite par l'altération du verre, s'ajoute celle des germes. L'imagerie indique une nette croissance des germes à partir de leur surface externe (figure 4.16.a) alors que les zéolithes néoformées sont plus petites (figure 4.16.b) que dans les essais non ensemencés. La croissance des zéolithes sur les germes est ainsi facilitée par rapport à la nucléation-croissance de nouveaux cristaux à l'interface verre/solution.

³¹ La vitesse maximale *mesurée* diffère de la vitesse maximale *atteinte* car la cinétique est suivie ponctuellement. La vitesse maximale mesurée est donc un minorant de la vitesse maximale réelle.

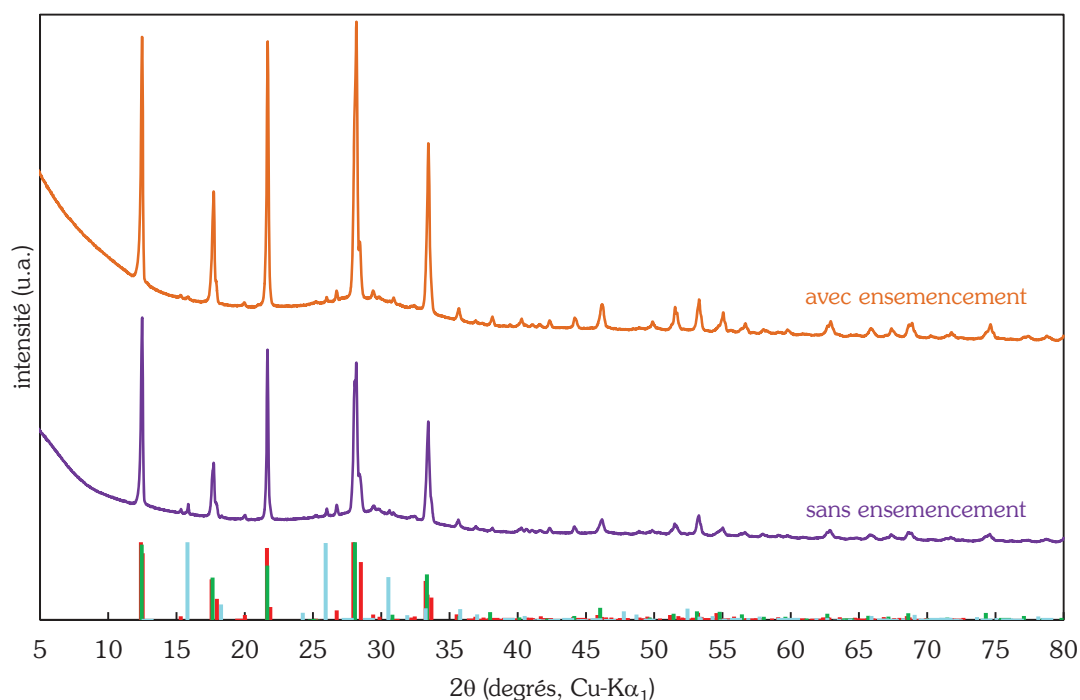


Figure 4.15 — Diffractogrammes de rayons X acquis à l'issue des essais RA-1770-11,0 et E-1770-11,0. Les mêmes phases secondaires sont identifiables en présence (diffractogramme orange) et absence (diffractogramme violet) d'ensemencement : zéolithes Na-P2 (JCPDS 80-0700, en rouge) et Na-P1 (JCPDS 71-0962, en vert), analcime (JCPDS 76-0904, en cyan) et C-S-H.

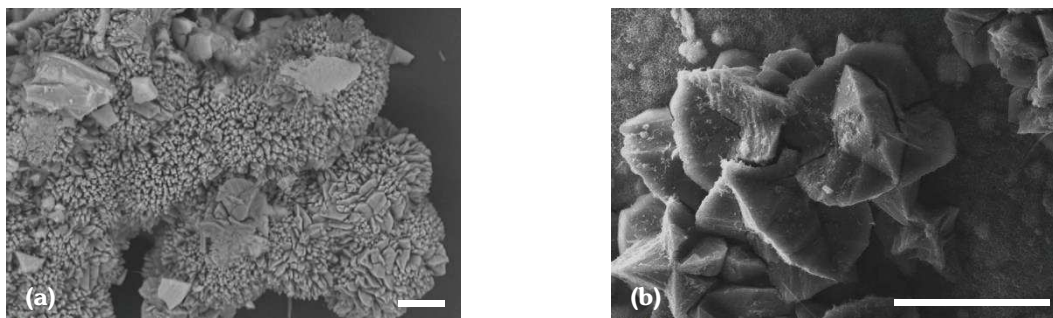


Figure 4.16 — (a) La croissance des germes utilisés pour l'ensemencement est nettement visible au cours de l'altération du verre (cliché à comparer à la figure 4.7.b présentant les germes après synthèse). (b) Cette croissance se fait au détriment de celle des zéolithes néoformées à la surface du verre qui sont moins nombreuses et plus petites qu'en absence d'ensemencement (cliché à comparer à la figure 4.7.c montrant la taille typique d'une zéolithe néoformée en absence de germes). Les barres d'échelle représentent 20 μm .

4.3.2. Incidence de la quantité de germes

L'impact de la quantité de germes placée dans le milieu réactionnel à l'instant initial a été étudié à $\text{pH}_{90^\circ\text{C}} = 11$. Ainsi que le montre la figure 4.17, plus la surface développée par les germes est importante ($S_z/S = 1,5, 0,3$ ou $0,07$) et plus le verre s'altère rapidement. Cependant, un « effet de seuil » est très rapidement atteint, rendant l'incidence de ce paramètre

assez mineure pour $S_z/S \geq 0,07$. Ce résultat n'est pas surprenant car, en présence de germes, v'_{RA} approche v_0 . Il est cependant nécessaire de porter un regard critique sur ces essais au terme de ce travail de thèse. En effet, il serait opportun de réaliser le même type d'essais en milieu moins alcalin (lorsque v'_{RA} s'éloigne de v_0) pour que l'éventuel effet de la surface développée par les germes puisse être caractérisé sans être limité par l'atteinte de la vitesse initiale d'altération.

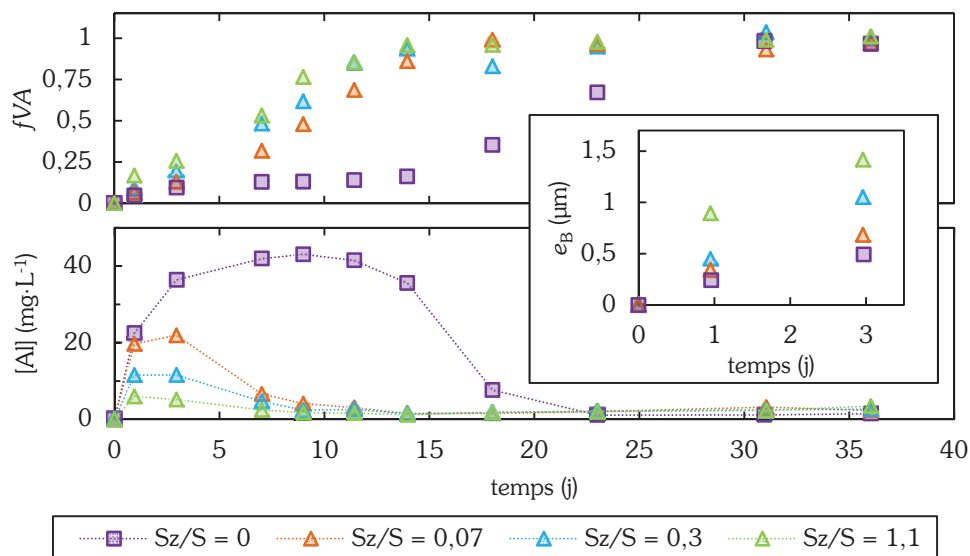


Figure 4.17 — Effet de la surface développée par les germes sur l'évolution de la fraction de verre altéré et la concentration en aluminium. Insert : évolution de l'épaisseur équivalente de verre altéré aux premières échéances. Plus la surface des germes est grande et plus (i) le verre s'altère rapidement et (ii) la concentration en aluminium est maintenue à des valeurs faibles.

4.4. L'ensemencement : un outil d'exploration des plus bas pH et températures

Par l'accélération des cinétiques qu'elle induit, l'introduction de germes de zéolithes dans le milieu réactionnel permet la caractérisation des reprises d'altération à des pH et températures inférieurs à ceux présentés au chapitre 3. Ces essais ensemencés sont systématiquement comparés à des expériences témoins non ensemencées et opérées aux mêmes pH. Contrairement aux cas présentés en section 4.3, les éventuelles zéolithes néoformées pour ces couples (pH, T) n'ont pu être préalablement identifiées. L'efficacité des germes dans ces conditions ne pourra donc être qualifiée qu'*a posteriori*.

4.4.1. Altération du verre en présence de germes à 90 °C et $\text{pH}_{90\text{ °C}} < 10,5$

Pour compléter la série d'essais présentée en section 3.1, des lixiviations en présence de germes ($S/V = 1\,770\text{ m}^{-1}$ et $S_z/S = 0,07$) ont été conduites de $\text{pH}_{90\text{ °C}} = 10,4$ jusqu'au pH imposé au milieu réactionnel par la dissolution du verre, c.-à-d. un pH non régulé, aussi qualifié de « libre ». Notons à cet égard que la valeur du pH libre n'est pas propre à un couple (verre, température) donné et dépend du temps et de la surface développée par le verre au regard du volume de solution (se reporter, à titre d'exemple, au tableau 1.3 p. 22 ou à l'étude de Frugier *et al.* (2006) montrant l'effet du produit $S/V \cdot t$ sur l'altération du verre SON68 à fort rapport S/V).

4.4.1.1. Essais à $\text{pH}_{90\text{ °C}} = 10,4$

La cinétique d'altération du verre est globalement plus rapide en présence de germes (figure 4.18). Leur impact est essentiellement visible pendant la phase plateau, entre 30 et 120 jours. Par leur présence dès la mise en lixiviation du verre, les germes permettent de by-passer la phase de latence nécessaire à la nucléation de cristaux viables — cinétiquement limitante — et conduisent ainsi à l'altération du verre.

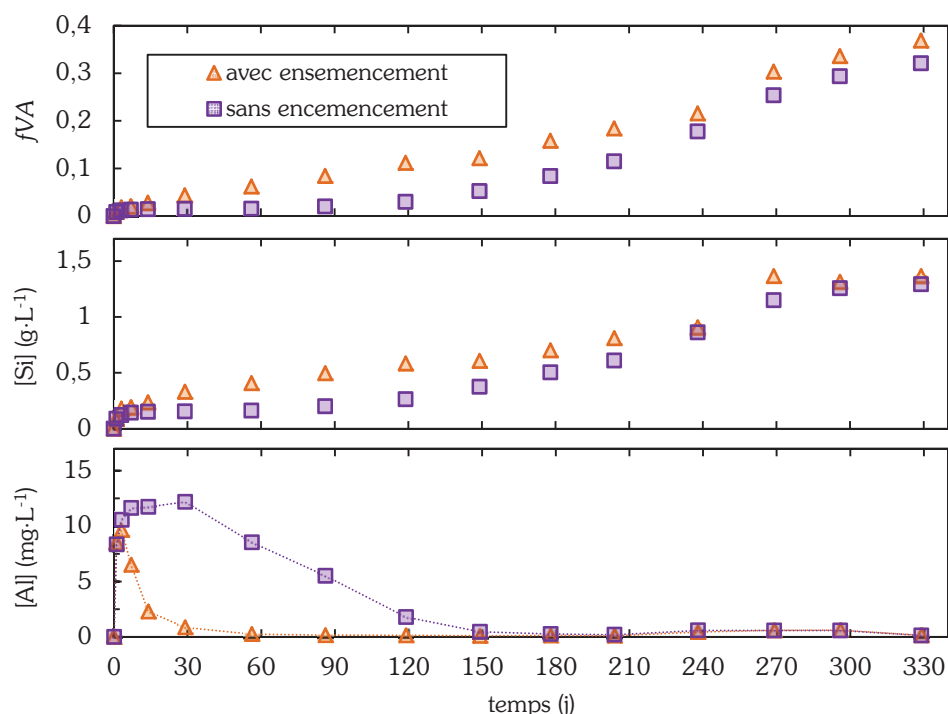


Figure 4.18 — Evolutions de la fraction de verre altéré et des concentrations en silicium et aluminium dans les essais menés avec un rapport S/V de $1\,770\text{ m}^{-1}$, à 90 °C, pour un pH maintenu à une valeur de 10,4 en présence (séries oranges, $S_z/S = 0,07$) ou absence (séries violettes) de germes.

La croissance des germes, initiée dès les premiers instants, consomme rapidement l'aluminium disponible en solution, maintenant sa concentration à une valeur basse ($< 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Sans ensemencement, la consommation de cet élément est plus lente et s'accroît avec le développement de la surface des zéolithes au cours de leur croissance. Après 120 jours, lorsque la concentration en aluminium devient similaire dans les deux expériences, **les vitesses d'altération s'égalisent (figure 4.19) suggérant que l'apport de l'aluminium — nécessaire à la croissance des zéolithes — par la dissolution du verre ou du gel est limitant**. Une telle observation n'avait pas été permise aux pH plus alcalins car, lorsque l'aluminium atteignait sa concentration minimale dans les expériences non ensemencées, le verre lixivié en présence de germes était déjà dissous en totalité.

Par ailleurs, la vitesse d'altération du verre dans l'expérience non ensemencée s'infléchit lorsque la concentration en aluminium atteint une valeur basse. Elle est alors de $4,3 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$, soit environ 2 ordres de grandeur inférieure à la vitesse initiale déterminée par Inagaki *et al.* (2013). L'observation d'une telle diminution de la vitesse de reprise à pH tamponné est inédite et pourrait être due à la limitation de la croissance des zéolithes par (i) le manque d'aluminium disponible dans le système ou (ii) la persistance d'un gel passivant à ce pH.

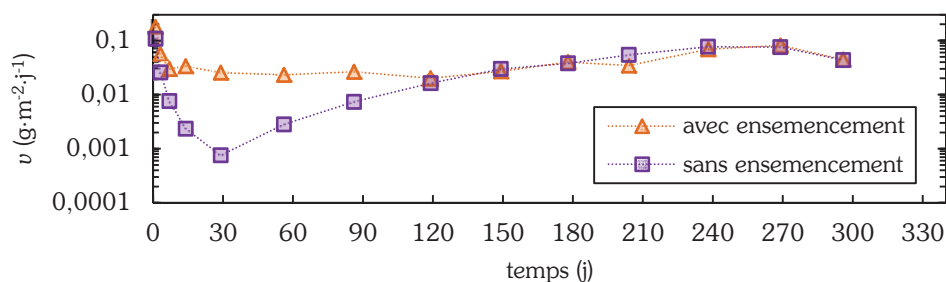


Figure 4.19 — Comparaison des vitesses d'altération du verre au cours du temps en présence (série orange) ou absence (série violette) de germes. Une vitesse plus élevée est maintenue dans l'expérience ensemencée jusqu'au 120^e jour, à partir duquel les vitesses s'égalisent.

Avec ou sans germes, la concentration en silicium dissous est la même au-delà du 240^e jour, ce qui pourrait indiquer que la même phase contrôle la chimie du milieu. La solubilité de cette phase serait alors très éloignée de celle de la silice amorphe ($\approx 6,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ à 90°C et $\text{pH} = 10,4$) à laquelle est généralement assimilée la solubilité du gel, majoritairement siliceux.

En l'absence de germes, la précipitation de zéolithes Na-P1 au cours de la reprise d'altération est mise en évidence par DRX. La figure 3.18 p. 72 montrait également la précipitation de cette même zéolithe Na-P1 à $\text{pH} = 10,7$ dans un essai mené avec un rapport S/V identique. Il apparaît donc que la précipitation de la zéolithe Na-P1 est favorisée entre $\text{pH} = 10,4$ et $\text{pH} = 10,7$ alors que celle de la zéolithe Na-P2 est favorisée entre $\text{pH} = 11$ et $\text{pH} = 11,3$. Malgré ce changement de nature des zéolithes néoformées, ces minéraux appartiennent

toujours à la famille des zéolithes P et les germes caractérisés en section 4.2 restent adaptés à l'ensemencement de l'essai.

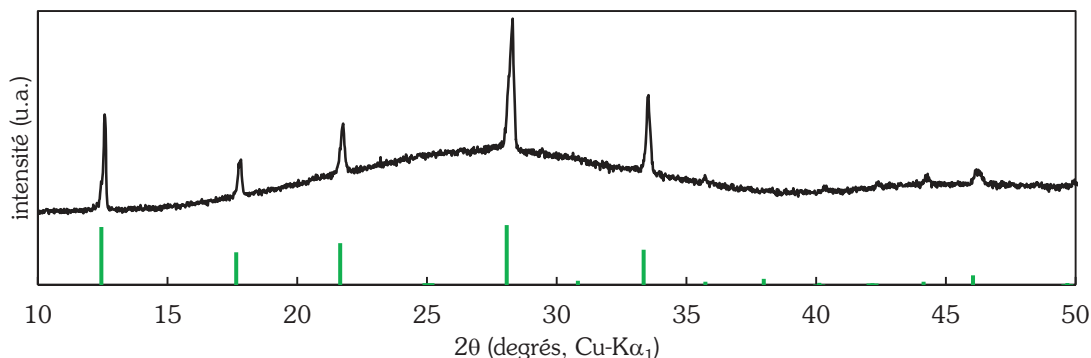


Figure 4.20 — A $\text{pH}_{90^\circ\text{C}} = 10,4$ la zéolithe Na-P1 (JCPDS #39-0219, en vert) précipite.

4.4.1.2. Essais à $\text{pH}_{90^\circ\text{C}} = 10,1$

La présence de germes accélère légèrement la dissolution du verre au cours des 7 premiers jours avant qu'elle ne se stabilise jusqu'au 120^e jour. A ce pH, la présence de germes n'est pas suffisante pour supprimer la période de latence ; elle est cependant réduite et conduit au déclenchement d'une reprise d'altération après 120 jours avec une vitesse, supposée linéaire, de $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$. Une possible accélération est notée à la dernière échéance (330 jours) mais reste à confirmer.

L'imagerie par MEB (figure 4.21) montre que les minéraux se formant sur la surface offerte par les germes ont une morphologie très différente de celle des germes, leur croissance maintenant la concentration en aluminium à un niveau très bas tout au long de l'expérience. L'identification de la chabazite-Na par DRX (figure 4.22) montre que la croissance de cette zéolithe sodique — différente de la zéolithe Na-P2 — est favorisée dans les conditions du milieu. Si l'ensemencement avec la zéolithe Na-P2 reste néanmoins efficace (figure 4.23), il est vraisemblable qu'il ne soit pas le mieux adapté avec pour effets la persistance d'une période de latence et la mesure d'une vitesse d'altération probablement moins importante que celle qui serait atteinte en présence de germes de chabazite.

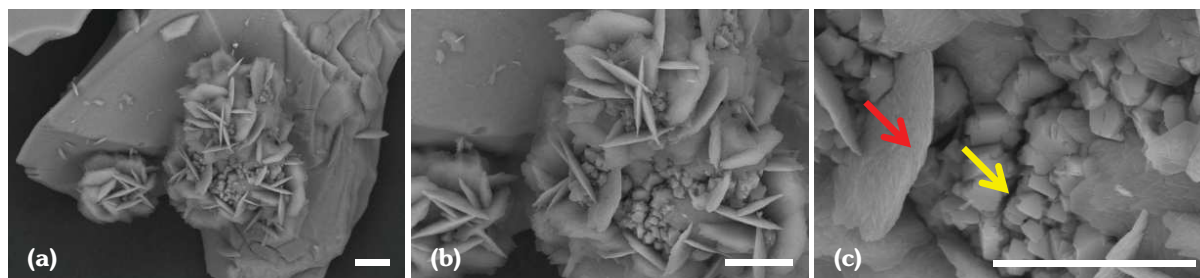


Figure 4.21 — Les zéolithes précipitées (flèche rouge) sur la surface offerte par les germes ont une morphologie très différente de celle des germes introduits dans le milieu (flèche jaune). Grossissements successifs **(a)** $\times 2\,500$, **(b)** $\times 5\,000$, **(c)** $\times 15\,000$. Les barres d'échelle représentent $10\,\mu\text{m}$.

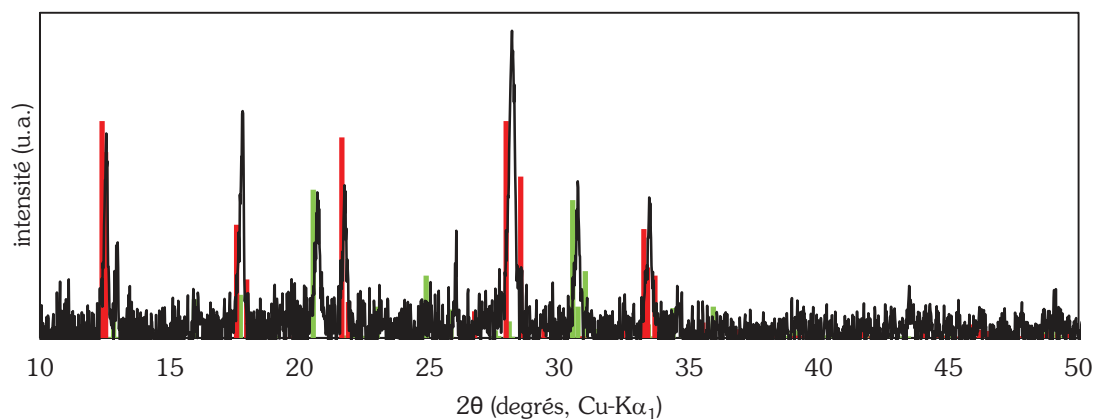


Figure 4.22 — A $\text{pH}_{90^\circ\text{C}} = 10,1$ la zéolithe Na-P2 (JCPDS 80-0700, en rouge) introduite sous forme de germes sert de support à la croissance d'une autre zéolithe : la chabazite (JCPDS 34-0137, en vert anis). Le bruit de fond a été soustrait pour plus de lisibilité.

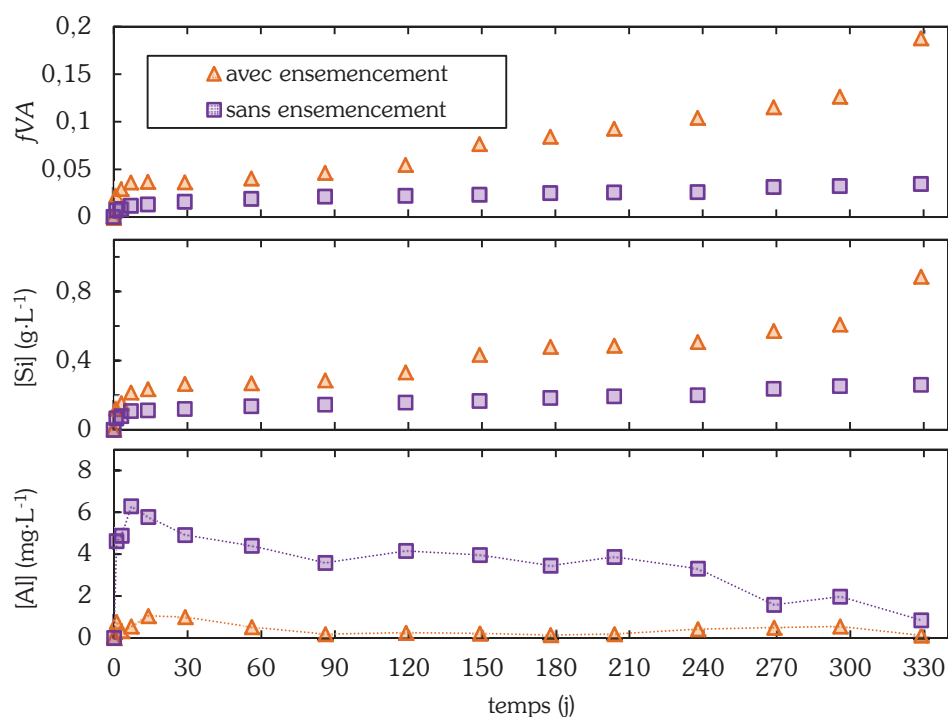


Figure 4.23 — Evolutions de la fraction de verre altéré et des concentrations en silicium et aluminium dans les essais menés avec un rapport S/V de $1\,770\text{ m}^{-1}$, à 90°C , pour un pH maintenu à une valeur de 10,1 en présence (séries oranges, $S_z/S = 0,07$) ou absence (séries violettes) de germes.

Dans l'expérience sans ensemencement, la vitesse d'altération augmente sensiblement avec la diminution de la concentration en aluminium (figure 4.24). Cette vitesse, supposée linéaire, de $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ est un ordre de grandeur inférieure à la vitesse de reprise en présence de germes — et quatre ordres de grandeur inférieure à la vitesse initiale (Fournier *et al.*, 2016). La chute de la concentration en aluminium au cours du temps montre la précipitation des zéolithes et annonce la reprise d'altération. Cet essai présente une longue phase plateau sans reprise

d'altération marquée, malgré la précipitation de phases alumineuses, nettement visible à partir du 7^e jour. Ceci pourrait expliquer pourquoi de longues périodes de latence peuvent être observées avant l'occurrence d'une reprise franche dans des milieux pour lesquels les bases de données thermodynamiques prévoient la sursaturation vis-à-vis de certaines zéolithes.

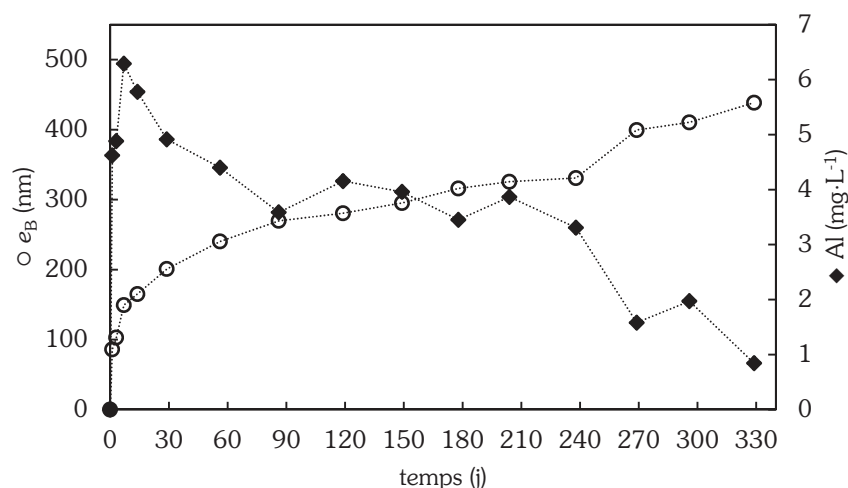


Figure 4.24 — Evolutions comparées de l'épaisseur équivalente de verre altéré et des concentrations en aluminium dans l'essai mené avec un rapport S/V de $1\,770\text{ m}^{-1}$, à 90 °C , pour un pH maintenu à une valeur de 10,1 en absence d'ensemencement.

4.4.1.3. Essais à pH non régulé

A pH libre (figure 4.25) — c.-à-d. au pH imposé à l'eau initialement pure par la dissolution du verre — les vitesses d'altération du verre, mesurées par régression linéaire entre 86 et 330 jours, sont de $3,5 \cdot 10^{-3}\text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ en absence de germes, $3,8 \cdot 10^{-3}\text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ pour un rapport S_z/S de 0,07 et $4,6 \cdot 10^{-3}\text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ pour un rapport S_z/S de 1,1. L'incertitude généralement associée à la détermination de telles vitesses est d'une vingtaine de pourcents (Gin *et al.*, 2012), ce qui rend les différences observées non significatives, et ce même lorsque la surface développée par les germes est aussi importante que celle développée par le verre. Un effet de la présence des germes sur la concentration en aluminium est seulement décelable au plus fort rapport S_z/S : elle est maintenue à une valeur inférieure de $0,1\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ environ à celle de l'expérience de référence.

Les germes de zéolithe Na-P2 ne se dissolvent pas sur l'intervalle $\text{pH} \in [9; 11,5]$ à 90 °C (figure 4.26) et peuvent donc promouvoir la croissance des zéolithes dans cette gamme de pH. Ce résultat est différent de celui de Ribet et Gin (2004) qui montrent une dissolution de la merlinoite néoformée lors de la dissolution du verre SON68 en milieu potassique après que le pH ait été abaissé de 11,5 à 9 par ajout d'acide chlorydrique. La stabilité thermodynamique des zéolithes varie donc fortement selon la nature du minéral et la composition de la solution.

Enfin, les légères différences entre les pH ($< 0,1$ upH) des trois essais sont dues à la présence de germes dans le milieu, peut-être à cause d'un possible relâchement du sodium retenu dans les zéolithes, et ce malgré leur lavage en fin de synthèse.

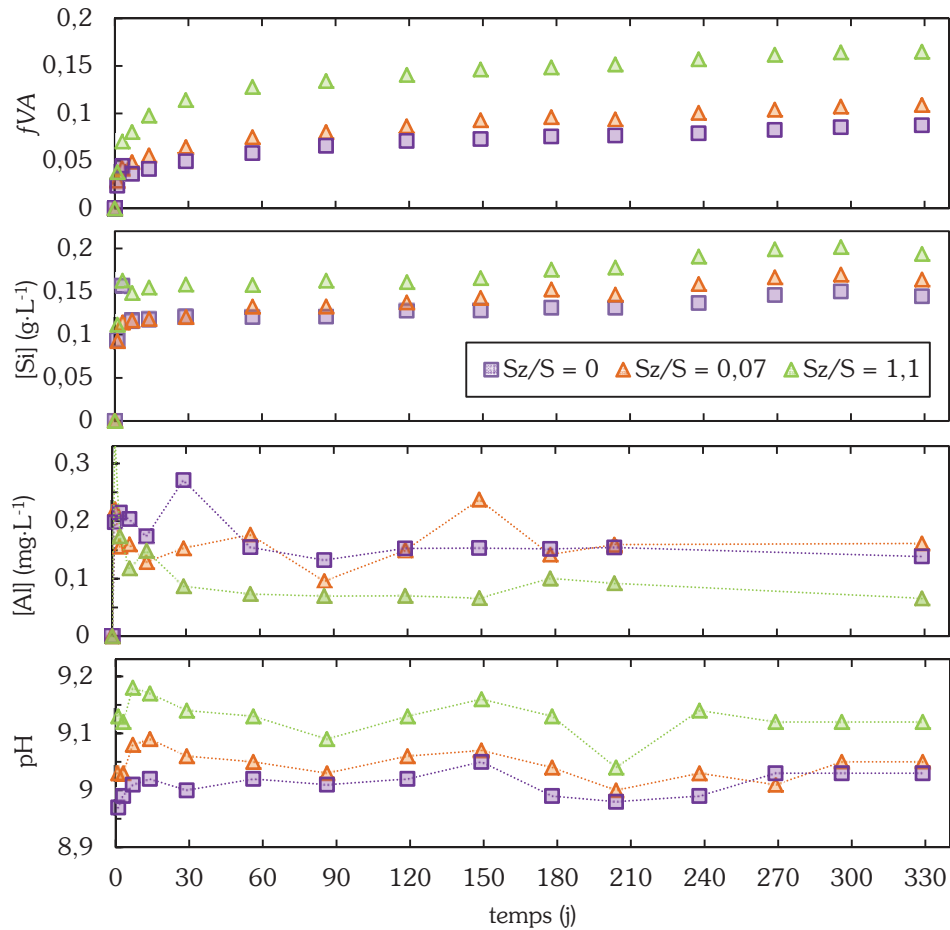


Figure 4.25 — Evolutions de la fraction de verre altéré et des concentrations en silicium et aluminium dans les essais menés avec un rapport S/V de $1\,770\text{ m}^{-1}$, à 90 °C , à pH non régulé en présence (séries oranges, $S_z/S = 0,3$ et vertes, $S_z/S = 1,1$) ou absence (séries violettes) de germes.

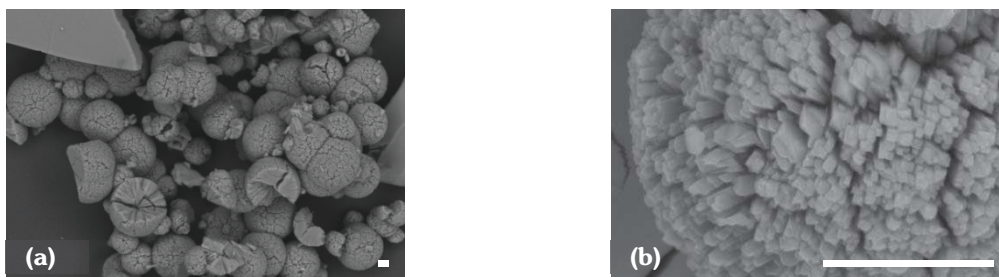


Figure 4.26 — Après 330 jours à $\text{pH}_{90\text{ °C}} = 9$, les germes de zéolithes Na-P2 ne sont pas dissous. **(a)** $\times 1\,500$. **(b)** $\times 25\,000$. Les barres d'échelle représentent $5\text{ }\mu\text{m}$.

4.4.2. Altération du verre en présence de germes à 30 °C

L'effet de l'ensemencement est étudié à une température moins élevée que les 90 °C employés jusqu'alors : 30 °C. Le taux d'ensemencement employé est défini tel que $S_z/S = 1,1$, soit un taux 17 fois plus élevé que dans les essais à alcalinité équivalente menés à 90 °C.

La vitesse d'altération du verre est plus élevée en présence de germes, sans pour autant présenter de franche reprise d'altération (figure 4.27). La dissolution du verre est entretenue par la croissance des germes, visible en MEB (figure 4.28) et par la consommation de l'aluminium dissous, maintenu à une concentration plus basse que dans l'expérience non ensemencée.

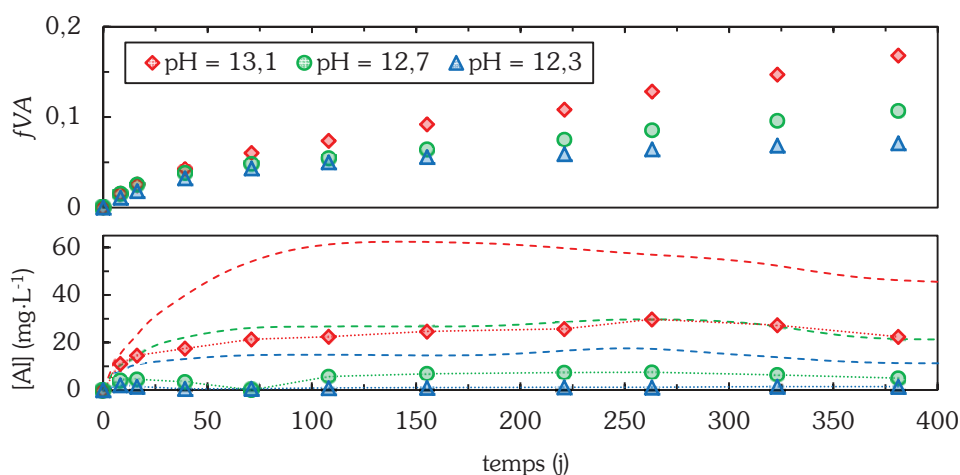


Figure 4.27 — Evolution des fractions de verre altéré et des concentrations en aluminium dans les essais menés avec un rapport S/V de 70 m^{-1} et un rapport S_z/S de 1,1 à 30 °C, pour des pH maintenus à des valeurs de 13,1, 12,7 et 12,3 à 30 °C (équivalents à pH = 11,3, 11 et 10,7 mesurés à 90 °C). Les résultats obtenus en absence de germes et présentés en section 3.1.5 p. 60 sont rappelés par les lignes discontinues de couleur correspondante.

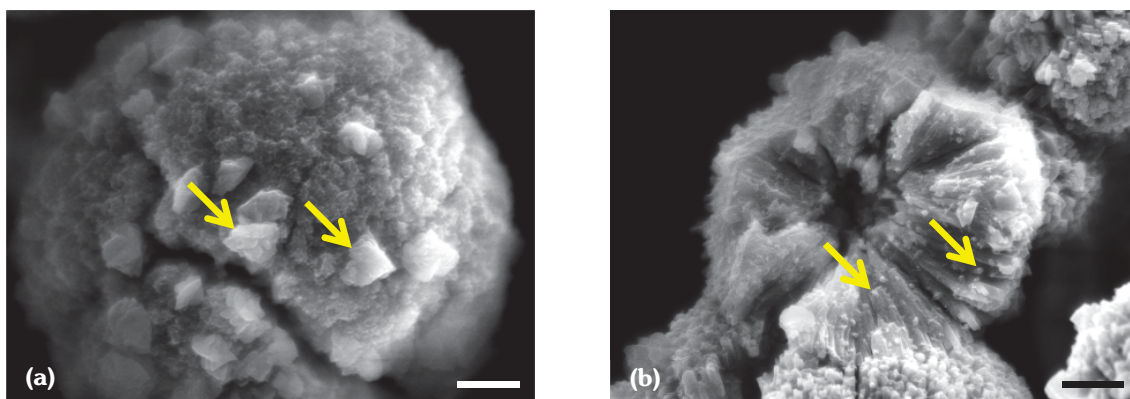


Figure 4.28 — (a, b) Mise en évidence de la précipitation de nouveaux cristaux sur la surface des germes après 330 jours de lixiviation. Les barres d'échelle représentent 2 µm.

En présence de germes, les vitesses d'altération mesurées sont un à deux ordres de grandeur supérieures à celles déterminées au cours de la phase plateau des expériences nonensemencées (tableau 4.4). A $\text{pH}_{30^\circ\text{C}} = 13,1$, la vitesse en présence de germes est du même ordre de grandeur que la vitesse de reprise d'altération de l'expérience témoin. La diminution de la température ne change pas la nature des phénomènes observés à 90°C mais ralentit fortement les cinétiques.

Tableau 4.4 — Valeurs de vitesses d'altération (exprimées en $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ et évaluées par régression linéaire sur la période indiquée entre parenthèses) du verre ISG en milieu sodique à 30°C avec ou sans ensemencement.

$\text{pH}_{30^\circ\text{C}}$	Avec ensemencement	Sans ensemencement	
		avant la reprise d'altération	pendant la reprise d'altération
13,1	$1,2 \cdot 10^{-2}$ (entre 71 et 381 j)	$5,1 \cdot 10^{-4}$ (entre 110 et 310 j)	$2,2 \cdot 10^{-3}$ (entre 370 et 680 j)
12,7	$6,3 \cdot 10^{-3}$ (entre 71 et 381 j)	$1,2 \cdot 10^{-4}$ (entre 110 et 680 j)	–
12,3	$2,8 \cdot 10^{-3}$ (entre 71 et 381 j)	$1,6 \cdot 10^{-5}$ (entre 110 et 680 j)	–

4.5. Conclusions du chapitre 4

Utilisée en industrie pour ses avantages aux plans économiques et environnementaux, la synthèse de zéolithes assistée par ensemencement permet notamment l'augmentation de la vitesse de cristallisation. Réinvestie dans le domaine de l'étude du comportement des verres nucléaires, cette méthode permet d'investiguer le long terme des mécanismes d'altération liés à la précipitation de phases secondaires zéolithiques.

L'industrie des zéolithes et quelques études de durabilité de verres nucléaires ont montré que les germes utilisés pour ensemercer le milieu devaient avoir certaines caractéristiques afin d'assurer le succès de la synthèse. En effet, la zéolithe choisie doit être « spécifique », c.-à-d. avoir une structure cristalline et une chimie proches de celles de la zéolithe cinétiquement favorisée dans les conditions du milieu. Cette zéolithe doit donc être identifiée, caractérisée et synthétisée préalablement. Ce travail préliminaire réalisé, l'emploi de germes accroît les cinétiques d'altération en réduisant — voire en supprimant — la période d'induction précédant la reprise d'altération. Cet effet est d'autant plus grand que la surface développée par les germes est importante, bien qu'un seuil soit rapidement atteint. L'emploi de germes met ainsi en évidence que la précipitation des zéolithes est limitée par leur nucléation et pourrait expliquer pourquoi les indices de saturation calculés pour ces minéraux sont positifs dans des environnements où ils ne sont pourtant jamais identifiés.

Les conclusions quant aux effets du pH et de la température sur l'occurrence et la vitesse des reprises d'altération restent inchangées avec ou sans germes. En présence de germes, la sursaturation de la solution est réduite : la concentration en aluminium étant maintenue à une valeur basse pour nourrir la croissance des germes. Elle n'est alors plus suffisante pour assurer la formation d'un gel assez riche en aluminium pour permettre la passivation de la surface du

verre. La disponibilité de cet élément en solution est un paramètre clé de la cinétique de croissance des zéolithes. Tant que l'aluminium reste assez disponible en solution, et dès lors que la surface développée par les germes est suffisante, le verre s'altère avec une vitesse du même ordre de grandeur que la vitesse initiale, pouvant aller jusqu'à l'égaliser dans les conditions de température et pH les plus élevées.

En accélérant les cinétiques d'altération, l'ensemencement permet d'envisager l'étude de nouveaux couples (T , pH) pour lesquels la mise en évidence d'une hypothétique reprise d'altération aurait été délicate à envisager à l'échelle de temps du laboratoire. Par ailleurs, de telles conditions expérimentales, plus « douces », sont plus représentatives des conditions de stockage géologique. A $\text{pH}_{90^\circ\text{C}} \leq 10,4$ l'effet des germes est moins brutal qu'aux pH plus alcalins, permettant de caractériser plus finement l'importance du rôle joué par l'aluminium. La décroissance de sa concentration en solution est un meilleur indicateur de l'occurrence d'une reprise que l'augmentation de la concentration en bore, sensiblement plus tardive. Pour la première fois est observée une inflexion de la vitesse de reprise d'altération lorsque la concentration en aluminium tend vers zéro. Dans cette situation, vitesses mesurées en présence ou absence de germes s'égalisent.

A 90°C , pour le verre ISG altéré en environnement sodique à pH imposé et sur les durées d'altération présentées dans ce manuscrit, des reprises d'altération sont observées jusqu'à $\text{pH} = 10,4$ en milieu nonensemencé et jusqu'à $\text{pH} = 10,1$ en présence de germes. A $\text{pH} = 10,1$ en l'absence de germes, la décroissance de la concentration en aluminium est annonciatrice de l'imminence de la reprise d'altération. Notons que les germes employés restent stables dans l'intervalle $\text{pH} \in [9; 11,3]$ à 90°C . Cela, allié à l'égalité des concentrations en aluminium en milieuensemencé ou non, permet de conclure à l'absence de conséquences significativement défavorables de la présence de germes sur la durabilité du verre à pH libre. Ainsi, même dans un scénario qui verrait la précipitation de zéolithes en stockage, les conséquences de leur présence au pH d'équilibre du verre ne modifient globalement pas sa durabilité. Ces résultats peuvent être résumés par la figure 4.29.a montrant qu'un effet défavorable de la présence de germes est notable à partir de $\text{pH}_{90^\circ\text{C}} \approx 10,8$: la vitesse d'altération du verre se rapproche alors de la vitesse initiale (figure 4.29.b).

L'ensemencement a ici démontré sa capacité à étendre la portée prédictive des expériences de laboratoire et à tester des conditions de pH ou de température plus proches de celles attendues en stockage géologique. Reste à imaginer le formalisme par lequel ces nouveaux résultats pourraient permettre de faire progresser les modèles géochimiques d'altération dans la prise en compte du phénomène de reprise d'altération.

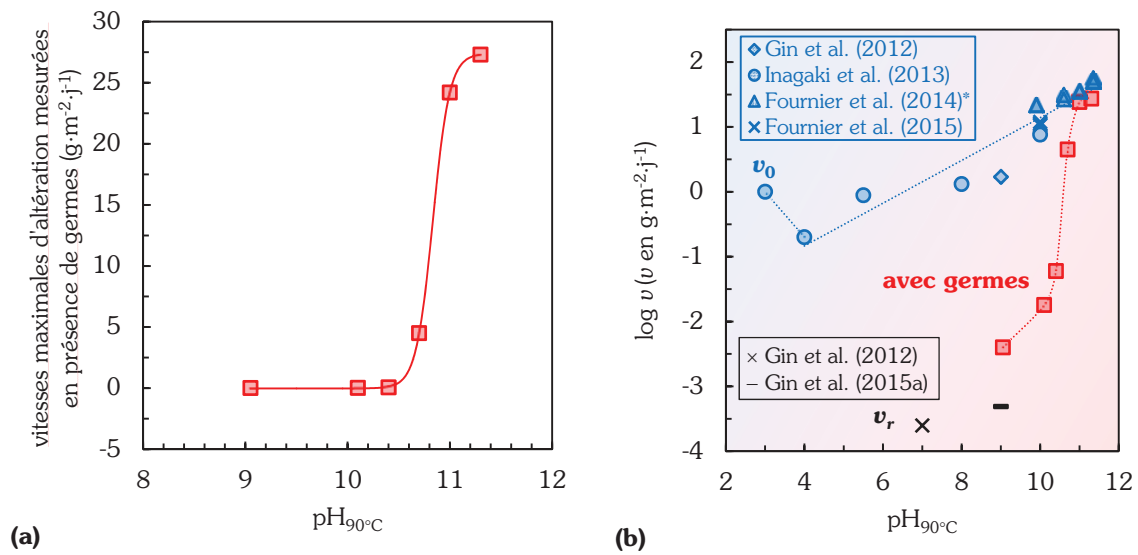


Figure 4.29 — (a) Vitesses maximales d'altération mesurées à 90°C en présence de germes ($S_z/S = 0,07$) dans des essais menés à pH imposés. L'allure de la courbe peut être approchée par une sinusoïde variant abruptement autour de $\text{pH} = 10,8$ (b) Ces vitesses sont comparées aux vitesses initiales d'altération (Gin *et al.*, 2012, Inagaki *et al.*, 2013, Fournier *et al.*, 2014, Fournier *et al.*, 2016) et aux vitesses résiduelles après 1 an (Gin *et al.*, 2012, Gin *et al.*, 2015a). * Les vitesses initiales mesurées sur poudre de verre par Fournier *et al.* (2014) ont été corrigées selon la méthode proposée en section 2.3.3.

Chapitre 5

Vers la modélisation des reprises d'altération

« Cela n'a rien de remarquable. Il suffit d'appuyer sur la bonne touche au bon moment et l'instrument joue tout seul. »

Johann Sebastian Bach

L'objectif de ce chapitre est la meilleure compréhension des interactions chimiques par la réalisation d'un exercice de modélisation visant à intégrer le phénomène de reprise d'altération au modèle GRAAL. Cela revient à être capable de décrire la nucléation-croissance de zéolithes au détriment du gel et du verre en utilisant un formalisme implémentable dans le code de transport réactif HYTEC. A ce stade, la description du phénomène n'a pas pour ambition d'être aussi détaillée que celle qui peut être utilisée dans un code focalisé sur la description de la nucléation-croissance, comme NANOKIN (Fritz *et al.*, 2009). Les hypothèses retenues devront être compatibles avec un code géochimique éprouvé et dédié à la prédiction du comportement à long terme des verres qui intègre déjà les effets couplés de nombreux mécanismes : échanges d'ions, hydrolyse, formation d'un gel, transport réactif et précipitation de phases secondaires.

Cet exercice de modélisation a pour buts (i) d'aider à la compréhension du phénomène de reprise d'altération (quand et pourquoi surviennent les reprises d'altération ?) — en s'appuyant notamment sur des bilans de matière — et (ii) d'identifier les paramètres clés et les démarches expérimentales indépendantes nécessaires à leur acquisition.

5.1. Démarche et paramétrage

5.1.1. Des équations simples pour décrire la nucléation-croissance des zéolithes

Intégrer la nucléation et la croissance de zéolithes au modèle GRAAL, ainsi que leurs conséquences sur le comportement du verre suppose de les mettre en équations avec un réalisme suffisant pour décrire un phénomène complexe encore non totalement élucidé (Wallace *et al.*, 2013), tout en restant assez simple pour être codé avec les fonctions et possibilités offertes par HYTEC. Le nombre de paramètres devra être assez restreint pour être déduit des expériences présentées aux chapitres précédents et suffisant pour reproduire les variations des activités des éléments dissous.

La signification de toutes les variables utilisées est rappelée dans le tableau 5.1 en fin de section.

5.1.1.1. Cas des essais non ensemencés

Dans l'approche proposée, la nucléation des zéolithes a lieu sur la surface externe S du gel (égale à celle du verre) et se fait à une vitesse v_n donnée par l'équation (5.1), exprimée en fonction de la vitesse surfacique de nucléation γ_n .

$$v_n [\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}] = \gamma_n [\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}] \cdot S [\text{m}^2] \quad (5.1)$$

En supposant (i) que la vitesse de nucléation est constante, (ii) que la surface libre de nucléation S est indépendante du temps et (iii) qu'il n'y a pas de germes à l'instant initial, la quantité de nuclei $n_n(t)$ formée en fonction du temps est exprimée par l'équation (5.2).

$$n_n(t) [\text{mol}] = \gamma_n [\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}] \cdot S [\text{m}^2] \cdot t [\text{s}] \quad (5.2)$$

Dans le plan de l'interface zéolithe/gel, ces nuclei occupent une surface totale offerte à la croissance $S_c(t)$ exprimée par l'équation (5.3) en fonction de leur surface spécifique σ_n projetée dans ce même plan. A ce stade, il est supposé que la croissance des nuclei se fait dans une seule direction de l'espace (perpendiculairement à la surface du gel, figure 5.1) afin de simplifier l'intégration des équations et leur implémentation dans HYTEC.

$$S_c(t) [\text{m}^2] = \gamma_n [\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}] \cdot S [\text{m}^2] \cdot t [\text{s}] \cdot \sigma_n [\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (5.3)$$

Après leur nucléation, les cristaux de zéolithes croissent (perpendiculairement à la surface du verre) avec une vitesse $dn_z(t)/dt$ exprimée selon l'équation (5.4) où γ_c est la vitesse surfacique de croissance.

$$\begin{aligned} \frac{dn_z(t)}{dt} [\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}] &= \gamma_c [\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}] \cdot S_c(t) [\text{m}^2] \\ &= \gamma_c [\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}] \cdot \gamma_n [\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}] \cdot S [\text{m}^2] \cdot t [\text{s}] \cdot \sigma_n [\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}] \end{aligned} \quad (5.4)$$

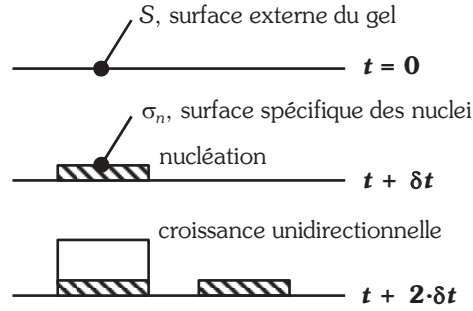


Figure 5.1 — Dans l'approche proposée, la nucléation se fait à vitesse constante à la surface du verre. La surface développée par les nuclei — offerte à la croissance — est donc proportionnelle au temps $S_c(t) = \sigma_n \cdot n_n(t)$. La croissance des zéolithes à la surface des nuclei se fait dans une seule direction de l'espace, donnant lieu à la formation d'aiguilles.

En supposant que γ_c ne dépend pas du temps, l'intégration de l'équation (5.4) permet d'aboutir à la relation (5.6) exprimant l'évolution de la quantité de zéolithes formée au cours du temps $n_z(t)$ selon une loi en t^2 . Notons qu'en réalité, γ_c varie avec la sursaturation de la solution vis-à-vis des zéolithes, donc avec le temps ; le code HYTEC présente l'avantage de permettre une intégration numérique de cette dépendance.

$$\int_0^{n_z(t)} dn_z(t) = \gamma_n \cdot S \cdot \sigma_n \cdot \int_0^t \gamma_c \cdot t \cdot dt \quad (5.5)$$

$$\Rightarrow n_z(t) [\text{mol}] = \frac{\gamma_c \cdot \gamma_n \cdot S \cdot \sigma_n}{2} \cdot t^2 \quad (5.6)$$

La surface spécifique des nuclei σ_n n'étant pas connue, seule la fréquence de nucléation $f_n [\text{s}^{-1}] = \gamma_n [\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}] \cdot \sigma_n [\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}]$ pourra être déterminée à partir des données expérimentales. L'équation (5.6) devient alors la relation (5.7).

$$\boxed{n_z(t) = \frac{\gamma_c \cdot f_n \cdot S}{2} \cdot t^2} \quad (5.7)$$

5.1.1.2. Cas des essaisensemencés

Dans les essaisensemencés, la nucléation est supposée négligeable devant la croissance des germes initialement introduits dans le milieu. La surface de croissance S_c développée par les germes est donc dans ce cas indépendante du temps. Cette hypothèse est justifiée par les observations en MEB qui indiquent qualitativement que (i) la quantité de zéolithes néoformées est négligeable devant celle croissant à la surface des germes et (ii) la croissance des germes

peut raisonnablement être simulée par la croissance unidirectionnelle d'un ensemble d'aiguilles (figure 4.17.a p. 95) de surface spécifique σ_n , dont la surface totale S_c est égale à la surface géométrique des germes déterminée en section 4.2.2 (figure 5.2).

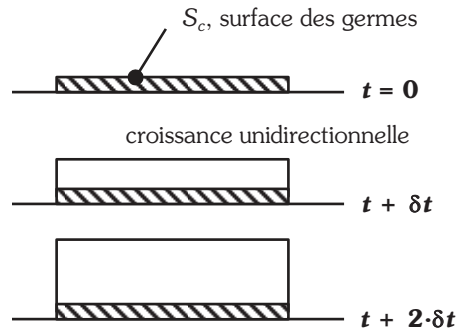


Figure 5.2 — Dans les essais ensemencés, la surface de croissance S_c offerte par les germes introduits dans le milieu à l'instant initial est indépendante du temps. La croissance des germes est figurée par la croissance unidirectionnelle d'un ensemble d'aiguilles.

Dans ce cas, l'intégration de l'équation (5.4) permet d'aboutir à la relation (5.8) dans laquelle la quantité de zéolithes est une fonction linéaire du temps (avec n_0 la quantité de germes introduite à l'instant initial). Le paramétrage du modèle permettra d'acquérir γ_c , la vitesse surfacique de croissance. La fréquence de nucléation f_n sera déduite des expériences non ensemencées.

$$n_z(t) = \gamma_c \cdot S_c \cdot t + n_0 \quad (5.8)$$

Variable	Unité	Signification
γ_c	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	Vitesse surfacique de croissance
γ_n	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	Vitesse surfacique de nucléation
σ_n	$\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	Surface spécifique des nuclei (ou des germes dans les essais ensemencés)
f_n	s^{-1}	Fréquence de nucléation
n_0	mol	Quantité de germes introduite à l'instant initial
$n_n(t)$	mol	Quantité de nuclei formée à l'instant t
$n_z(t)$	mol	Quantité de zéolithes précipitée à l'instant t
S	m^2	Surface du verre
$S_c(t)$	m^2	Surface offerte à la croissance des zéolithes par les nuclei (ou les germes dans le cas des essais ensemencés)
t	s	Temps
v_n	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$	Vitesse de nucléation

Tableau 5.1 — Récapitulatif des variables utilisées dans les équations de la section 5.1.1.

5.1.2. Construction des pôles du gel

Le modèle GRAAL (section 2.7 p. 48) — actuellement paramétré pour des pH variant entre 6 et 10 à 25 °C et 90 °C — propose une description du gel par un ensemble de minéraux

(appelés pôles) ayant chacun leur constante de solubilité (Rajmohan *et al.*, 2010). L'interphase réactive passivante (IRP ou pôle passivant) est modélisée par un pôle contenant du silicium et de l'aluminium. D'une part, l'eau diffusant à travers l'IRP puis le verre sain est à l'origine de sa formation et, d'autre part, les équilibres en solution entraînent sa dissolution pour former les autres pôles — non passivants — du gel et les minéraux secondaires.

Toutefois, la représentation des pôles — notamment celle de l'IRP — actuellement utilisée dans le modèle GRAAL ne permet pas de réaliser l'exercice de modélisation aux pH alcalins étudiés dans cette thèse. En effet, dans ces conditions, les solutions sont sous-saturées par rapport à la composition silicium-aluminium de l'IRP. Ceci est dû à la grande solubilité de la silice à pH alcalin (figure 5.3) qui entraîne la déstabilisation de l'IRP.

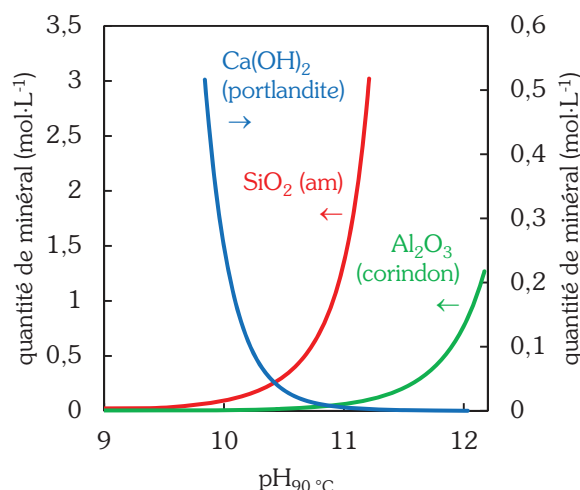


Figure 5.3 — Solubilités comparées des oxydes de calcium (portlandite, Ca(OH)_2), silicium (silice amorphe, SiO_2) et aluminium (corindon, Al_2O_3) en fonction du pH. Les solubilités sont calculées avec le code CHESS. Les flèches indiquent à quel axe des abscisses se reporter.

Comment définir un nouveau système de pôles ? La dissolution du verre entraîne la mise en solution d'éléments qui vont interagir et dont les activités sont contrôlées par la précipitation successive de différents minéraux : pôles du gel et phases secondaires. Le premier minéral à se former est celui qui est le moins soluble. Ce minéral n'a *a priori* pas la stœchiométrie du flux de matière issu de la dissolution du verre : au moins un des éléments le constituant est limitant et les autres s'accumulent en solution jusqu'à atteindre la solubilité d'un second minéral qui va, à son tour, précipiter. Ainsi, faire précipiter l'ensemble du flux de matière en solution nécessite la définition d'au moins autant de minéraux qu'il y a d'éléments.

Dans l'exercice de modélisation proposé, les minéraux à définir doivent satisfaire (i) la composition globale de la pellicule d'altération, incluant gel et phases secondaires et (ii) les activités à saturation. La composition du gel sera discrétisée en un ensemble de pôles. Leur définition n'est possible qu'après calcul des activités des éléments dissous en solution car le

modèle les utilise pour l'écriture des réactions de dissolution-précipitation des minéraux et pour le calcul de leur indice de saturation.

Le travail de paramétrage décrit dans les sections 5.1.2.1 et 5.1.2.2 ci-après est mené à partir des données expérimentales acquises dans les essais RA-1770-11,3, RA-1770-11,0 et RA-1770-10,7.

5.1.2.1. Activités en solution

Les activités en silicium (H_4SiO_4), bore ($\text{B}(\text{OH})_4^-$), sodium (Na^+) et aluminium³² (Al^{3+}) dans les essais mentionnés précédemment sont calculées avec le code CHESS et la base de données Thermochimie³³ (Giffaut *et al.*, 2014) à partir des concentrations dosées par ICP-OES. Manquent néanmoins les activités en calcium et zirconium qui ne peuvent être déduites des analyses de solution car le dosage du calcium est incohérent et la concentration en zirconium est systématiquement sous les limites de quantification.

Les activités en calcium sont approchées en considérant le produit de solubilité de la phase CSH0.8 ($\text{Ca}/\text{Si} = 0,8$) de la base de données Thermochimie. Ce C-S-H est celui de la base de données qui a le rapport Ca/Si le plus susceptible de se former dans les conditions expérimentales étudiées et le plus proche du rapport $\text{Ca}/\text{Si} \approx 0,5 - 0,6$ annoncé par Gin *et al.* (2015b) pour des C-S-H formés dans des conditions expérimentales proches.

L'activité en zirconium — supposée constante au cours du temps — est calculée à l'équilibre avec une phase soluble d'hydroxyde de zirconium $\text{Zr}(\text{OH})_4$ au pH moyen calculé. Notons toutefois que la concentration calculée de l'espèce majoritaire $\text{Zr}_4(\text{OH})_{16}$ (et non de l'espèce de base Zr^{4+}) est plus élevée de trois ordres de grandeur par rapport à celle dosée par ICP-MS par Gin *et al.* (2015b) dans des conditions expérimentales proches. Ceci illustre la plus faible solubilité du zirconium lorsqu'il peut recondenser avec d'autres éléments, comme le silicium, dans le gel. Il faut aussi noter la dépendance des résultats des calculs à la base de données utilisée car, dans ces conditions de température et pH, l'espèce majoritaire de la base de données Thermochimie n'existe pas dans la base CHESS par exemple. Il est encore une fois

³² $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ est l'espèce dominante en milieu alcalin mais Al^{3+} est l'espèce de base de la base de données, c.-à-d. celle utilisée pour l'écriture des réactions chimiques impliquant l'aluminium.

³³ Thermochimie est la base de données thermodynamiques développée par l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra). Cette base regroupe principalement des données concernant les radionucléides, les éléments chimiotoxiques et les matériaux du stockage géologique profond : phases constituant la roche hôte, bentonites, ciments et phases secondaires correspondant à leur évolution à long terme. Version 9 du 21 janvier 2014. <http://thermochimie-tdb.com>.

rappelé l'importance de la construction de bases de données fiables pour améliorer la justesse des modèles prédictifs.

Les activités ainsi déterminées permettent le calcul à chaque instant des produits ioniques relatifs aux équations de dissolution des minéraux qui les contrôlent. C'est en particulier le cas des pôles du gel qui restent à définir.

5.1.2.2. Représentation du gel

La composition de la pellicule d'altération — formée par le gel et les phases secondaires — est donnée, pour chaque élément, par la différence entre la quantité d'élément i qui serait relâchée en solution si la dissolution du verre était congruente à celle du bore et celle dosée en solution.

Doivent être différenciées les quantités d'éléments mobilisés dans le gel d'une part et dans les phases secondaires d'autre part. Il est d'abord nécessaire de redéfinir la nature et la stœchiométrie du pôle passivant (IRP) pour le rendre moins soluble dans ce milieu à pH élevé (figure 5.3) que dans la version actuelle du modèle GRAAL, afin qu'il soit capable de rendre compte des activités en silicium dissous pendant la phase plateau³⁴. A ce titre, les descriptions du rôle de l'aluminium et des interactions Si-Al au sein de cette couche revêtent une importance particulière. L'emploi de pH alcalins est intéressant à cet égard car l'aluminium est plus facilement dosable.

Composition du pôle passivant (IRP). Le choix est fait d'incorporer du calcium en plus du silicium et de l'aluminium à la composition de l'IRP afin de la rendre moins soluble et de permettre sa formation avant la reprise. Il est établi que le calcium a une forte affinité vis-à-vis du gel (Chave *et al.*, 2011), plus importante que celle du sodium qui aurait également pu être intégré à l'IRP. La variation du produit ionique de l'IRP, Q_{IRP} , doit permettre de rendre compte des activités en solution pendant la phase plateau et des variations de vitesse d'altération constatées expérimentalement. Pour construire ce pôle, il est supposé que : (i) le zirconium ne joue aucun rôle sur Q_{IRP} , sa concentration étant supposée constante au cours du temps³⁵, (ii) le calcium s'incorpore à l'IRP dans la stœchiométrie de l'aluminium (Rajmohan *et al.*, 2010) et (iii) en présence de calcium, le sodium n'entre pas dans la composition de l'IRP (Rajmohan *et al.*, 2010).

³⁴ Il est ici supposé que le fort ralentissement de vitesse observé en phase plateau est associé à la formation d'une couche passivante, comme cela est classiquement montré à pH proche de la neutralité.

³⁵ Cette hypothèse simplificatrice a pour but de limiter les degrés de liberté du modèle en l'absence de données relatives au zirconium.

Afin d'estimer le rapport Si/Al de l'IRP, le formalisme de la loi de dissolution de l'IRP (équation (2.14) p. 50), $v = v_0 \cdot (1 - Q_{\text{IRP}}/K_{\text{IRP}})$, est utilisé comme guide. Le rapport expérimental $Q_{\text{IRP, exp}}/K_{\text{IRP, exp}} = 1 - v/v_0$ est confronté à chaque échéance au rapport $Q_{\text{IRP, calc}}/K_{\text{IRP, calc}}$ calculé ($K_{\text{IRP, calc}}$ est supposé égal à $Q_{\text{IRP, calc}}$ à l'instant où v/v_0 est le plus proche de 0). Compte tenu des hypothèses précédentes, ces comparaisons contraignent le rapport Si/Al entre 0,1 et 0,7. En effet, (i) si $\text{Si/Al} < 0,1$, le produit de solubilité de l'IRP n'est jamais sous-saturé pendant la reprise et (ii) si $\text{Si/Al} > 0,7$, le produit de solubilité est trop sous-saturé et le verre s'altère en vitesse initiale, or la vitesse de reprise est inférieure à la vitesse initiale. La stoechiométrie³⁶ retenue est : $\text{SiAl}_{0,3}\text{Ca}_{0,15}\text{O}_{2,6}$.

Composition des phases secondaires. On postule ici que la mobilisation de l'aluminium dans les phases secondaires est négligeable durant la phase plateau (pas ou très peu de précipitation de phases secondaires alumineuses), il est ensuite progressivement retenu dans les zéolithes avant d'être entièrement mobilisé dans ces minéraux pendant la reprise d'altération. Expérimentalement, la concentration en aluminium diminue effectivement au début de la reprise d'altération avant de se maintenir à une concentration minimale. Les mêmes hypothèses sont appliquées au calcium mobilisé dans les C-S-H, sans pouvoir être appuyées par des données expérimentales. Les quantités de silicium respectivement mobilisées dans les zéolithes et les C-S-H sont calculées avec des rapports molaires Si/Al = 2 et Ca/Si = 0,8. L'hypothèse est faite que les C-S-H contrôlent l'activité en calcium et les zéolithes contrôlent l'activité en aluminium à fort progrès de réaction.

Avec les hypothèses précédentes sur les phases secondaires et l'IRP, il est possible de calculer la composition du gel (hors IRP) à chaque instant. Elle est déduite par différence entre les éléments mobilisés dans la pellicule d'altération et ceux qui le sont dans les zéolithes, les C-S-H et l'IRP. En particulier, il est aisé de calculer la composition du « gel final », c.-à-d. le minéral dans lequel les éléments en excès précipiteront après formation massive des minéraux secondaires. Représenter ce gel nécessite un pôle de stoechiométrie adéquate qui contrôlera les activités en silicium et zirconium à fort progrès de réaction.

Composition du pôle « gel final ». La totalité du zirconium est considérée comme mobilisée dans le gel et le sodium s'y intègre pour compenser les charges du zirconium, soit $[\text{Na}]_{\text{gel}} = 2 \cdot [\text{Zr}]_{\text{gel}}$ (Rajmohan *et al.*, 2010). La stoechiométrie estimée du gel à fort progrès de réaction est alors : $\text{SiZr}_{0,1}\text{Na}_{0,2}\text{O}_{2,3}$.

Restent alors à définir, *a minima*, deux pôles supplémentaires constituant — avec le pôle « gel final » $\text{SiZr}_{0,1}\text{Na}_{0,2}$ — le gel non passivant. En effet, le contrôle des activités dissoutes durant la phase plateau nécessite (i) un pôle riche en zirconium relativement au silicium — élément

³⁶ L'hypothèse est faite que les pôles décrivant le gel ne contiennent pas d'eau.

mobilisé de manière importante en solution au début de l'essai et (ii) un pôle riche en aluminium (pour contrôler l'activité en aluminium en solution en phase plateau pendant que l'IRP contrôle l'activité en silicium). Les choix de compositions des pôles relèvent d'une part d'arbitraire même s'ils sont guidés par le respect de l'évolution de la composition du gel, évaluée par les caractérisations du solide et du liquide.

Composition des autres pôles du gel non passivant. La composition du gel doit permettre de contrôler les activités en silicium, aluminium et calcium pendant la phase plateau, ce qui est permis par la définition de deux pôles s'ajoutant à l'IRP (figure 5.4) : $\text{SiAl}_3\text{Ca}_{1,5}\text{O}_8$ (pôle SiAlCa, $\log K = -31$ à 90°C), $\text{SiZrNa}_2\text{O}_5$ (pôle SiZrNa, $\log K = -9$ à 90°C). Disposer d'un pôle au rapport Si/Zr moindre que celui du pôle $\text{SiZr}_{0,1}\text{Na}_{0,2}$ permet de décrire l'appauvrissement du gel en zirconium relativement au silicium au cours de la reprise (mouvement figuré par la flèche sur la figure 5.4). Les solubilités des pôles sont ajustées pour rendre compte des activités en solution dont ils ont le contrôle.

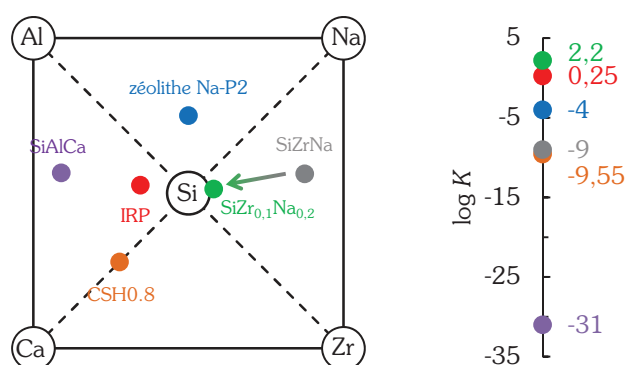


Figure 5.4 — Pour intégrer le phénomène de reprise d'altération au modèle GRAAL, un nouveau domaine de composition du gel est défini : il intègre un pôle passivant (IRP) et trois pôles de gel non passivant (SiAlCa, SiZrNa et SiZr_{0,1}Na_{0,2}). Deux phases secondaires, zéolithes Na-P2 et CSH0.8, jouent aussi un rôle dans le contrôle des activités en solution.

Cette nouvelle description du gel sera utilisée pour mener à bien l'exercice de modélisation développé dans ce chapitre. L'équation de dissolution et la solubilité du CSH0.8 sont données par la base Thermochimie. Pour compléter les données thermodynamiques utiles à l'exercice, reste à déterminer la constante de solubilité de la zéolithe Na-P2.

Le contrôle des concentrations élémentaires dissoutes dépend du flux de matière en provenance du verre et des compositions et solubilités de l'ensemble des minéraux présents. Cependant, les minéraux riches en un élément jouent au premier ordre sur la concentration en solution de cet élément (tableau 5.2).

Elément	Contrôle de l'activité en phase plateau	Contrôle de l'activité en reprise d'altération
Al	Pôle du gel non passivant : SiAlCa	Minéral secondaire : zéolithe Na-P2
Ca	Minéral secondaire : C-S-H	Minéral secondaire : C-S-H
Si	Pôle du gel passivant : IRP	Pôle du gel non passivant : $\text{SiZr}_{0,1}\text{Na}_{0,2}$
Zr	Pôle du gel non passivant : SiZrNa	Pôle du gel non passivant : $\text{SiZr}_{0,1}\text{Na}_{0,2}$
B	Le bore, traceur de l'altération, n'est retenu dans aucun minéral. Son activité en solution est imposée par la cinétique de dissolution du verre	
Na	L'activité du sodium en solution est imposée par les ajouts d'hydroxyde de sodium nécessaires au maintien du pH	

Tableau 5.2 — Outil d'aide à la compréhension, ce tableau représente la logique avec laquelle sont construits les pôles du gel qui assurent le contrôle des activités en solution en Al, Ca, Si et Zr avant et au cours d'une reprise d'altération. Cas particulier : le pôle $\text{SiZr}_{0,1}\text{Na}_{0,2}$ permet de contrôler à la fois les activités en Si et Zr au cours de la reprise parce qu'il a la stoechiométrie du « gel final » vers lequel tend le système.

5.1.3. Constante de solubilité de la zéolithe Na-P2

La constante de solubilité de la zéolithe Na-P2 est calculée grâce au code CHESS et aux données expérimentales présentées en section 4.2.3 p. 89, acquises à 90 °C pour différents pH (pH = 9,3 ; 9,5 ; 9,9 ; 10,3 ; 10,7 ; 11,0 ; 11,3). Ce calcul nécessite l'intégration de la réaction de dissolution-précipitation (5.9) à la base de données et utilise la composition de la solution analysée ($[\text{H}_4\text{SiO}_4]$, $[\text{Al}^{3+}]$ et $[\text{Na}^+]$; balance ionique sur HO^-) comme paramètre d'entrée.



Pour tous les pH étudiés, une valeur de constante de solubilité est calculée à chaque échéance de temps (1, 3, 7, 14 et 28 jours), donnant des valeurs proches pour un même pH mais variant sensiblement d'un pH à l'autre (figure 5.5).

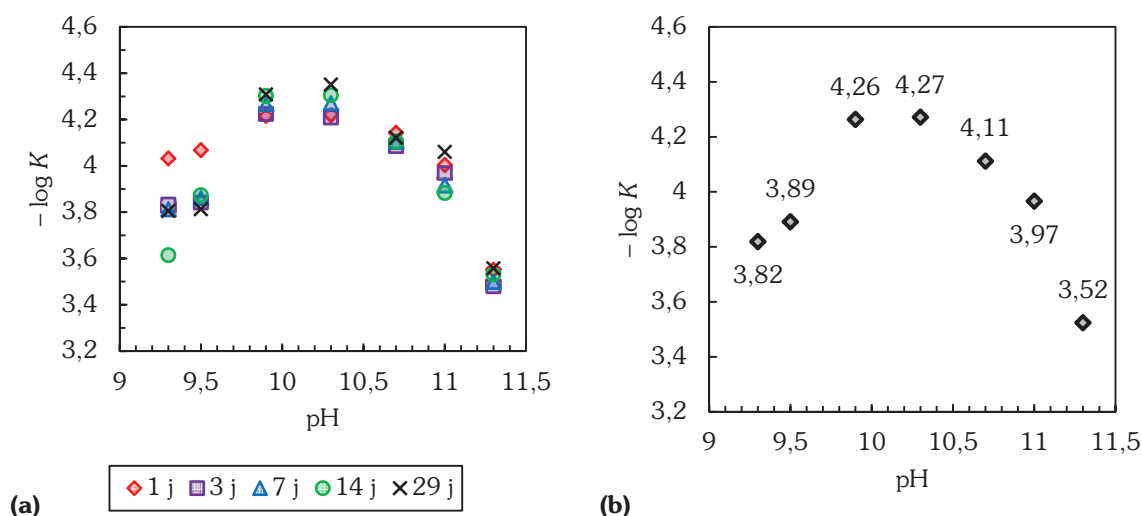


Figure 5.5 — Données issues du calcul de la constante de solubilité de la zéolithe Na-P2 (a) à chaque échéance de temps et (b) en moyenne pour les différents pH étudiés.

La constante de solubilité d'un minéral ne dépend pas du pH : les variations observées sur la figure 5.5.b témoignent des incertitudes associées à sa mesure. La constante de solubilité moyenne ($\log K_{\text{moyen}} = -4,0$) permet de décrire raisonnablement l'équilibre entre la zéolithe Na-P2 et des solutions sodiques de différentes molarités (figure 5.6). Cette valeur de constante est retenue pour les calculs présentés par la suite.

Dans cet exercice, l'effet du pH sur la teneur en silicium de la zéolithe décrit en section 3.2.5 p. 73 devra être négligé puisqu'aucune mesure indépendante n'existe quant à l'effet de la teneur en silicium sur le $\log K$ de la zéolithe.

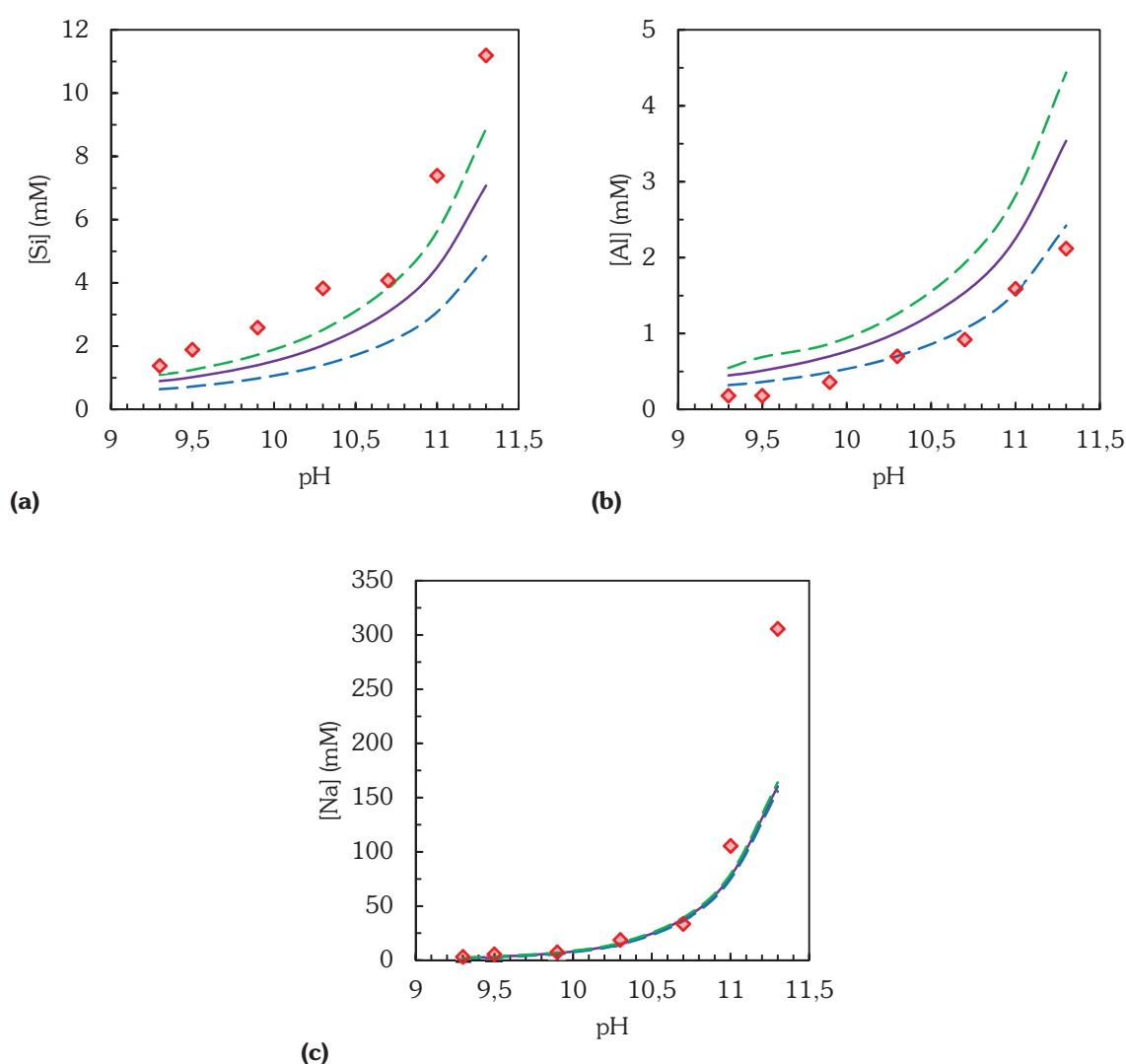


Figure 5.6 — Comparaison entre concentrations expérimentales à 29 jours (diamants rouges) et calculées à l'équilibre de la zéolithe Na-P2 avec une solution sodique pour trois constantes de solubilité de la zéolithe Na-P2 différentes : $\log K_{\text{moyen}} = -4,0$ (ligne violette), $\log K_{\text{min}} = -4,3$ (ligne tiretée verte) et $\log K_{\text{max}} = -3,5$ (ligne tiretée bleue).

5.1.4. Construction d'un fichier d'entrée HYTEC

Les équations décrivant la précipitation des zéolithes et la nouvelle représentation des pôles explicités précédemment sont implémentées dans des fichiers HYTEC, tous construits sur le principe de l'exemple détaillé ci-après. S'y ajoutent les lois cinétiques pilotant la précipitation des zéolithes et la dissolution du verre. Ces fichiers sont « la mémoire » de l'exercice de modélisation : toutes les hypothèses faites et les constantes utilisées y sont recensées. En étudier les formalismes permet de comprendre comment les fonctions proposées par le code permettent de rendre compte des équations — souvent complexes — à implémenter.

5.1.4.1. Géochimie du domaine étudié

La zone étudiée est un volume de 1 m³ nommée Glass (lignes 1–5) incluant la définition des paramètres : température (temp, l. 8), concentration initiale en sodium de l'essai (tot Na[+], l. 9), pH (l. 10–11), quantité de verre (mineral ISG, l. 12) et surface qu'il développe. Pour modéliser les essais ensemencés, le milieu peut initialement contenir des germes de zéolithes (Nuclei_Z_P2, l. 13).

Les essais étant menés à pH régulé, il est nécessaire de tenir compte du flux de sodium apporté au cours du temps. Les conditions aux limites boundary gauche (l. 16–21) et boundary droite (l. 23–25) assurent un apport de sodium tamponNa supposé égal au flux moyen des régulations (darcy-velocity, l. 38).

```

1  domain = 0,0 1,0 1,1 0,1 m
   zone Glass {
       geometry = rectangle 0.5,0.5 1,1 m, nodes = 1,2
       chemistry = glass
5  }

   unit glass {
       temp = 90 C
       tot Na[+] = 0.200 mol/l
10      fix pH
       pH = 11.2
       mineral ISG = 55.6 g/l, surface = 0.0319 m2/g
       mineral Nuclei_Z_P2 = 0 mol/l, surface = 20000 m2/mol
   }
15  boundary gauche {
       coordinates = 0,0 0,1 m
       transport-condition = flux using purewater
       modify at 20 d, transport-condition = flux using tamponNa
20      modify at 63 d, transport-condition = flux using purewater
   }

   boundary droite {
       coordinates = 1,0 1,1 m
25  }

   unit purewater {
       mineral ISG = 0 g/l, surface = 0.0319 m2/g
       mineral Nuclei_Z_P2 = 0 mol/l, surface = 20000 m2/mol

```

```

30  }

    unit tamponNa {
        tot Na[+] = 5 mol/l
        mineral ISG = 0 g/l,          surface = 0.072 m2/g
35    mineral Nuclei_Z_P2 = 0 mol/l, surface = 20000 m2/mol
    }

    darcy-velocity = 0.0016,0 m/d

```

5.1.4.2. Prise en compte des phases solides : verre, gel, minéraux

Les phases secondaires susceptibles de précipiter sont appelées à partir de la base de données Thermochimie (l. 40) ; sont considérées des phases siliceuses, alumineuses et calciques (l. 49–50). Les minéraux non répertoriés dans la base de données, comme le verre ISG, la zéolithe Na-P2 et les pôles du gel sont ajoutés au fichier avec leur composition et leur produit de solubilité en fonction de la température (l. 53–93). Le produit de solubilité de la zéolithe Na-P2 (l. 69) est celui déterminé en section 5.1.3. Sa masse volumique n’ayant pas été mesurée dans cette étude, elle est supposée égale à celle de l’analcime dans la base de données : $2265,27 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (l. 70, cette donnée est sans effet sur les calculs).

```

    database = ../tdb/thermochimiev9.tdb
40    redox    = enabled

    exclude colloids, minerals

    include ISG
45    include IRP, SiAlNa, SiAlCa, SiZr0.1Na0.2, SiZrNa, SiZrCa

    include SiO2(am), Calcite, CSH0.8, CSH1.2, CSH1.6, Zeolite_P2,
    Nuclei_Z_P2
50    define mineral ISG {
        composition = 0.18 H4(SiO4), 0.0229 Al[3+], 0.0171 Ca[2+],
        0.0756 Na[+], 0.0959 B(OH)4[-], 0.0051 Zr[4+], -0.103 H[+],
        -0.50003 H2O
55    logK = -100
        vol.weight  = 2500 kg/m3
    }

    define minerals Nuclei_Z_P2 {
60    composition = -4 H[+], 1 Al[3+], 1 Na[+], 2 H4(SiO4)
        logK = -4(90)
        vol.weight  = 2265.27 kg/m3
    }

65    define mineral Zeolite_P2 {
        composition = -4 H[+], 1 Al[3+], 1 Na[+], 2 H4(SiO4)
        logK = -4(90)
        vol.weight  = 2265.27 kg/m3
    }
70    define mineral IRP {
        composition = 1 H4(SiO4), 0.3 Al[3+], 0.15 Ca[2+], -1.2 H[+],
        -1.4 H2O
        logK = 0.25(90)
    }

```

```

75  }

    define mineral SiAlCa {
        composition = 1 H4(SiO4), 3 Al[3+], 1.5 Ca[2+], -12 H[+], 4 H2O
        logK = -31(90)
80  }

    define mineral SiZrNa {
        composition = 1 H4(SiO4), 1 Zr[4+], 2 Na[+], -6 H[+], 1 H2O
        logK = -9(90)
85  }

    define mineral SiZr0.1Na0.2 {
        composition = 1 H4(SiO4), 0.1 Zr[4+], 0.2 Na[+], -0.6 H[+],
        -1.7 H2O
90  }
        logK = 2.2(90)
    }

```

5.1.4.3. Cinétiques

Les aspects cinétiques du modèle concernent à la fois les zéolithes, qui nucléent et croissent, et le verre qui s'altère par interdiffusion et hydrolyse.

Cinétique de croissance des zéolithes : cas des essais ensemencés. Les cinétiques de précipitation et dissolution des zéolithes s'écrivent selon les équations (5.10) et (5.11) qui impliquent la vitesse surfacique de croissance γ_c (rate, l. 95 et 103) et la fonction y-term $= (1 - (Q_{\text{zeolite_P2}}/K_{\text{zeolite_P2}})^{\text{power1}})^{\text{power2}}$.

$$v_{\text{zeolite_P2}}^{\text{précipitation}} = \gamma_c \cdot [\text{H}^+]^0 \cdot \left(\left(\frac{Q_{\text{zeolite_P2}}}{K_{\text{zeolite_P2}}} \right)^1 - 1 \right)^{\text{power2}} \quad (5.10)$$

$$v_{\text{zeolite_P2}}^{\text{dissolution}} = -\gamma_c \cdot [\text{H}^+]^0 \cdot \left(1 - \left(\frac{Q_{\text{zeolite_P2}}}{K_{\text{zeolite_P2}}} \right)^1 \right)^{\text{power2}} \quad (5.11)$$

Un test de sensibilité à la sursaturation est mené en variant la valeur du coefficient de Temkin (Lichtner, 1996) pour examiner l'effet d'une « forte » sursaturation ($\text{power2} = 1$) et une absence de sursaturation ($\text{power2} = 10^{-20}$). Dans le premier cas, la vitesse de précipitation est d'autant plus rapide que le rapport $Q_{\text{zeolite_P2}}/K_{\text{zeolite_P2}}$ est petit, alors que dans le second la vitesse est quasi-constante dès lors que la solution est sursaturée vis-à-vis de la zéolithe P2. La vitesse surfacique de croissance γ_c est déterminée à chaque pH par dichotomie et comparaison aux données expérimentales. La surface de précipitation est égale à la surface initiale des germes : $0,25 [\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}] \times 0,52 [\text{g} \cdot \text{L}^{-1}] = 0,13 [\text{m}^2 \cdot \text{L}^{-1}]$ (l. 93).

```

    extend mineral Zeolite_P2 {
      surface = 0.13 m2/l
      kinetics {
95         rate = 1e-9 mol/m2/s
          y-term {
              species = Zeolite_P2
              power1 = 1
              power2 = 1
100         }
      }
      kinetics {
          rate = -1e-9 mol/m2/s
          y-term {
105         species = Zeolite_P2
              power1 = 1
              power2 = 1
          }
110     }
    }

```

Cinétique de nucléation-croissance des zéolithes : cas des essais nonensemencés.

Conformément à l'équation (5.2), les nuclei de zéolithe Na-P2 précipitent à vitesse constante à la surface du verre selon l'équation (5.12) qui fait intervenir la vitesse surfacique de nucléation γ_n (l. 114–122). Cette précipitation n'a lieu que si la solution est sursaturée vis-à-vis de la zéolithe Na-P2.

$$v_{\text{Nuclei_Z_P2}}^{\text{précipitation}} = \gamma_n \cdot [\text{H}^+]^0 \cdot \left(\left(\frac{Q_{\text{Zeolite_P2}}}{K_{\text{Zeolite_P2}}} \right)^1 - 1 \right)^{\text{power2}} \quad (5.12)$$

Un test de sensibilité de la nucléation à la sursaturation — similaire à celui mené pour la croissance — est réalisé (c.-à-d. $\text{power2} = 1$ ou $\text{power2} = 10^{-20}$). Les résultats obtenus seront discutés aux sections 5.2 et 5.3.

```

    extend mineral Nuclei_Z_P2 {
      area = ISG
      kinetics {
115         rate = 1e-12 mol/m2/s
          y-term {
              species = Zeolite_P2
              power1 = 1
              power2 = 1
120         }
      }
    }

```

Cinétique de dissolution du verre. La loi cinétique de dissolution du verre s'écrit en trois blocs : vitesse d'interdiffusion, vitesse de « rétrodiffusion » et vitesse d'hydrolyse.

(i) La vitesse d'interdiffusion (l. 124–137), formalisée par l'équation (5.13), est appliquée au verre ISG et traduite par le produit rate (l. 127) $\times$ half-saturation (l. 130), proportionnel au coefficient de diffusion et dont la dépendance en pH est contenue dans la

fonction $y\text{-term}$ ³⁷. Le coefficient de diffusion est supposé égal à celui déterminé par Chave *et al.* (2007) pour le verre SON68.

$$v_{\text{ISG}}^{\text{interdiffusion}} = \text{rate} \cdot \underbrace{\left(\frac{\text{half-saturation}}{\text{half-saturation} + [\text{IRP}]} \right)}_{\text{inhibit}} \cdot [\text{HO}^-]^{-0,649} \quad (5.13)$$

(ii) La vitesse d'interdiffusion s'applique indifféremment à l'ensemble des éléments du verre ISG, y compris à ceux qui ne sont pas concernés par la diffusion. Une vitesse de « rétrodiffusion » (l. 140–151) — imposant un flux de silicium égal à celui de l'interdiffusion — est donc appliquée aux éléments constitutifs de l'IRP. Cet artifice est imposé par le code HYTEC qui ne permet l'écriture de transformations entre solides que *via* la solution.

(iii) la vitesse d'hydrolyse (l. 152–160) de l'IRP est décrite par l'équation (5.14) qui implique la vitesse initiale de dissolution (rate , l. 154), la surface S du verre (l. 153) et les fonctions $y\text{-term} = 1 - Q_{\text{IRP}}/K_{\text{IRP}}$ et $w\text{-term} = a^{\text{power}}$ avec a l'activité d'une espèce.

$$v_{\text{IRP}}^{\text{hydrolyse}} = v_0 \cdot S \cdot [\text{H}^+]^{-0,4} \cdot \left(1 - \left(\frac{Q_{\text{IRP}}}{K_{\text{IRP}}} \right)^1 \right)^1 \quad \text{où} \quad Q_{\text{IRP}} = [\text{H}_4\text{SiO}_4] \cdot [\text{Al}^{3+}]^{0,3} \cdot [\text{Ca}^{2+}]^{0,15} \quad (5.14)$$

```

125   extend mineral ISG {
      kinetics {
        area = ISG
        rate = -1.05e-4 mol/m2/s
        inhibit {
          species = IRP
130         half-saturation = 2.91e-11 molal
        }
        w-term {
          species = OH[-]
          power = -0.649
135       }
      }
    }

140   extend mineral IRP {
      kinetics {
        area = ISG
        rate = 1.70e-5 mol/m2/s
        inhibit {
          species = IRP
145         half-saturation = 2.91e-11 molal
        }
        w-term {
          species = OH[-]

```

³⁷ Notons que dans le modèle GRAAL, la fonction *inhibit* est utilisée pour rendre compte de la vitesse d'interdiffusion. Le formalisme de cette fonction, présenté par l'équation (5.13), implique que la vitesse d'interdiffusion n'est proportionnelle au coefficient de diffusion que si $\text{half-saturation} \ll [\text{IRP}]$, ce qui en pratique est toujours vérifié.

```

150         power = -0.649
    }
  }
  kinetics {
    area = ISG
    rate = -1.05e-5 mol/m2/s
155    y-term, species = IRP
    w-term {
      species = H[+]
      power = -0.4
    }
160  }
}

```

Rôle de la diffusion, simplifications possibles. Le coefficient de diffusion utilisé dans les calculs proposés ici est dérivé des études menées sur le verre SON68 par Chave *et al.* (2007). Or, qu'il soit, ou non, pris en compte n'implique pas de différence majeure sur les résultats des calculs — notamment sur le relâchement du bore. Il est donc possible de négliger la diffusion : la cinétique de dissolution du verre se résume alors aux lignes 162 à 173. L'avantage de cette simplification réside dans l'importante réduction des temps des calculs. Dans ce cas, le ralentissement de la vitesse durant la phase plateau s'explique par un effet d'affinité, c.-à-d. un équilibre thermodynamique entre l'IRP et la solution. La loi d'hydrolyse donnée par l'équation (5.14) s'applique à l'ISG avec un flux de silicium (*rate*, l. 165) identique à celui qui était appliqué à l'IRP.

```

    extend mineral ISG {
      kinetics {
        area = ISG
165        rate = -6.67e-10 mol/m2/s
        y-term, species = IRP
        w-term {
          species = H[+]
          power = -0.4
170        }
      }
    }
}

```

Toutefois, le phénomène d'interdiffusion pourrait devenir dimensionnant pour un verre riche en alcalins altéré en eau initialement pure ; la diffusion contrôlant alors l'alcalinité du milieu et le déclenchement de la reprise d'altération. Il est néanmoins prudent de remarquer qu'il n'a jamais été démontré que les travaux de Chave *et al.* (2007) sont extrapolables au-delà de pH = 10, ce qui devrait faire l'objet d'études ultérieures.

5.2. Résultats

Les modélisations des essais ensemencés et non ensemencés présentés aux chapitres 3 et 4 et menés à 90 °C sur la gamme pH ∈ [10,1 ; 11,3] sont réalisées conformément aux hypothèses et formalismes détaillés à la section précédente. Les comparaisons entre les concentrations

mesurées en solution et celles modélisées sont présentées en figure 5.8 à figure 5.17 pour les essais ensemencés et en figure 5.18 à figure 5.27 pour les essais non ensemencés, par ordre de pH croissant. Les figures portant un numéro pair sont construites sur l'hypothèse d'une forte sursaturation vis-à-vis de la zéolithe Na-P2, (`power2` = 1, l. 99 et 107) et celles portant un numéro impair sur l'hypothèse d'une absence de sursaturation (`power2` = 10^{-20}). Dans ce second cas, la vitesse de précipitation des zéolithes est, par construction, maintenue à une valeur élevée tout au long de l'expérience. Or, avec la diminution de la quantité de verre sain, maintenir une telle vitesse nécessite la réduction du pas de temps : le calcul devient alors infiniment lent, expliquant que certaines courbes modélisées ne puissent pas être comparées aux données expérimentales sur la totalité de la durée de l'essai.

Le formalisme de prise en compte des reprises d'altération proposé dans cette étude est simple et comporte un nombre de degrés de liberté suffisant pour que le modèle reproduise convenablement les données expérimentales. Les fréquences de nucléation $f_n = \gamma_n \times \sigma_n$ et les vitesses surfaciques de croissance γ_c peuvent donc être déduites avec un bon niveau de confiance (tableau 5.3). Les lois cinétiques proposées en section 5.1.1 sont donc adaptées à la description de l'altération du verre au cours de la reprise d'altération. Par ailleurs, même si un autre choix de pôles avait également permis la description des activités en solution, les paramètres γ_n et f_n n'auraient vraisemblablement été que peu modifiés.

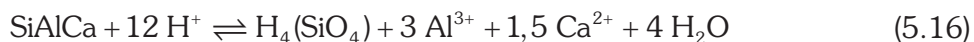
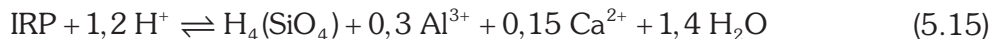
pH	f_n (s ⁻¹)		γ_c (mol · m ⁻² · s ⁻¹)	
	<code>power2</code> = 1	<code>power2</code> = 10^{-20}	<code>power2</code> = 1	<code>power2</code> = 10^{-20}
10,1	$1 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-9}$
10,4	$2,6 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-9}$
10,7	$3 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-8}$
11,0	$2 \cdot 10^{-10}$	$2,6 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-7}$
11,3	$4 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-7}$

Tableau 5.3 — Fréquences de nucléation f_n et vitesses surfaciques de croissance γ_c utilisées pour paramétrer le modèle. Deux cas sont distingués avec la prise en compte (`power2` = 1) ou l'absence de prise en compte de l'écart à l'équilibre (`power2` = 10^{-20}).

Les activités en solution en bore, silicium, aluminium et sodium sont globalement bien reproduites par le modèle. Les constats suivants quant aux corrélations entre concentrations élémentaires peuvent être faits :

(i) Corrélation Al-Si. L'activité en aluminium en solution est contrôlée par les pôles IRP (équation (5.15)) et SiAlCa (équation (5.16)) pendant la phase plateau. Au cours de la reprise d'altération, la diminution de la concentration en aluminium est permise par la dissolution du pôle SiAlCa ; l'activité en aluminium est alors contrôlée par les zéolithes (figure 5.7). Cette baisse de l'activité en aluminium tend à être compensée par l'augmentation de l'activité en silicium pour tendre vers la saturation vis-à-vis de l'IRP, qui est néanmoins déstabilisée au profit de la croissance des zéolithes et C-S-H (équation (5.17)). Le silicium est mobilisé dans ces

phases secondaires et l'excès de cet élément précipite dans le gel, qui s'appauvrit en zirconium et sodium relativement au silicium (transition $\text{SiZrNa} \rightarrow \text{SiZr}_{0,1}\text{Na}_{0,2}$).



(ii) Corrélation B-Al. La précipitation des zéolithes permet de rendre compte de l'instant auquel la concentration en aluminium diminue (transition entre phase plateau et reprise d'altération) et se fait moteur de l'altération du verre. La corrélation bore-aluminium correspond à celle observée expérimentalement.

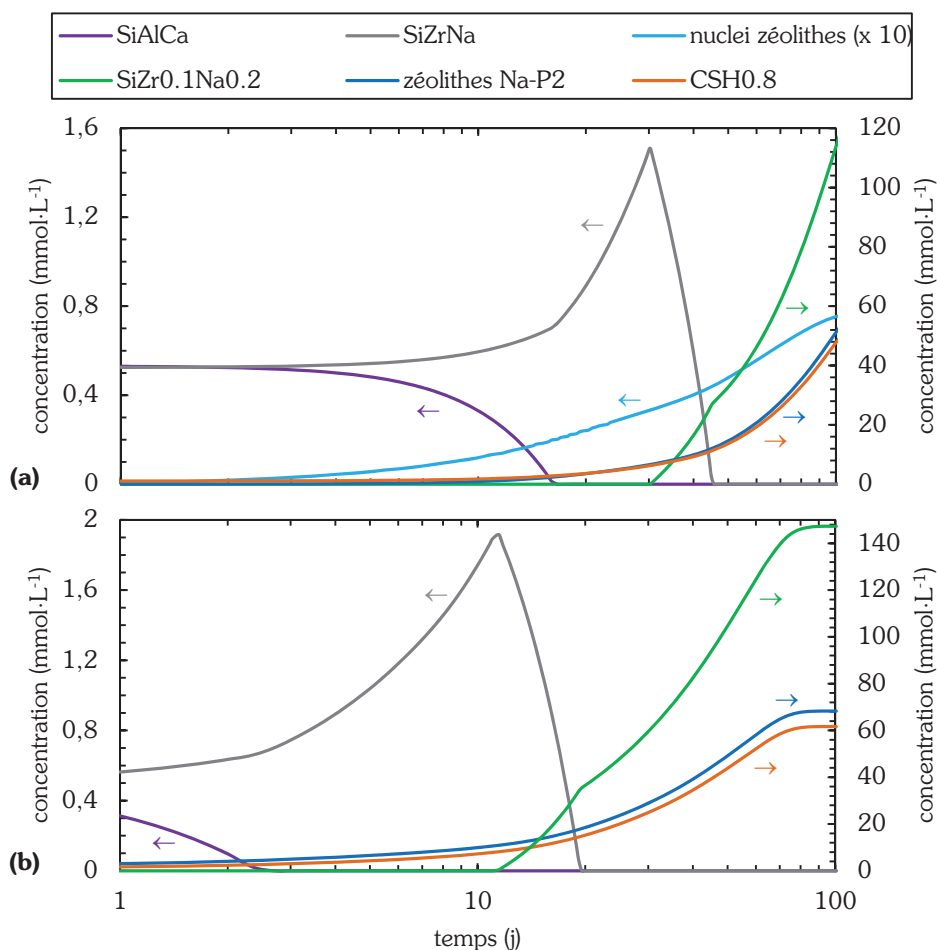


Figure 5.7 — Evolution des concentrations en pôles du gel et phases secondaires au cours du temps lors de la modélisation des essais **(a)** RA-1770-10,7 (non ensemencé) et **(b)** E-1770-10,7 (ensemencé). Les flèches indiquent à quel axe des abscisses se reporter.

(iii) Corrélation B-Si. La quantité de bore relâchée au cours de la phase plateau des essais non ensemencés est cohérente avec la quantité de silicium dissous nécessaire à atteindre la

solubilité de l'IRP : cette bonne corrélation bore–silicium confirme que la diffusion réactive est négligeable dans les conditions d'étude.

Remarquons également que pour les essais aboutissant à l'altération complète du verre (essais à $\text{pH} \geq 10,7$), les concentrations en bore sont bien reproduites par le modèle. Ce résultat confirme que le bore reste traceur de l'altération à fort progrès de réaction et en environnement alcalin.

(iv) Corrélation B–Na. La description du flux de sodium dû aux régulations de pH est satisfaisante. Toutefois, le poids des incertitudes induites par les ajouts d'hydroxyde de sodium ne permet pas de qualifier la rétention du sodium dans les phases secondaires et le gel appauvri.

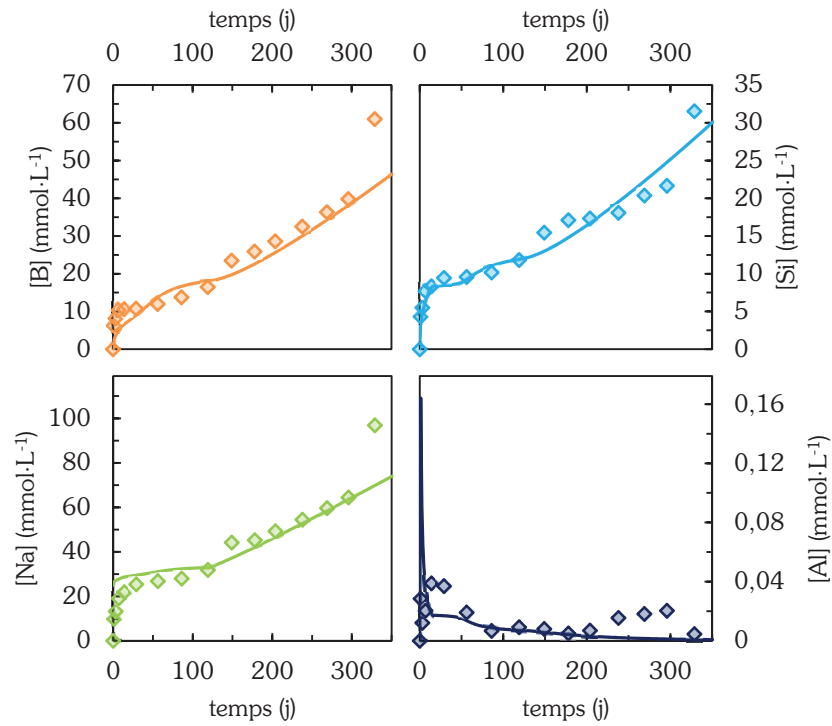


Figure 5.8 — Comparaison des valeurs expérimentales (points) à la simulation (traits pleins) pour l'essai E-1770-10,1 (pH = 10,1, 90 °C). Cas $\text{power } 2 = 1$.

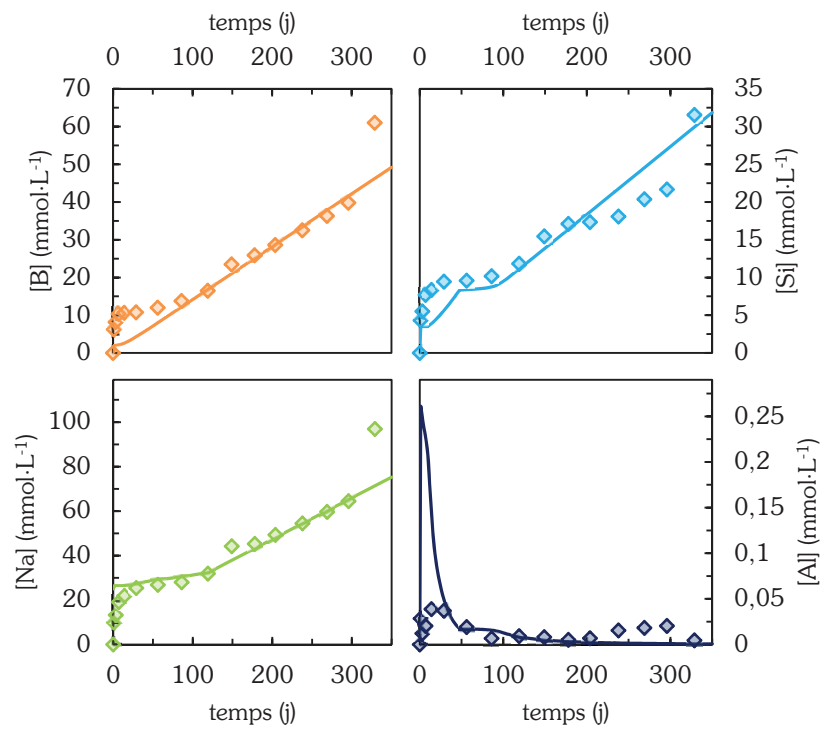


Figure 5.9 — Comparaison des valeurs expérimentales (points) à la simulation (traits pleins) pour l'essai E-1770-10,1 (pH = 10,1, 90 °C). Cas $\text{power } 2 = 10^{-20}$.

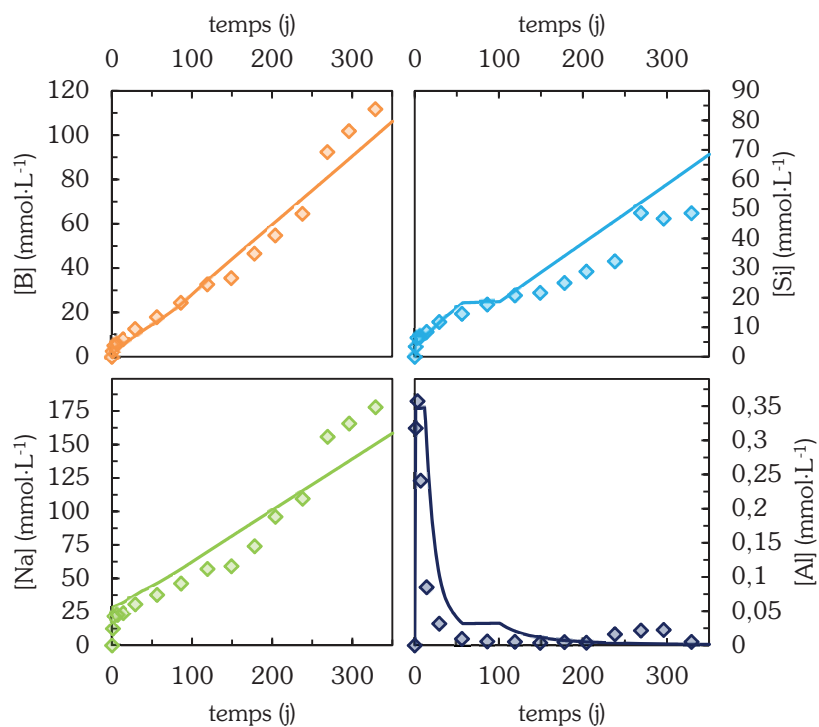


Figure 5.10 — Comparaison des valeurs expérimentales (points) à la simulation (traits pleins) pour l'essai E-1770-10,4 (pH = 10,4, 90 °C). Cas $\text{power } 2 = 1$.

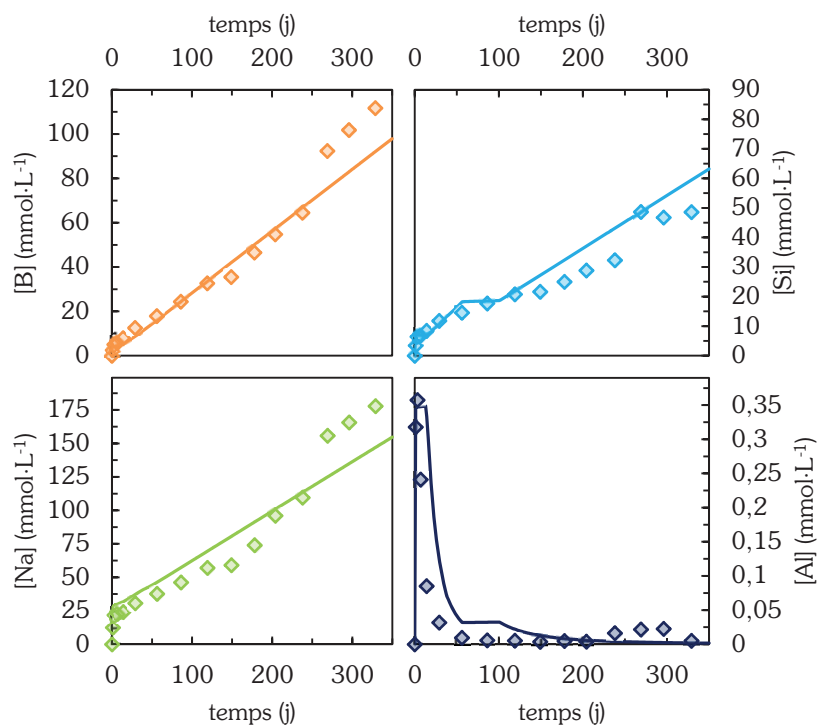


Figure 5.11 — Comparaison des valeurs expérimentales (points) à la simulation (traits pleins) pour l'essai E-1770-10,4 (pH = 10,4, 90 °C). Cas $\text{power } 2 = 10^{-20}$.

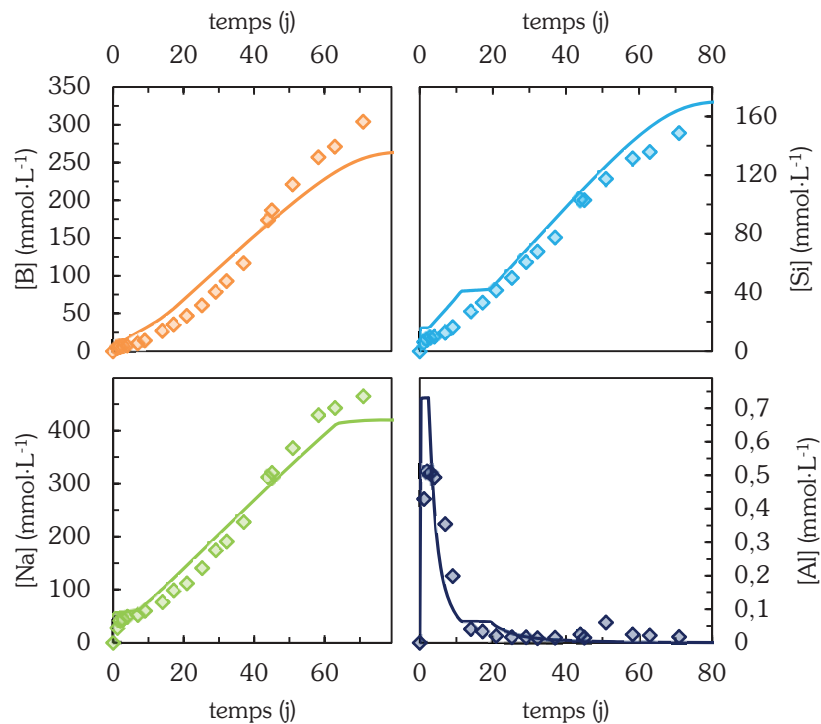


Figure 5.12 — Comparaison des valeurs expérimentales (points) à la simulation (traits pleins) pour l'essai E-1770-10,7 (pH = 10,7, 90 °C). Cas $\text{power } 2 = 1$.

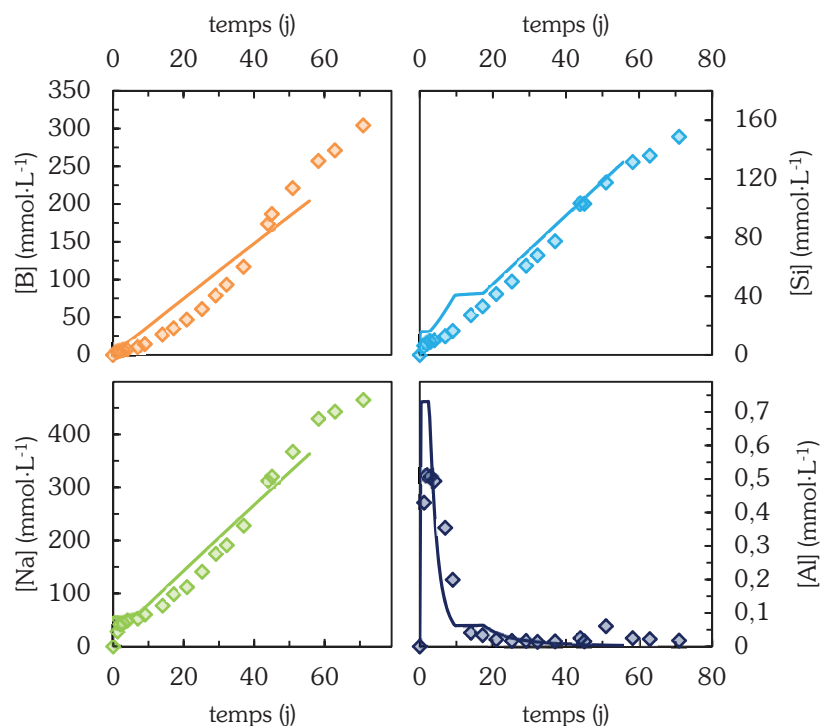


Figure 5.13 — Comparaison des valeurs expérimentales (points) à la simulation (traits pleins) pour l'essai E-1770-10,7 (pH = 10,7, 90 °C). Cas $\text{power } 2 = 10^{-20}$.

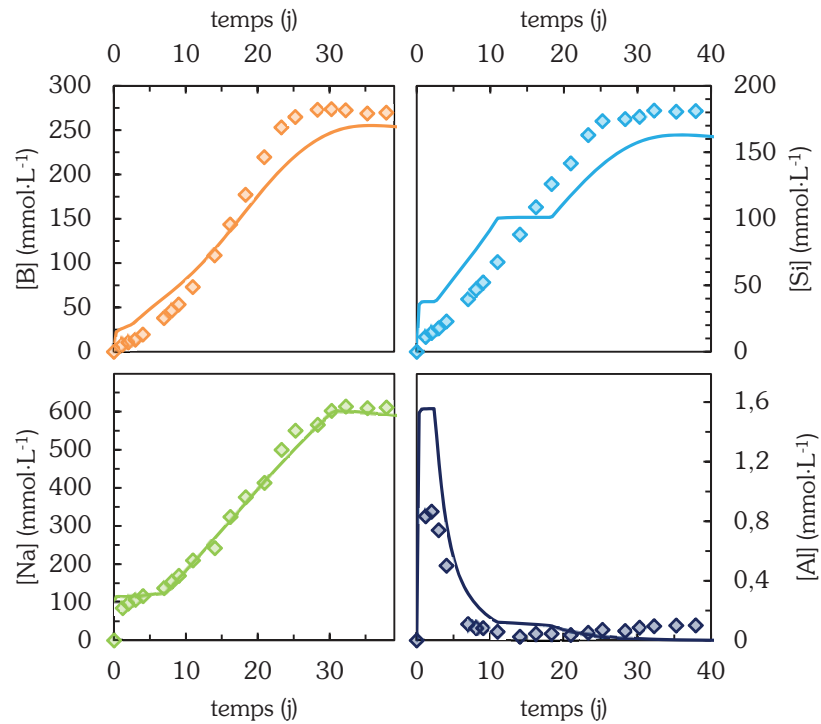


Figure 5.14 — Comparaison des valeurs expérimentales (points) à la simulation (traits pleins) pour l'essai E-1770-11,0 (pH = 11, 90 °C). $\text{Cas power } 2 = 1$.

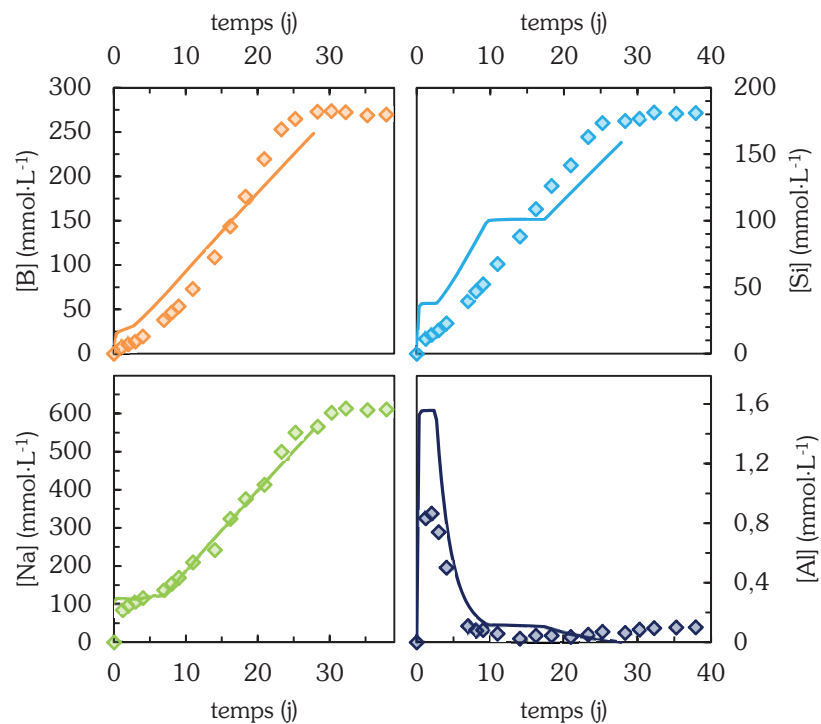


Figure 5.15 — Comparaison des valeurs expérimentales (points) à la simulation (traits pleins) pour l'essai E-1770-11,0 (pH = 11, 90 °C). $\text{Cas power } 2 = 10^{-20}$.

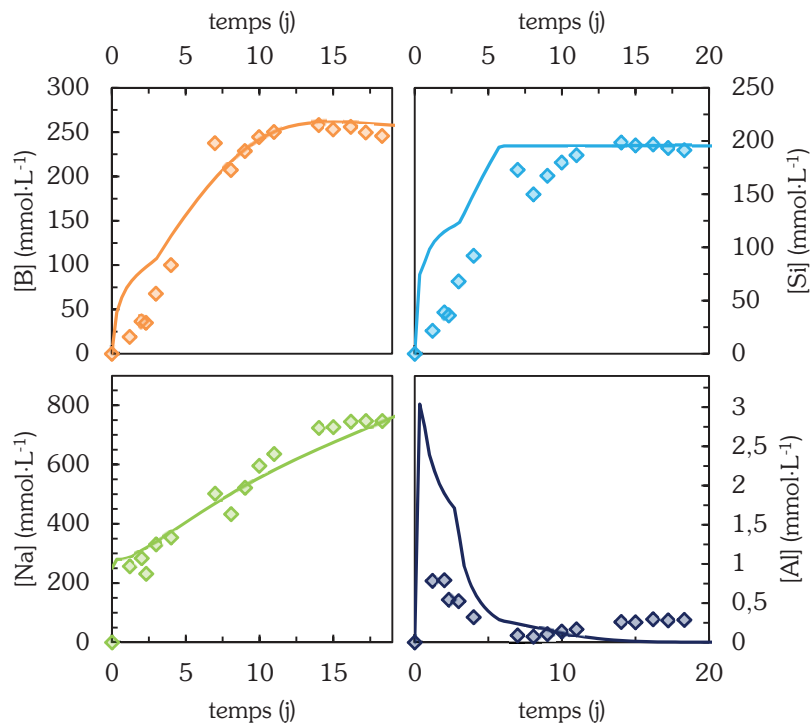


Figure 5.16 — Comparaison des valeurs expérimentales (points) à la simulation (traits pleins) pour l'essai E-1770-11,3 (pH = 11,3, 90 °C). Cas $\text{power } 2 = 1$.

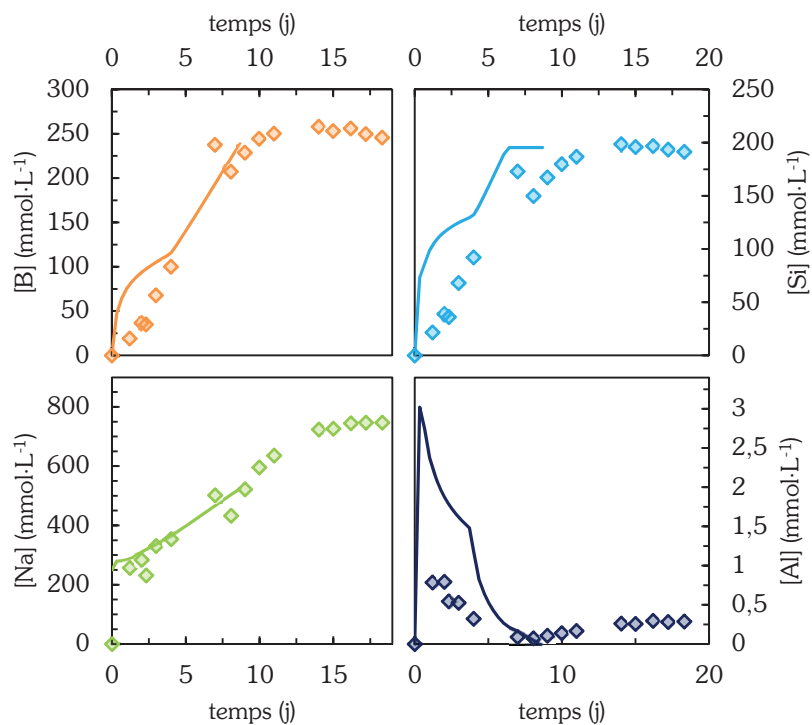


Figure 5.17 — Comparaison des valeurs expérimentales (points) à la simulation (traits pleins) pour l'essai E-1770-11,3 (pH = 11,3, 90 °C). Cas $\text{power } 2 = 10^{-20}$.

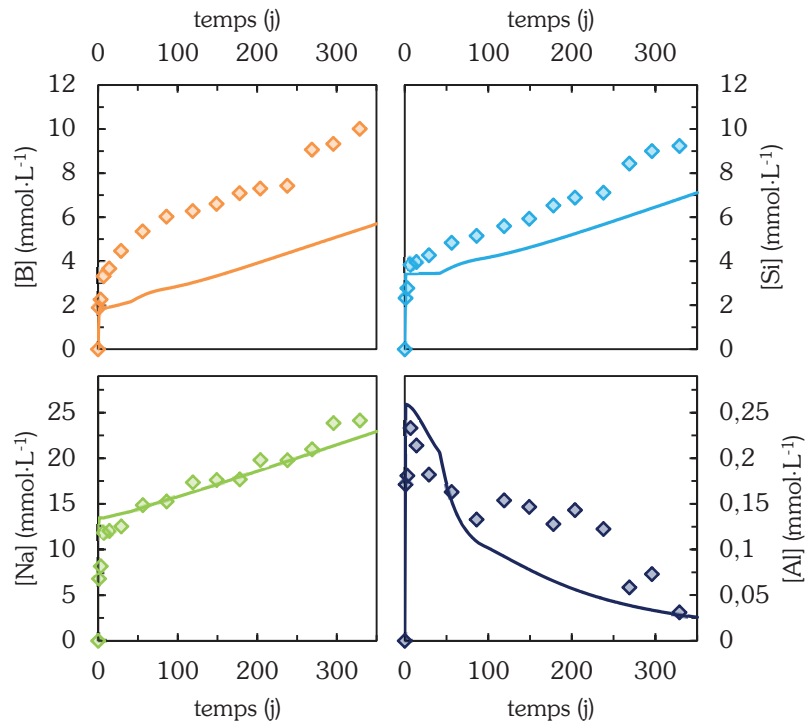


Figure 5.18 — Comparaison des valeurs expérimentales (points) à la simulation (traits pleins) pour l'essai RA-1770-10,1 (pH = 10,1, 90 °C). Cas $\text{power } 2 = 1$.

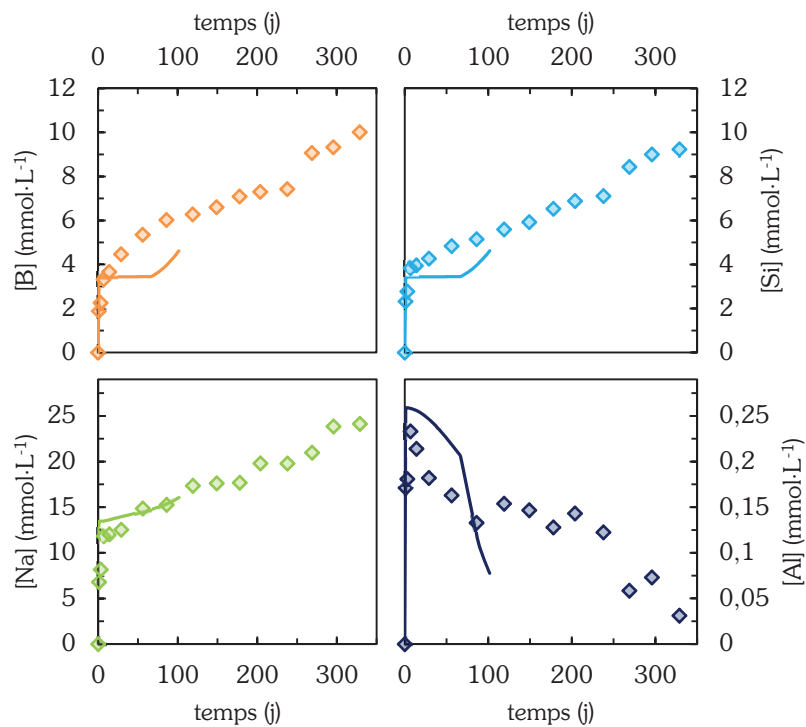


Figure 5.19 — Comparaison des valeurs expérimentales (points) à la simulation (traits pleins) pour l'essai RA-1770-10,1 (pH = 10,1, 90 °C). Cas $\text{power } 2 = 10^{-20}$.

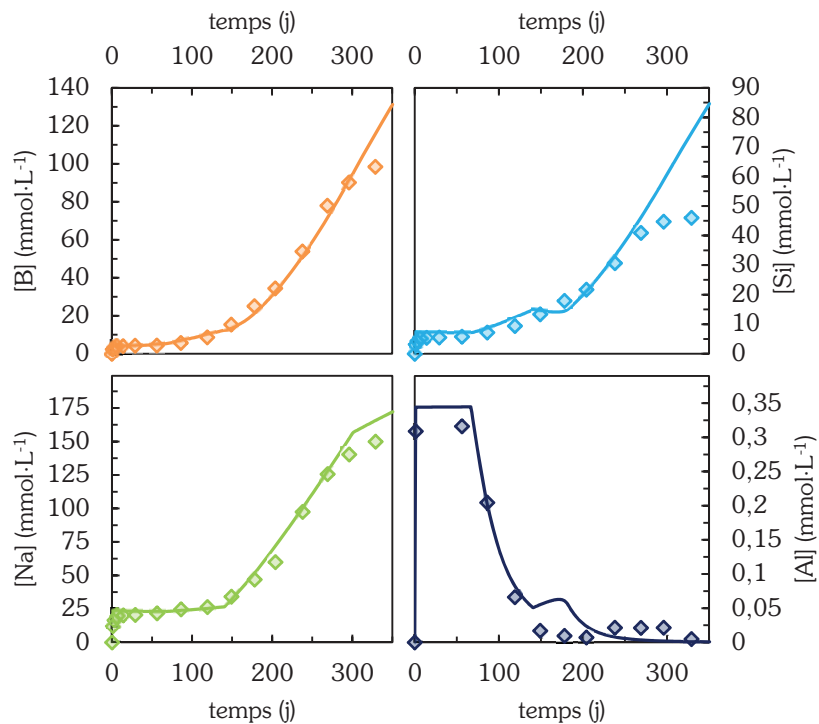


Figure 5.20 — Comparaison des valeurs expérimentales (points) à la simulation (traits pleins) pour l'essai RA-1770-10,4 (pH = 10,4, 90 °C). Cas power 2 = 1.

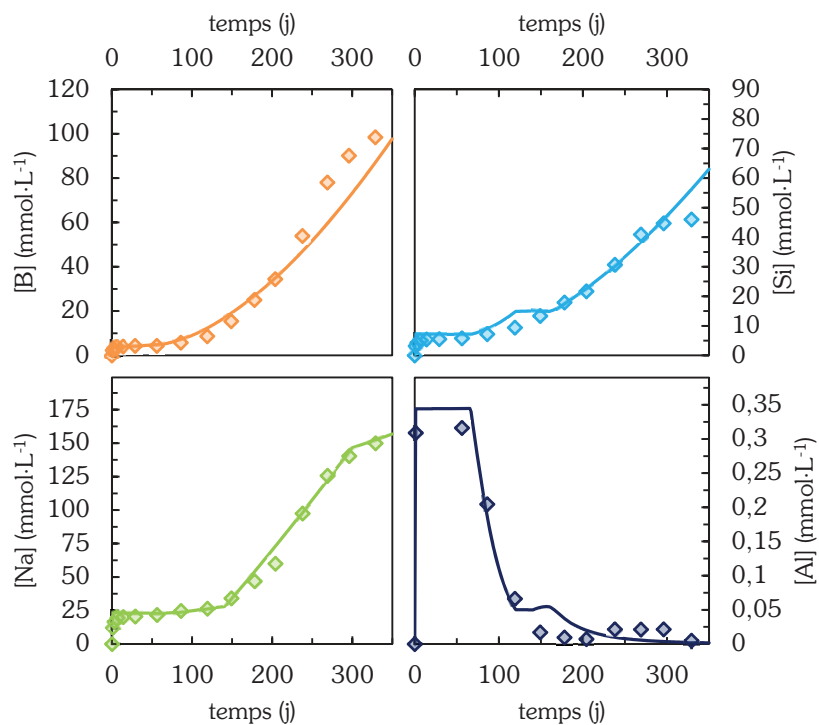


Figure 5.21 — Comparaison des valeurs expérimentales (points) à la simulation (traits pleins) pour l'essai RA-1770-10,4 (pH = 10,4, 90 °C). Cas power 2 = 10⁻²⁰.

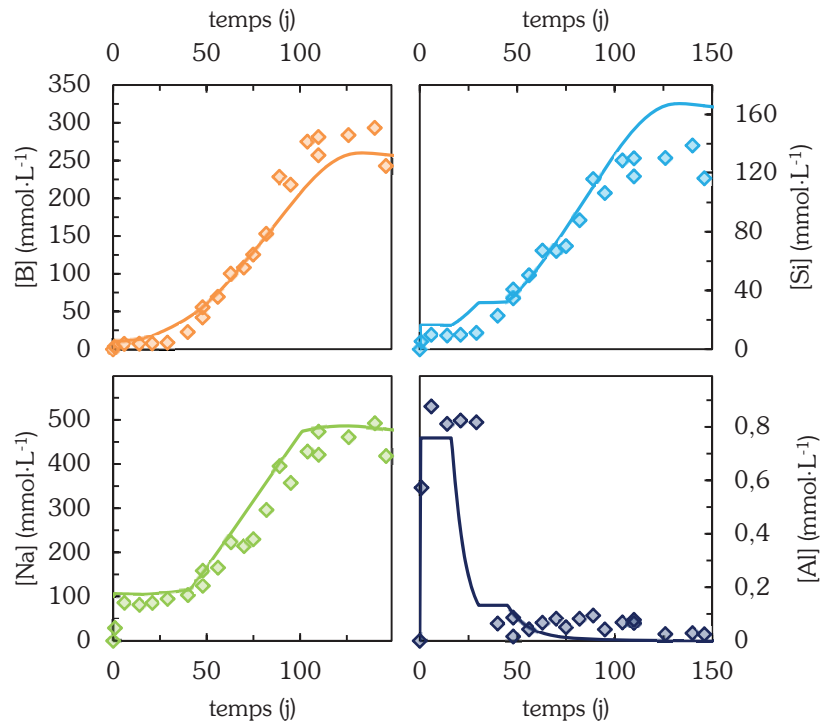


Figure 5.22 — Comparaison des valeurs expérimentales (points) à la simulation (traits pleins) pour l'essai RA-1770-10,7 (pH = 10,7, 90 °C). Cas $\text{power } 2 = 1$.

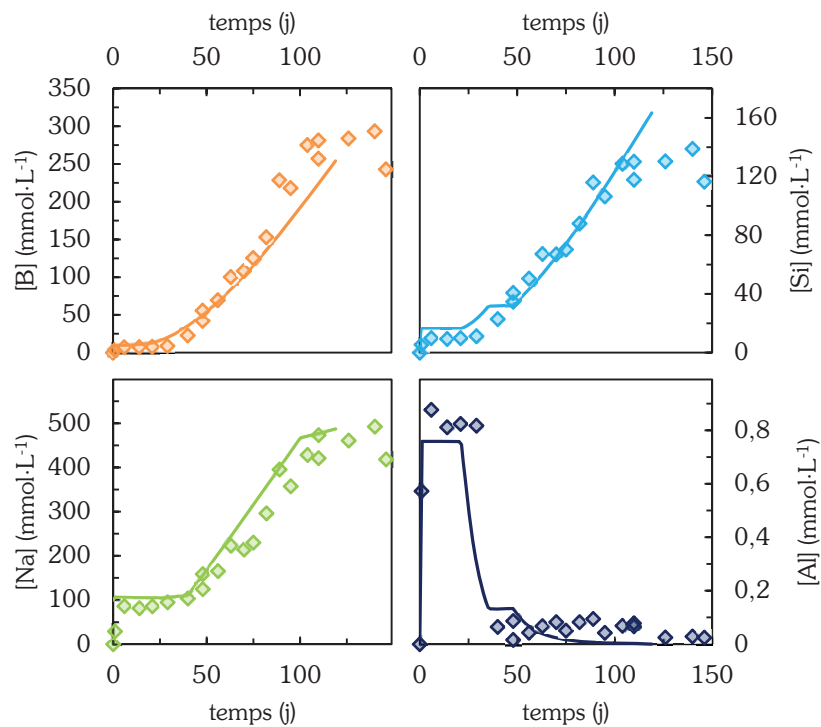


Figure 5.23 — Comparaison des valeurs expérimentales (points) à la simulation (traits pleins) pour l'essai RA-1770-10,7 (pH = 10,7, 90 °C). Cas $\text{power } 2 = 10^{-20}$.

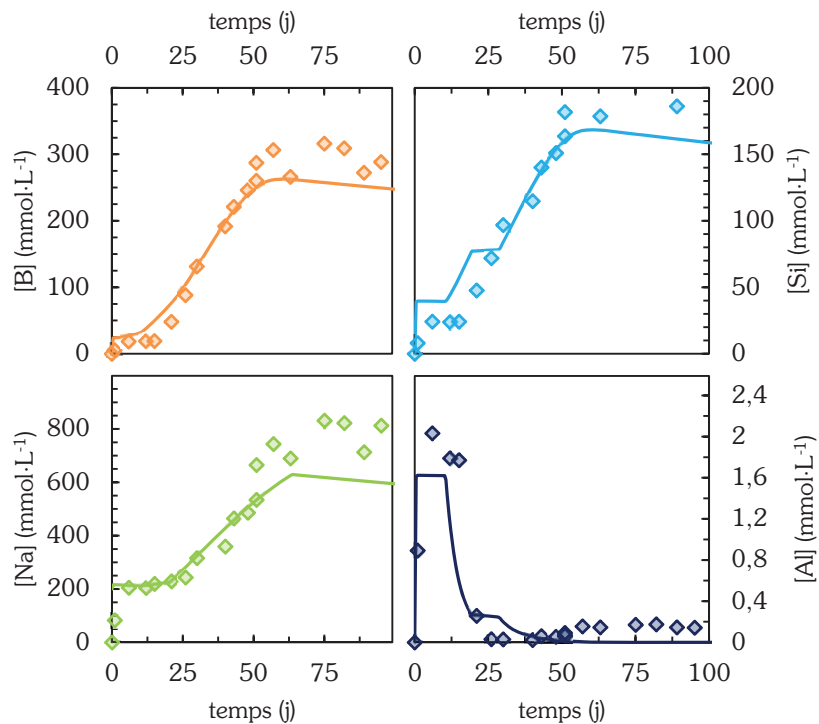


Figure 5.24 — Comparaison des valeurs expérimentales (points) à la simulation (traits pleins) pour l'essai RA-1770-11,0 (pH = 11, 90 °C). Cas $\text{power } 2 = 1$.

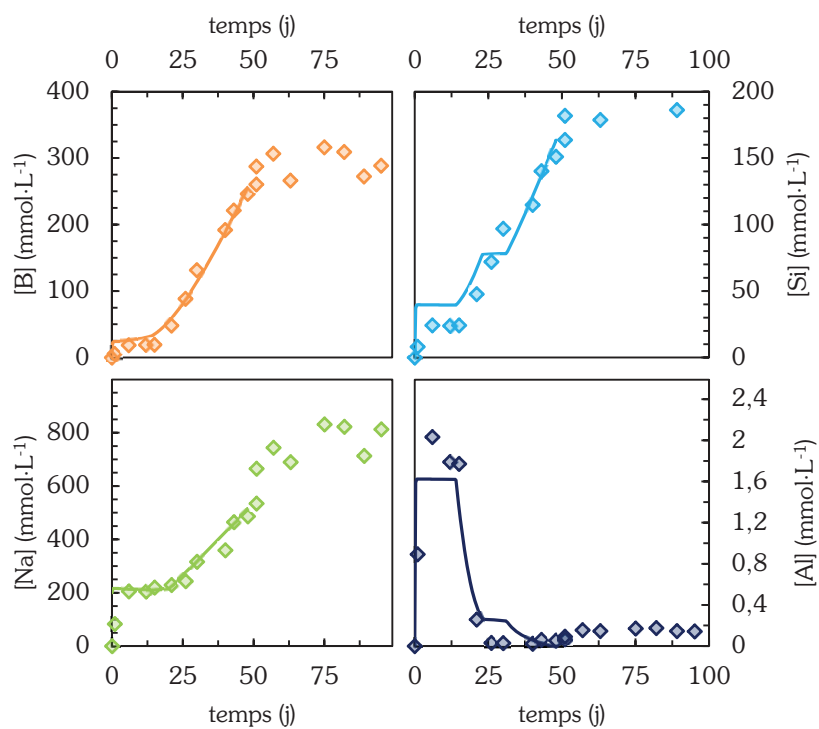


Figure 5.25 — Comparaison des valeurs expérimentales (points) à la simulation (traits pleins) pour l'essai RA-1770-11,0 (pH = 11, 90 °C). Cas $\text{power } 2 = 10^{-20}$.

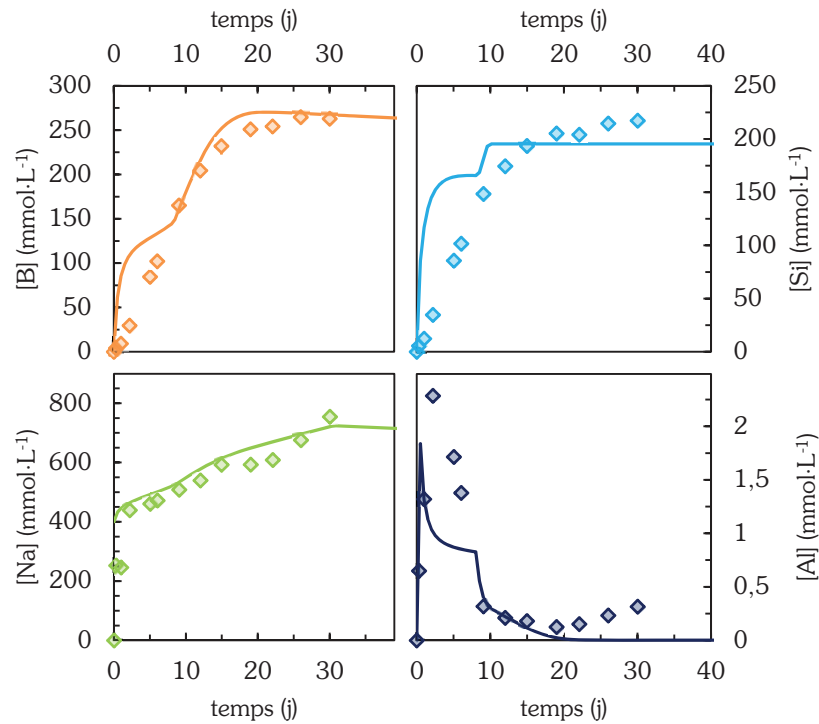


Figure 5.26 — Comparaison des valeurs expérimentales (points) à la simulation (traits pleins) pour l'essai RA-1770-11,3 (pH = 11,3, 90 °C). $\text{Cas power } 2 = 1$.

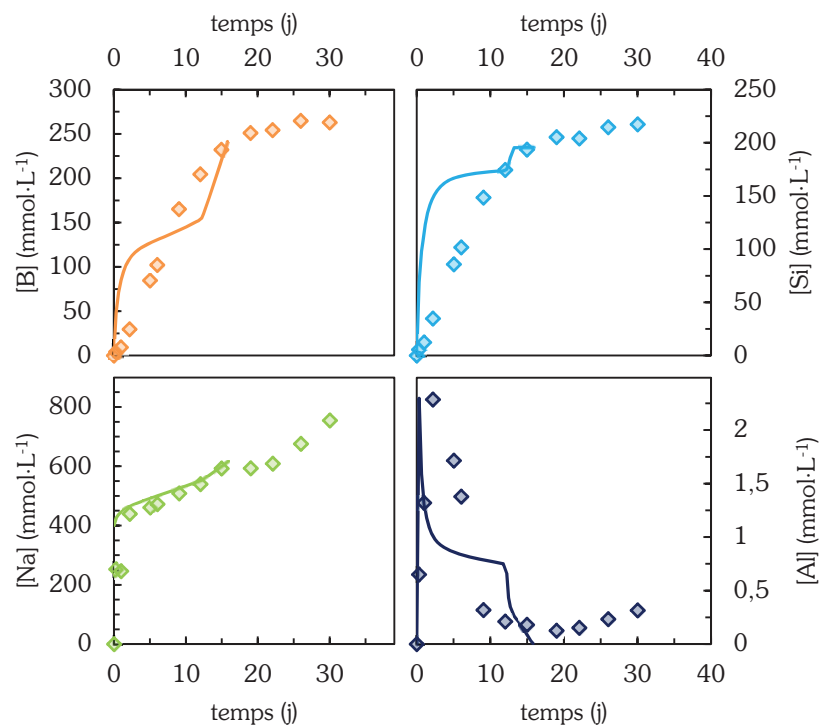


Figure 5.27 — Comparaison des valeurs expérimentales (points) à la simulation (traits pleins) pour l'essai RA-1770-11,3 (pH = 11,3, 90 °C). $\text{Cas power } 2 = 10^{-20}$.

5.3. Discussion

5.3.1. Modèle de nucléation-croissance des zéolithes

5.3.1.1. Aspects cinétiques

Si la description des cinétiques de précipitation des zéolithes par des lois en t (pour les essais ensemencés) ou t^2 (pour les essais non ensemencés) donne des résultats satisfaisants, l'intégration des équations posées en section 5.1.1 dans le cas plus complexe — et plus réaliste — d'une croissance des minéraux dans plusieurs directions de l'espace montrerait que plus la dimensionnalité des objets est élevée et plus la puissance de t est grande (Vázquez *et al.*, 1997). La résolution, la plus simple, proposée dans cette étude, s'avère un cas limite d'intérêt (puissance de t la plus petite) dans la mesure où les données expérimentales acquises ne permettent pas de déterminer plus précisément le coefficient de la loi de puissance de t .

L'approche proposée permet de déterminer la vitesse surfacique de croissance γ_c des zéolithes à partir des essais ensemencés (figure 5.28.a) et la probabilité de nucléation $f_n = \gamma_n \times \sigma_n$ (figure 5.28.b) d'après l'équation (5.7). Dans ce second cas, seul le produit $f_n = \gamma_n \times \sigma_n$ a un sens, puisque la surface spécifique des nuclei n'est pas connue. Il apparaît qu'en absence d'effet de la sursaturation sur la cinétique, les vitesses de nucléation et de croissance augmentent avec le pH.

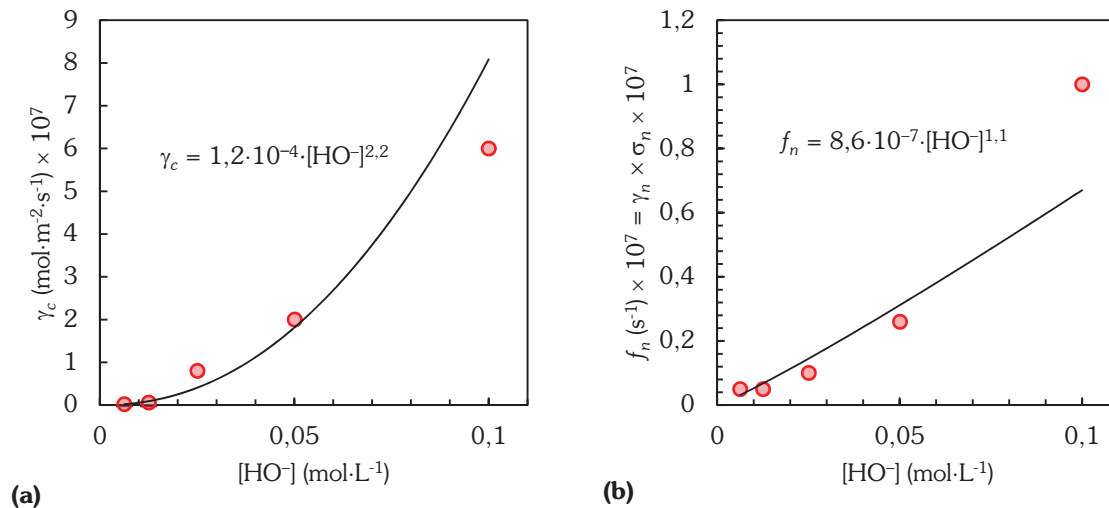


Figure 5.28 — Evolution (a) de la vitesse surfacique de nucléation γ_n et (b) de la fréquence de nucléation f_n en fonction du pH en l'absence de prise en compte de l'écart à l'équilibre ($\text{power2} = 10^{-20}$).

5.3.1.2. Aspects thermodynamiques

Il est prudent de rappeler que si des données concernant la zéolithe Na-P2 ont été acquises, cette zéolithe n'est plus celle cinétiquement favorisée en dessous de $\text{pH}_{90^\circ\text{C}} = 10,4$ dans les conditions d'étude employées. Par ailleurs, d'autres zéolithes (comme l'analcime) peuvent se former à long terme. Il est alors nécessaire d'identifier ces phases, puis d'acquérir et d'implémenter les données thermodynamiques les concernant.

5.3.2. Effet de l'écart à l'équilibre sur les vitesses de nucléation et de croissance des zéolithes

Les vitesses de nucléation et croissance ont été approchées par dichotomie pour deux valeurs différentes du coefficient de Temkin portant sur le terme d'affinité de la loi de vitesse.

(i) Lorsque la sursaturation n'est pas prise en compte dans les calculs (valeur du coefficient très petite), il n'y a pas de rétroaction de la chimie du milieu sur la vitesse de précipitation des zéolithes, qui se maintient donc à une valeur constante. Les variations de γ_c sont alors uniquement portées par l'effet du pH et pourraient être implémentées dans le code en appliquant un coefficient proche de 2 à la concentration en HO^- (figure 5.28.a).

(ii) A l'inverse, lorsque le coefficient de Temkin vaut 1 — valeur de coefficient identique à celle utilisée pour décrire la dissolution du verre — la vitesse de croissance varie peu avec le pH et ne montre aucune tendance. L'hypothèse faite sur la valeur du coefficient place alors les calculs dans un autre cas limite pour lequel le pH ne joue pas d'effet sur la précipitation des zéolithes.

Les essais menés aux chapitres 3 et 4 ne permettent pas de décorrélérer les effets du pH et de l'écart à l'équilibre : il est alors impossible de préciser la valeur du coefficient de Temkin. Pour cela, il serait envisageable de placer les germes dans des solutions aqueuses sursaturées où les activités en silicium et aluminium seraient imposées — donc indépendantes de la dissolution du verre — et contrôlées indépendamment du pH. Ces essais seraient en outre une autre manière de calculer une vitesse de croissance des germes.

5.3.3. Composition du gel

La composition globale du gel évolue au cours du temps. Cette évolution est due (i) au volume de la solution³⁸, (ii) au pH qui modifie les rapports élémentaires en solution, donc l'équilibre du gel avec la solution et (iii) à la précipitation des phases secondaires. Les modélisations

³⁸ Les rapports élémentaires en solution sont différents de ceux du verre. Par conséquent, modifier le volume de solution induit un changement de composition du gel.

proposées soulignent les limites relatives à la description du gel. En effet, le modèle dispose d'un nombre minimal de pôles dont les stœchiométries et solubilités peuvent, dans une certaine mesure, être choisies dans des intervalles bornés par les contraintes expérimentales. Si le modèle décrit convenablement les données expérimentales, la définition des pôles s'appuie sur des hypothèses (section 5.1.2), dont certaines ne sont pas vérifiées. Il est vraisemblable que plusieurs jeux de paramètres puissent reproduire les données.

5.3.3.1. Gel non passivant

Les propriétés des pôles choisis permettent de faire varier la composition du gel, cependant — par construction — ces variations ne peuvent se faire qu'au prix d'évolutions brutales des activités en solution. Des transitions plus douces — donc plus représentatives de la réalité expérimentale — nécessitent la construction d'une « solution solide discrète », c.-à-d. d'un plus grand ensemble de pôles capable de couvrir plus continûment le domaine de la figure 5.4 p. 115.

Cependant, une telle modification de la construction de GRAAL reviendrait à ajouter des degrés de liberté, ce qui n'est pas raisonnable au vu du nombre de données expérimentales acquises, trop limité pour résoudre toutes les équations qui résulteraient de ce nouveau formalisme. Cette approche imposerait des connaissances approfondies des solubilités des gels, domaine largement inexploré de la littérature.

5.3.3.2. Gel passivant ou IRP

L'IRP utilisée dans cet exercice est assez différente de celle implémentée dans le modèle GRAAL paramétré pour l'intervalle $\text{pH} \in [6; 10]$. Le pôle passivant proposé contient des rapports Al/Si et Ca/Si plus élevés que ceux du verre. Ce choix est dicté par la solubilité de l'IRP : en effet, une couche purement (ou très majoritairement) siliceuse serait trop soluble et ne pourrait se former au cours de la phase plateau. Les teneurs retenues pour l'aluminium et le calcium sont discutables, même s'il est indéniable que ces deux éléments sont de première importance au cours de la reprise, de par leur consommation lors de la précipitation des zéolithes et C-S-H. C'est par la prise en compte du rôle de l'aluminium sur la solubilité du silicium (Rajmohan *et al.*, 2010) que la modélisation des reprises d'altération est rendue possible.

Il est cependant probable qu'une IRP Si-Al-Ca, telle que définie dans cette étude, ne soit pas applicable à pH neutre. Or, le caractère prédictif du modèle GRAAL est lié à la pertinence du choix des pôles. Mieux caractériser la stœchiométrie du pôle passivant demanderait l'étude expérimentale de verres simplifiés, sans calcium ou sans aluminium. Les observations faites précédemment pour le gel non passivant restent valables pour l'IRP : sa composition doit pouvoir varier, ce qui demande le développement de nouvelles fonctions pour le code HYTEC.

5.4. Application du modèle à des fins prédictives : cas d'un milieu au pH non régulé

L'ensemble des modélisations exposé aux sections précédentes a été mené à pH fixe, maintenu constant par un flux de sodium. Ces calculs ont permis de déterminer de nouveaux pôles de gel et d'implémenter des équations décrivant la nucléation-croissance des zéolithes afin de reproduire des données expérimentales acquises à pH basique. Ce paramétrage est ici confronté à un milieu dans lequel le pH est laissé libre de varier depuis une valeur initiale alcaline prise égale à 10,7 à 90 °C. Cet exercice est purement calculatoire car il n'existe pas de données expérimentales auxquelles comparer les résultats simulés. Comme dans les sections précédentes, deux valeurs du coefficient de Temkin sont testées pour prendre en compte ($\text{power2} = 1$) ou non ($\text{power2} = 10^{-20}$) l'effet de l'écart à l'équilibre.

La figure 5.29 présente les résultats obtenus avec un coefficient de Temkin égal à 1. Lors de leur précipitation, les zéolithes diminuent l'alcalinité du système (c.-à-d. sa capacité à consommer des protons). En l'absence d'apports extérieurs d'alcalins, le pH du milieu est imposé par le rapport entre les éléments relâchés par le verre se comportant comme des acides faibles et les alcalins. Pour le verre ISG, ce rapport est assez élevé pour entraîner la diminution du pH (figure 5.29.a). La vitesse de précipitation des zéolithes ralentit alors avant de s'annuler (figure 5.29.b). Point de comparaison notable, lorsque le pH modélisé atteint la valeur de 10,4, la vitesse d'altération du verre s'établit à $7 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ pour $4 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ mesuré expérimentalement (section 4.4.1.1 p. 96).

Le pH final se stabilise à 10,1, valeur à laquelle la précipitation des zéolithes devrait se poursuivre lentement (section 4.4.1.2 p. 98), ce que le modèle ne prévoit pas. Cette erreur est due aux incertitudes introduites par les hypothèses faites pour paramétrer le modèle en milieu alcalin. En effet, la valeur finale du pH et le comportement de la vitesse de précipitation des zéolithes — qui s'annule ou freine fortement avec la diminution du pH — est dépendant du modèle de nucléation-croissance adopté et de la construction des pôles du gel retenus.

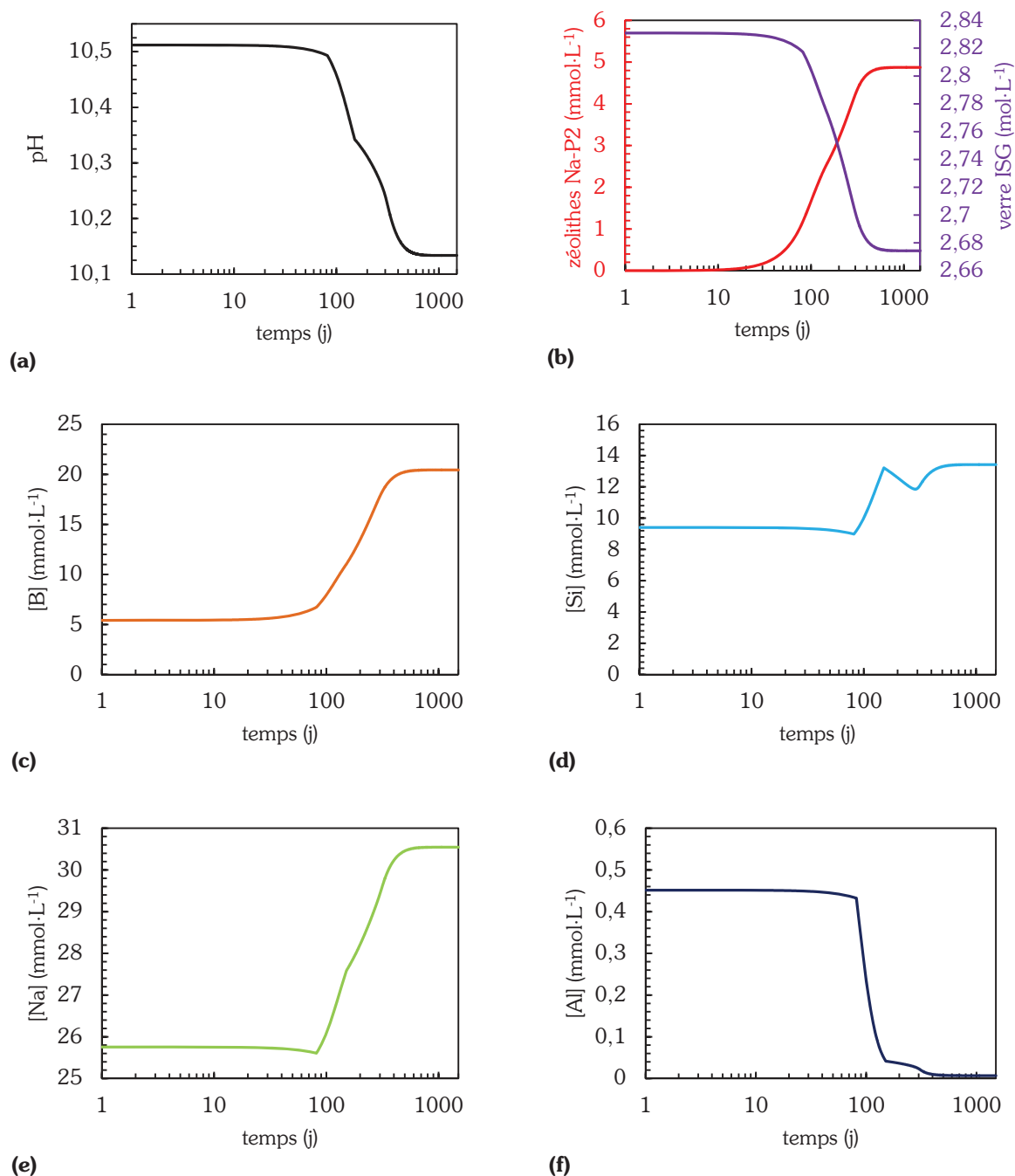


Figure 5.29 — Evolutions temporelles prédites par le modèle pour (a) le pH, (b) les quantités de zéolithes et de verre et les concentrations en (c) bore, (d) silicium, (e) sodium et (f) aluminium dans le cas d'une prise en compte de l'écart à l'équilibre ($\text{power2} = 1$). Le régime de vitesse initiale explique les données calculées à 1 jour.

Les mêmes calculs peuvent être menés sans prise en compte de l'écart à l'équilibre. Dans ce cas, la vitesse de précipitation est dépendante du pH. L'écriture du fichier HYTEC nécessite le recalcul des vitesses surfaciques (*rate*) de nucléation γ'_n et de croissance γ'_c selon l'équation $\gamma = \gamma' \cdot [\text{OH}^-]^9$ avec $9 = 1,1$ pour la nucléation et $9 = 2,2$ pour la croissance (section 5.3.1.1) pour prendre en compte la dépendance de la vitesse de précipitation des zéolithes au pH.

Malheureusement, ces calculs ne peuvent pas être menés à leur terme à cause d'une des limites de la description du gel proposée dans cette étude. En effet, la diminution prédite du pH rend la silice moins soluble et favorise donc la formation d'un gel plus riche en silicium relativement au zirconium que le pôle $\text{SiZr}_{0,1}\text{Na}_{0,2}$ ne le permet. Le choix de cet unique pôle pour décrire les activités en silicium et zirconium n'était opportun que dans le cas d'un gel formé après reprise d'altération en milieu alcalin. Dans le cas présent, l'utilisation de ce pôle (plus riche en zirconium relativement au silicium qu'il ne le faudrait) entraîne une rapide consommation du zirconium, dont l'activité en solution devient très petite, ce qui fait chuter le pas de temps de calcul. Ce résultat illustre les limites d'une trop grande discrétisation de la description du gel et le besoin d'enrichir les connaissances quant à sa chimie.

Toutefois, avant que le pas de temps ne chute, il reste possible de comparer les effets de l'écart à l'équilibre à ceux du pH. Il apparaît ainsi que lorsque la vitesse de précipitation des zéolithes est dépendante du pH, elle est plus rapide et la diminution du pH est plus importante (figure 5.30). Cela montre que la valeur du pH est dépendante du modèle utilisé tant pour la précipitation des zéolithes que pour la description du gel. Enfin, les limites du modèle sont atteintes lorsque le pH devient inférieur à 10,1 car il n'a pas été paramétré dans ces conditions. De plus, le rôle de la diffusion devrait alors être pris en compte. Néanmoins, dans les deux cas étudiés, le modèle prédit la consommation de l'alcalinité lors de la reprise d'altération qui induit la diminution de la vitesse de précipitation des zéolithes en l'absence d'apports extérieurs d'alcalins.

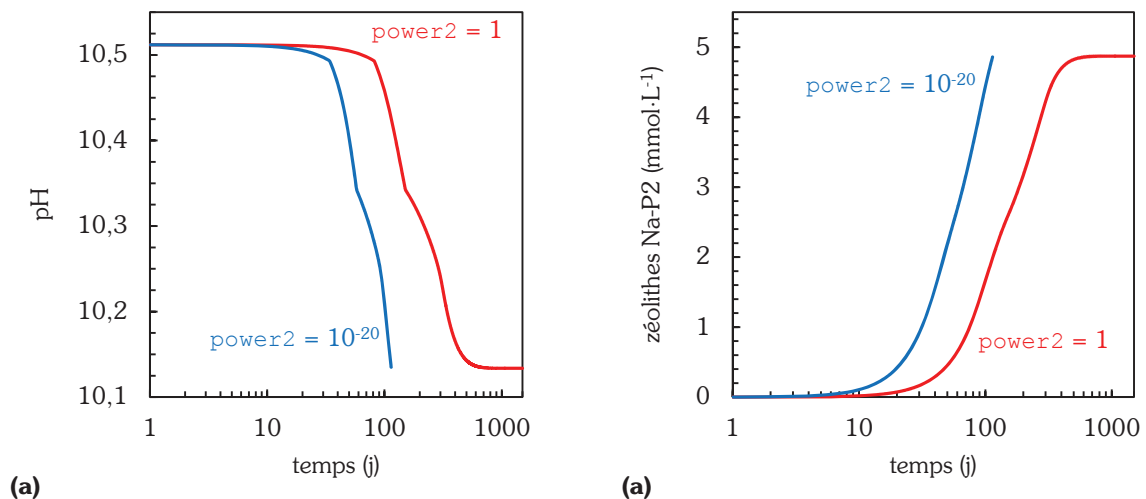


Figure 5.30 — Comparaison des évolutions prédites par le modèle pour **(a)** le pH et **(b)** la vitesse de précipitation des zéolithes lorsque l'écart à l'équilibre est pris en compte ($\text{power2} = 1$, courbes rouges) ou lorsque la vitesse de précipitation des zéolithes est dépendante du pH ($\text{power2} = 10^{-20}$, courbes bleues). Lorsque l'écart à l'équilibre n'est pas considéré, les hypothèses inhérentes à la description des pôles du gel ne permettent pas aux calculs d'être menés à leur terme.

Plus généralement, ces résultats témoignent de la nécessité de disposer d'un modèle de pôles applicable de la neutralité (modèle GRAAL « actuel ») jusqu'aux pH alcalins (dans cet exercice), notamment pour qualifier la possibilité de précipitation de zéolithes lors de l'altération du verre ISG en eau initialement pure à très fort rapport S/V .

5.5. Conclusions du chapitre 5 et questions ouvertes

Cette étude propose une démarche visant à la modélisation géochimique du phénomène de reprise d'altération. Les cinétiques de nucléation et croissance des zéolithes — moteurs de l'altération du verre au cours des reprises — sont implémentées dans le modèle GRAAL en se basant sur des formalismes simples aboutissant à une évolution de la quantité de zéolithes en fonction de t^2 en absence d'ensemencement et dans le cas particulier d'une cinétique de croissance constante.

La description du gel par le modèle GRAAL (Frugier *et al.*, 2008) repose sur un ensemble de pôles. La composition et la solubilité de ces pôles, notamment celles du pôle passivant (ou IRP), ont été revues dans cette étude afin de rendre compte des mécanismes d'altération du verre à pH alcalins. Du calcium a notamment été ajouté à la composition de l'IRP pour la rendre moins soluble et permettre sa formation au cours de la phase plateau précédant la reprise d'altération. Les calculs effectués montrent l'importance des activités en aluminium et calcium dans la modélisation des reprises d'altération et le rôle joué par l'aluminium sur la solubilité du silicium. Dans cet exercice, la description proposée pour le gel repose sur un nombre minimal de pôles et comporte suffisamment de degrés de liberté pour décrire convenablement les données expérimentales.

Les activités élémentaires modélisées sont contrôlées par la solubilité du gel au cours de la phase plateau, puis par les phases secondaires — zéolithes et C-S-H — pendant la reprise. Les stœchiométries et solubilités de ces phases doivent donc être bien caractérisées. En particulier, la validité du modèle dépend de la description des pôles et de la capacité du modèle à rendre compte de ses variations de composition avec l'évolution du pH et la précipitation des phases secondaires. Des mesures de solubilité de gels pourraient, à cet égard, être précieuses.

Conclusion générale

« Une fois qu'on a donné son opinion, il serait logique qu'on ne l'ait plus. »

Albert Brie, *Le Mot du silencieux*

Depuis une quarantaine d'années, la France vitrifie les actinides mineurs et produits de fission, déchets ultimes à gérer après traitement du combustible nucléaire usé. La question du devenir de ces verres s'est posée et l'idée de leur confinement et stockage en couche géologique profonde rencontre un large consensus dans la communauté internationale. Les concepts de stockage en développement reposent sur une succession de barrières, naturelles ou ouvragées, interposées entre les radionucléides et la biosphère. La première de ces barrières — d'importance majeure pour la sûreté — est le verre lui-même. Ce matériau a montré son excellente tenue face aux sollicitations internes — essentiellement la température et l'irradiation — et sa grande résistance à la dissolution par l'eau.

Les nombreuses études visant à l'identification des mécanismes d'altération du verre par l'eau ont montré que lorsque les concentrations en espèces dissoutes (en silicium notamment) deviennent suffisamment élevées, les recombinaisons possibles aboutissent à la structuration et à la densification d'un gel. Ce gel, qui participe au contrôle des activités en solution et limite le transport des éléments, fait chuter la vitesse d'altération d'un facteur 10^3 à 10^5 en fonction de la composition du verre et des conditions d'altération. Le verre s'altère alors à une très faible vitesse (environ $20 \text{ nm} \cdot \text{an}^{-1}$ à 90°C pour le verre français R7T7), faisant de ce matériau une excellente matrice de confinement. Cependant, des expériences de laboratoire ont mis en évidence le phénomène de reprise d'altération, correspondant à une brusque accélération de la vitesse d'altération dans des conditions de température et pH élevés. Encore mal caractérisé, ce régime de vitesse nécessite une étude plus approfondie pour identifier les mécanismes qui en sont responsables et leurs conséquences sur la stabilité à long terme des verres de confinement.

Identifié au début des années 1980, le phénomène de reprises d'altération est associé à la précipitation de zéolithes de natures variées — souvent accompagnées de silicates de calcium hydratés — qui déstabilisent le gel. Les zéolithes sont également des produits d'altération courants des verres volcaniques. La persistance de verre sain au contact des zéolithes sur des échantillons vieux de plusieurs millions d'années a poussé certains auteurs à attribuer à ces minéraux un rôle de barrière diffusionnelle, qui n'a cependant jamais été montré au laboratoire.

L'étude du phénomène de reprise d'altération s'est jusqu'à présent heurtée à son extrême sensibilité à de multiples paramètres d'environnement, notamment la température, le pH et les compositions de la solution altérante ou du verre. Les verres nucléaires présentent une grande variété de compositions, rendant la compréhension et la prédictibilité des reprises d'altération particulièrement difficile. De plus, ce phénomène peut apparaître après de longues durées d'expérimentation, ce qui en complexifie encore la caractérisation. Jusqu'alors, les reprises répertoriées dans la littérature étaient associées à des $\text{pH}_{20^\circ\text{C}} \geq 10,7$ et des $T \geq 90^\circ\text{C}$.

Compte-tenu des échelles de temps mises en jeu dans les études de comportement à long terme des verres nucléaires, l'emploi de modèles prédictifs revêt une importance particulière. Raison pour laquelle des approches thermodynamiques de la modélisation des reprises d'altération ont été proposées. Ces modèles s'accordent à montrer la stabilité du verre R7T7 face à la précipitation des zéolithes mais sont confrontés à la mauvaise connaissance des phases néoformées lors des reprises d'altération et des données thermodynamiques les concernant.

Les travaux de thèse développés dans ce manuscrit quantifient le degré d'altération du verre lié aux mécanismes de formation des zéolithes en s'appuyant sur les deux fondamentaux de l'étude du comportement à long terme des verres : l'expérimentation et la modélisation. Les essais menés donnent lieu à des analyses (i) de solution permettant le calcul des activités des espèces en solution et la quantification de l'altération du verre et (ii) du solide visant à la caractérisation du gel et des phases secondaires apparues au cours de l'altération du verre. Le verre ISG utilisé est un verre de référence au plan international, composé de six oxydes (SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O , Al_2O_3 , CaO , ZrO_2) avec les mêmes rapports élémentaires que ceux du verre SON68 (verre inactif simulant du verre R7T7). L'étude développe également un exercice de modélisation géochimique du phénomène de reprise d'altération, à la fois outil de prédiction et de compréhension.

Lorsqu'il s'agit d'étudier un phénomène dont l'occurrence peut intervenir aux temps longs, l'approche expérimentale la plus intuitive est l'emploi de conditions favorables à sa survenue. En première approche, la caractérisation des reprises d'altération est donc menée à pH et températures élevés ($\text{pH} \geq 10,7$ à 90°C).

Des conclusions phénoménologiques

Plus le pH et la température du milieu sont élevés et plus la reprise d'altération intervient tôt et à vitesse élevée. La dépendance au pH est très sensible, l'ion HO^- jouant à la fois un rôle sur la précipitation des zéolithes et l'hydrolyse des liaisons $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. La vitesse de reprise d'altération reste néanmoins toujours inférieure à la vitesse initiale. La vitesse initiale, due à l'hydrolyse du réseau vitreux, intervenant avant la formation du gel, reste donc le régime cinétique d'altération le plus rapide lors de l'altération d'un verre. En consommant l'aluminium et le silicium — éléments clés du gel — les zéolithes sont un moteur de l'altération du verre. Une conclusion similaire semble pouvoir être tirée pour les C-S-H qui mobilisent le calcium. De plus, lors de la précipitation des zéolithes, le silicium dissous n'a pas l'effet positif pour la durabilité du verre qui lui est attribué hors de leur domaine de stabilité.

Les essais menés dans cette étude témoignent de la reproductibilité du phénomène de reprise d'altération dans des conditions expérimentales maîtrisées. Le marqueur le plus efficace pour détecter son apparition est la décroissance de la concentration en aluminium, signifiant la précipitation des zéolithes. Cette évolution est visible avant même que la reprise ne se traduise cinétiquement par une accélération de la vitesse d'altération du verre. Cette phase de latence précédant la reprise traduit la perte des propriétés passivantes du gel.

L'étude des reprises d'altération à des pH maintenus à valeurs constantes permet de mesurer efficacement des vitesses d'altération et d'identifier les phases secondaires. Cette approche est également d'intérêt pour la modélisation. Cependant, pour rester cohérente avec les échelles de temps accessibles au laboratoire, elle n'est utilisable qu'aux pH les plus élevés : l'étude de cinétiques plus lentes nécessite l'utilisation d'un outil expérimental complémentaire : l'ensemencement.

Un outil expérimental puissant

Depuis la fin des années 1960, l'industrie utilise la synthèse de zéolithes assistée par ensemencement pour accélérer leur cristallisation. L'ensemencement consiste à ajouter des germes au milieu réactionnel pour offrir une surface de croissance aux zéolithes, afin de bypasser leur nucléation, cinétiquement limitante. Ces germes doivent avoir une structure et une stoechiométrie proches de celles des zéolithes à obtenir. Réinvestir cette technique industrielle dans le domaine de l'étude du comportement à long terme des verres nucléaires permet d'étendre la capacité prédictive des expériences de laboratoire et de choisir des conditions de pH ou de température plus proches de celles attendues en stockage géologique. En effet, en présence de germes, la période de latence précédant la reprise d'altération est réduite, voire supprimée.

Dans les essais ensemencés, la présence d'une surface de croissance offerte par les germes entraîne le maintien de la concentration en aluminium à une valeur basse à cause de la précipitation des zéolithes. Ainsi, en modifiant les équilibres en solution, la précipitation des zéolithes ne permet pas la formation d'un gel assez riche en aluminium pour passiver la surface du verre. Ainsi, lors de l'observation de reprises d'altération, il apparaît ainsi que la « phase plateau » ou « période de latence » décrite par la littérature et précédant la reprise d'altération est supprimée. Elle peut donc être attribuée à la nucléation des zéolithes, cinétiquement limitante. Ainsi, des reprises d'altération sont mises en évidence dans les essais ensemencés à partir de $\text{pH} = 10,1$ à 90°C et pour l'ensemble des pH alcalins imposés étudiés à 30°C ($\text{pH}_{30^\circ\text{C}} \in [12,3; 13,1]$) en environnement sodique. En revanche, la reprise d'altération n'est pas observée à pH « libre » (c.-à-d. au pH imposé au milieu par la dissolution du verre, soit $\text{pH} = 9,2$) à 90°C , et ce même à fort taux d'ensemencement. Notons que la valeur du pH libre est dépendante du rapport entre la surface développée par le verre et le volume de solution (ou rapport S/V) choisi pour dimensionner les essais et qu'elle augmente lentement avec le produit $S/V \cdot \sqrt{t}$.

L'étude du phénomène de reprise d'altération, menée sur une large gamme de pH , montre la grande sensibilité de la vitesse de reprise au pH : elle est de l'ordre de grandeur de la vitesse initiale en milieux très alcalins mais se rapproche de la vitesse résiduelle lorsque le pH tend vers le pH d'équilibre du verre.

L'ensemencement, ici appliqué aux zéolithes, pourrait s'avérer d'intérêt dans l'étude des effets de la précipitation d'autres phases secondaires cinétiquement limitées. Par ailleurs, les données cinétiques acquises par le biais de ces essais sont précieuses en termes de modélisation.

La modélisation pour une meilleure compréhension

Les modèles décrivant la stabilité des verres nucléaires vis-à-vis de la précipitation des zéolithes se sont pour lors attachés à des aspects thermodynamiques. L'exercice de modélisation proposé dans cette thèse consiste à qualifier la capacité du modèle géochimique d'altération des verres GRAAL (*Glass reactivity with allowance for the alteration layer model*, développé par le CEA) à décrire les reprises d'altération. Pour cela, les aspects cinétiques de la nucléation-croissance des zéolithes ont été pris en compte, de même que des données thermodynamiques acquises expérimentalement.

Dans l'approche proposée dans cette thèse, la nucléation et la croissance des zéolithes sont décrites par des équations simples, simulant le développement unidirectionnel de cristaux apparentés à des aiguilles. Avec ce formalisme (équation (C.1)), la quantité de zéolithes $n_z(t)$ formée est proportionnelle à (i) la vitesse surfacique de croissance γ_n (déterminée à partir des essais ensemencés), (ii) la fréquence de nucléation f_n (déterminée à partir des essais non

ensemencés), (iii) la surface S du verre et (iv) la puissance 2 du temps. Cette puissance 2 est un cas limite obtenu pour une croissance constante et supposée unidirectionnelle des cristaux. La théorie montre en effet que cette puissance (comme la difficulté à intégrer les équations) croît avec la dimensionnalité des cristaux ; les données expérimentales obtenues ne permettent cependant pas de la quantifier plus précisément.

$$n_z(t) \propto \gamma_c \cdot f_n \cdot S \cdot t^2 \quad (\text{C.1})$$

L'équation (C.1) fait une hypothèse qui n'a pas été vérifiée expérimentalement. En effet, la fréquence de nucléation f_n est proportionnelle à la surface de nucléation — donc à la surface des germes lors d'essais ensemencés — ce qui implique que la quantité de zéolithes $n_z(t)$ est également proportionnelle à la surface des germes. Or, l'effet de la quantité de germes sur l'altération du verre a seulement été étudié à pH 11, à 90 °C, lorsque la vitesse de reprise est limitée par l'atteinte de la vitesse initiale, même pour de faibles taux d'ensemencement. L'étude de l'effet de la surface offerte à la croissance ouvre des perspectives expérimentales à pH moins alcalins (p. ex. pH = 10,4 à 90 °C) et des perspectives en modélisation, p. ex. la prise en compte du transport des ions dissous qui pourrait avoir un rôle limitant sur les cinétiques.

Les pôles décrivant le gel, tels que pris en compte dans l'actuel modèle GRAAL, ont été définis à pH neutre. Pour être mené à son terme, cet exercice de modélisation a nécessité une redéfinition des pôles pour décrire un gel dont la composition est fortement impactée par le pH alcalin et la précipitation des zéolithes et C-S-H. Un nombre minimal de pôles a ainsi été créé pour donner au système un nombre de degrés de liberté suffisant pour reproduire les données expérimentales. En particulier, du calcium a été ajouté à la composition habituelle silicium-aluminium du pôle de gel passivant pour le rendre moins soluble et assurer sa stabilité pendant la période précédant la reprise d'altération. L'ensemble de ces modifications a permis de rendre compte d'essais menés à pH basiques et a mis en évidence que la précision du modèle est particulièrement dépendante de la description qui est faite du gel. La faire progresser demande de meilleures caractérisations de la solubilité des gels et l'amélioration de la capacité du code à prendre en compte les évolutions de sa stoechiométrie et de sa solubilité avec le pH.

Réflexions sur le régime de reprise d'altération et ses conséquences à long terme

La probabilité d'apparition d'une reprise d'altération est souvent associée à la notion de « pH-seuil » en deçà duquel la précipitation de zéolithes n'est pas envisagée. Pour le verre ISG altéré en milieu sodique à 90 °C, ce pH-seuil se situe entre 9,2 et 10,1, ce qui est en accord avec le pH-seuil déterminé par Ribet *et al.* (2004) dans l'étude englobant la plus grande variété de compositions de verres menée à ce jour. Cependant, la détermination de ce, ou plutôt de « ces », pH-seuils est malaisée car elle peut nécessiter de longues durées d'expérimentation, et ce pour chaque composition de verre et chaque condition d'environnement.

En ce qui concerne les reprises d'altération, le paradigme actuel associe, d'une part, absence de zéolithes et maintien d'une faible vitesse résiduelle et, d'autre part, précipitation de zéolithes et altération à vitesse élevée, proche de la vitesse initiale. Cette étude change ce paradigme en montrant que la vitesse de reprise d'altération est très fortement dépendante du pH et qu'il existe un continuum de vitesses de reprises, qui prennent des valeurs proches de la vitesse initiale lorsque le pH est élevé et tendent vers la vitesse résiduelle avec la diminution du pH. Ainsi, la précipitation de zéolithes ne peut pas être d'emblée associée avec l'atteinte de vitesses d'altération élevées.

Le pH contribue à l'altération du verre directement (effet purement cinétique *via* l'hydrolyse des liaisons $\text{Si} - \text{O} - \text{X}$ avec $\text{X} = \text{Si}, \text{Al}, \text{Zr}, \text{etc.}$) ou indirectement, *via* la sursaturation. Pour que le régime de reprise d'altération perdure, il faut fournir des alcalins au milieu, suffisamment vite pour que la précipitation des zéolithes soit entretenue. Ces alcalins peuvent provenir de l'environnement (p. ex. en présence de ciment dans les ouvrages) ou du verre lui-même s'il ne contient pas assez d'éléments se comportant comme des acides faibles pour conduire à la diminution du pH. Si la source d'alcalinité n'est pas suffisante, le pH diminue et la vitesse d'altération en présence de zéolithes devient faible (figure C.1). La diminution de la température a les mêmes conséquences : sans changer la nature des phénomènes, elle induit des effets cinétiques importants.

Ainsi, il apparaît que la précipitation de zéolithes peut avoir des conséquences limitées tant qu'elle n'est pas entretenue par un apport d'alcalins. La reprise d'altération devient alors un régime transitoire précédant un régime contrôlé par l'apport d'alcalins. Outre les concepts de stockage — potentiels sources d'alcalinité — le comportement acido-basique des éléments solubles provenant du verre est de première importance pour qualifier la sensibilité de la matrice vitreuse aux reprises d'altération. A ce titre, les rapports entre bore, silicium, aluminium et alcalins des verres ISG ou SON68 sont assez élevés pour tamponner le pH à des valeurs inférieures à 10. Estimer l'alcalinité disponible en stockage demande d'envisager la problématique d'un milieu ouvert et chimiquement réactif dont l'étude ouvre de nouvelles perspectives, à la fois expérimentales et en simulation.

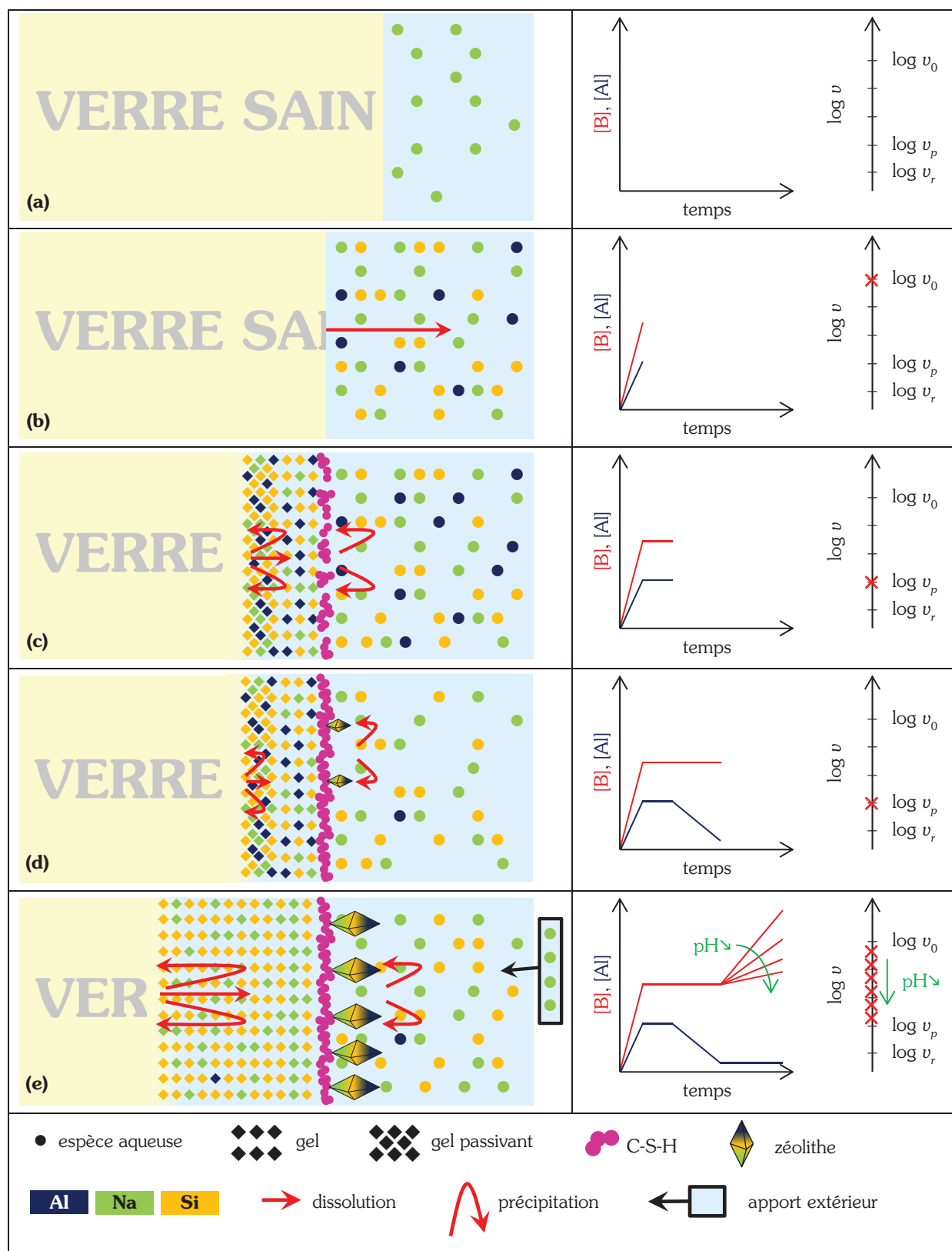


Figure C.1 — Schéma bilan : mécanismes et cinétiques d'altération du verre en milieu alcalin.

Références bibliographiques

« J'avais trouvé ma religion : rien ne me parut plus important qu'un livre. La bibliothèque, j'y voyais un temple. »

Jean-Paul Sartre, *Les Mots*

- Aagaard P., Helgeson H.C., 1982. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. I. Theoretical considerations. *American Journal of Science*, 282: 237-285.
- Abdelouas A., Crovisier J.L., Caurel J., Vernaz E., 1993. Transmission electron-microscopy analysis of the hydrothermal alteration products of the hydrothermal alteration products of R7T7 nuclear waste glass at 250°C. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIB - Mechanics-Physics-Chemistry-Astronomy*, 317(10): 1333-1340.
- Abrajano T.A., Bates J.K., Woodland A.B., Bradley J.P., Bourcier W.L., 1990. Secondary phase formation during nuclear waste-glass dissolution. *Clays and Clay Minerals*, 38(5): 537-548.
- Adams C.J., Araya A., Carr S.W., Chapple A.P., Franklin K.R., Graham P., Minihan A.R., Osinga T.J., Stuart J.A., 1997. Zeolite MAP: The new detergent zeolite. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 105: 1667-1674.
- AFNOR Normalisation, 2008. NF EN 12920+A1 Novembre 2008 - Caractérisation des déchets - Méthodologie pour la détermination du comportement à la lixiviation d'un déchet dans des conditions spécifiées. X30-421.
- Aiello R., Crea F., Nigro E., Testa F., Mostowicz R., Fonseca A., Nagy J.B., 1999. The influence of alkali cations on the synthesis of ZSM-5 in fluoride medium. *Microporous and Mesoporous Materials*, 28(2): 241-259.
- Albert B.R., Cheetham A.K., Adams C.J., 1998a. Investigations on P zeolites: synthesis and structure of the gismondine analogue, highly crystalline low-silica CaP. *Microporous and Mesoporous Materials*, 21(1-3): 127-132.
- Albert B.R., Cheetham A.K., Stuart J.A., Adams C.J., 1998b. Investigations on P zeolites: synthesis, characterisation, and structure of highly crystalline low-silica NaP. *Microporous and Mesoporous Materials*, 21(1-3): 133-142.

- Alberti A., Vezzalini G., 1979. Crystal-structure of amicitite, a zeolite. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 35: 2866-2869.
- Angeli F., Gaillard M., Charpentier T., Jollivet P., 2008. Influence of zirconium on the structure of pristine and leached soda-lime borosilicate glasses: Towards a quantitative approach by ^{17}O MQMAS NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354: 3713-3722.
- Apted M.J., 1982. Overview of hydrothermal testing of waste package barrier materials at the Basalt Waste Isolation Project, *Workshop on the Leaching Mechanisms of Nuclear Waste Forms*, PNL-4382. Pacific Northwest Laboratory, p. 161-181.
- Artoli G., 1992. The crystal-structure of garronite. *American Mineralogist*, 77(1-2): 189-196.
- Artoli G., Marchi M., 1999. On the space group of garronite. *Powder Diffraction*, 14(3): 190-194.
- ASTM International, 2010. Standard test method for silica in water. ASTM Standard S859, West Conshohocken, PA, United-States.
- ASTM International, 2013. Prediction of the long-term behavior of materials, including waste forms, used in engineered barrier systems (EBS) for geological disposal of high-level radioactive waste. ASTM Standard C1174, West Conshohocken, PA, United-States.
- Baerlocher C., Meier W.M., 1970. Synthesis and crystal structure of tetramethylammonium gismondine. *Helvetica Chimica Acta*, 53(6): 1285-1293.
- Baerlocher C., Meier W.M., 1972. Crystal-structure of synthetic zeolite Na-P1, an isotype of gismondine. *Zeitschrift für Kristallographie*, 135(5-6): 339-354.
- Bakel A.J., Ebert W.L., Luo J.S., 1995. Long-term performance of glasses for Hanford low-level waste. *Ceramic Transactions*, 61: 515-522.
- Ballou E.V., Leban M.I., Wydeven T., 1973. Solute rejection by porous-glass membranes. 3. Reduced silica dissolution and prolonged hyperfiltration service with feed additives. *Journal of Applied Chemistry & Biotechnology*, 23(2): 119-130.
- Barkatt A., Olszowka S.A., Sousanpour W., Adel-Hadadi M.A., Adiga R., Barkatt A., Marbury G.S., Li S., 1990. Leach rate excursions in borosilicate glasses: Effects of glass and leachant composition. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 212: 65-76.
- Barker P., Fontes J.C., Gasse F., Druart J.C., 1994. Experimental dissolution of diatom silica in concentrated salt-solutions and implications for paleoenvironmental reconstruction. *Limnology and Oceanography*, 39(1): 99-110.
- Barrer R.M., Baynham J.W., Bultitude F.W., Meier W.M., 1959a. Hydrothermal chemistry of the silicates. Part VIII. Low-temperature crystal growth of aluminosilicates, and of some gallium and germanium analogues. *Journal of the Chemical Society*: 195-208.
- Barrer R.M., Bultitude F.W., Kerr I.S., 1959b. Some properties of, and a structural scheme for, the harmotome zeolites. *Journal of the Chemical Society, Inorganic Physical Theoretical*: 1521-1528.
- Barrer R.M., Munday B.M., 1971. Cation exchange reactions of zeolite Na-P. *Journal of the Chemical Society, Inorganic Physical Theoretical*: 2909-2914.
- Basaldella E.I., Tara J.C., 1995. Synthesis of LSX zeolite in the Na/K system: Influence of the Na/K ratio. *Zeolites*, 15(3): 243-246.

- Bates J.K., Steindler M.J., 1982. Alteration of nuclear waste glass by hydration. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 15: 83-90.
- Bates J.K., Seintz M.G., Steindler M.J., 1984. The relevance of vapor phase hydration aging to nuclear waste isolation. *Nuclear and Chemical Waste Management*, 5(1): 63-73.
- Bates J.K., Ebert W.L., Gerding T.J., 1989. Vapor hydration and subsequent leaching of transuranic-containing SRL and WV glasses, *High Level Radioactive Waste Management 1990*. American Society of Civil Engineers, New York, p. 1095-1102.
- Bates J.K., Brown N.R., Buck E.C., Dietz N.L., DiSanto T., Ebert W.L., Ellison A.J.G., Emery J.W., Fortner J.A., Hafenrichter L.D., Hoh J.C., Mazer J.J., Surchik M.T., Wolf S.F., Wronkiewicz D.J., 1995. ANL technical support program for DOE environmental restoration and waste management. Annual report October 1993 - September 1994, Argonne National Laboratory.
- Bauer A., Velde B., Berger G., 1998. Kaolinite transformation in high molar KOH solutions. *Applied Geochemistry*, 13(5): 619-629.
- Berger G., Claparols C., Guy C., Daux V., 1994. Dissolution rate of a basalt glass in silica-rich solutions: Implications for long-term alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(22): 4875-4886.
- Berkgaut V., Singer A., 1996. High capacity cation exchanger by hydrothermal zeolitization of coal fly ash. *Applied Clay Science*, 10(5): 369-378.
- Bickmore B.R., Nagy K.L., Gray A.K., Brinkerhoff A.R., 2006. The effect of $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ on the dissolution rate of quartz. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(2): 290-305.
- Boksay Z., Bouquet G., Dobos S., 1968. Kinetics of formation of leached layers on glass surfaces. *Physics and Chemistry of Glasses*, 9(2): 69-71.
- Bourcier W.L., Pfeiffer D.W., Knauss K.G., McKeegan K.D., Smith D.K., 1990. A kinetic model for borosilicate glass dissolution affinity of a surface alteration layer. In scientific basis for nuclear waste management. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 176: 209-216.
- Breck D.W., Eversole W.G., Milton R.M., 1956. New synthetic crystalline zeolites. *Journal of the American Chemical Society*, 78(10): 2338-2339.
- Breck D.W., 1973. *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use*. John Wiley & Sons, New York.
- Brown G.T., Osinga T.J., Parkington M.J., Steel A.T., 1989. Zeolite P, process for its preparation and its use in detergent compositions. European Patent Office, EP0384070 B1.
- Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2): 309-319.
- Buechele A.C., Lai S.T., Pegg I.L., 2000. Alteration phases on high-sodium waste glasses after short- and long-term hydration. *Ceramic Transactions*, 107: 251-259.
- Bunker B.C., Tallan D.R., Headley T.J., Turner G.L., Kirkpatrick R.J., 1988. The structure of leached sodium borosilicate glass. *Physics and Chemistry of Glasses*, 29(3): 106-120.
- Bunker B.C., 1994. Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 179: 300-308.

- Bussian P., Sobott F., Brutschy B., Schrader W., Schuth F., 2000. Speciation in solution: Silicate oligomers in aqueous solutions detected by mass spectrometry. *Angewandte Chemie International Edition*, 39(21): 3901-3905.
- Cailleteau C., Angeli F., Devreux F., Gin S., Jestin J., Jollivet P., Spalla O., 2008. Insight into silicate-glass corrosion mechanisms. *Nature Materials*, 7(12): 978-983.
- Cambor M.A., Pérez-Pariente J., 1991. Crystallization of zeolite beta: Effect of Na and K ions. *Zeolites*, 11(3): 202-210.
- Caurel J., Beaufort D., Vernaz E.Y., 1987. Mineral phase identification along two profiles from the LRW french reference glass: Use of an X-Ray position sensitive detector. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 112: 663-672.
- Caurel J., Vernaz E.Y., Beaufort D., 1989. Hydrothermal leaching of R7-T7 borosilicate glass. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 176: 309-318.
- CEA, 2010. *La corrosion et l'altération des matériaux du nucléaire. e-den - Une monographie de la Direction de l'énergie nucléaire*. Editions du Moniteur, Gif-sur-Yvette.
- Chaix P., Camaro S., Simondi B., Vistoli P.P., Blanc V., 2000. Long-Term Behavior of Bituminized Waste: Modelling of Auto-Irradiation and Leaching. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 663: 131-139.
- Chave T., Frugier P., Ayral A., Gin S., 2007. Solid state diffusion during nuclear glass residual alteration in solution. *Journal of Nuclear Materials*, 362: 466-473.
- Chave T., Frugier P., Gin S., Ayral A., 2011. Glass-water interphase reactivity with calcium rich solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(15): 4125-4139.
- Chick L.A., Piepel G.F., Mellinger G.B., May R.P., Gray W.J., Buckwalter C.Q., 1981. Effects of composition on properties in an 11-component nuclear waste glass system. PNL-3188.
- Conradt R., 2010. Thermodynamics of glass melting. In: Wallenberger, F.T., Bingham, P.A. (Eds.), *Fiberglass and Glass Technology*, p. 385-412.
- Crovisier J.L., Honnorez J., Fritz B., Petit J.C., 1992. Dissolution of subglacial volcanic glasses from Iceland: laboratory study and modelling. *Applied Geochemistry*, 7, Supplement 1: 55-81.
- Cundy C.S., Cox P.A., 2005. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*, 82(1-2): 1-78.
- Cunnane J.C., Bates J.K., Bradley C.R., 1994. High-level waste borosilicate glass: A compendium of corrosion characteristics. Volume 2. DOE/EM-0177-Vol.2.
- Curti E., Crovisier J.L., Morvan G., Karpoff A.M., 2006. Long-term corrosion of two nuclear waste reference glasses (MW and SON68): A kinetic and mineral alteration study. *Applied Geochemistry*, 21(7): 1152-1168.
- Daux V., Crovisier J.L., Hemond C., Petit J.C., 1994. Geochemical evolution of basaltic rocks subjected to weathering: Fate of the major elements, rare earth elements, and thorium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(22): 4941-4954.
- De Combarieu G., 2007. Altération du verre de confinement de déchets type R7T7 en condition de stockage géologique, Thèse de l'Université Paris XI.

- Debure M., Frugier P., De Windt L., Gin S., 2012. Borosilicate glass alteration driven by magnesium carbonates. *Journal of Nuclear Materials*, 420(1-3): 347-361.
- Debure M., Frugier P., De Windt L., Gin S., 2013. Dolomite effect on borosilicate glass alteration. *Applied Geochemistry*, 33(0): 237-251.
- Depierre S., 2012. Etude des mécanismes d'altération du verre par des eaux cimentaires, Thèse de l'Université Montpellier 2.
- Diaz U., Fornes V., Corma A., 2006. On the mechanism of zeolite growing: Crystallization by seeding with delayered zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 90(1-3): 73-80.
- Dibble W.E., Tiller W.A., 1981. Kinetic-model of zeolite paragenesis in tuffaceous sediments. *Clays and Clay Minerals*, 29(5): 323-330.
- Donahoe R.J., Liou J.G., 1985. An experimental study on the process of zeolite formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(11): 2349-2360.
- Dong J.H., Lin Y.S., 1998. In situ synthesis of P-type zeolite membranes on porous alpha-alumina supports. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37(6): 2404-2409.
- Dove P.M., Crerar D.A., 1990. Kinetics of quartz dissolution in electrolyte-solutions using a hydrothermal mixed flow reactor. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(4): 955-969.
- Dove P.M., Rimstidt J.D., 1994. Silica-water interactions. In: Heaney, P.J., Prewitt, C.T., Gibbs, G.V. (Eds.), *Silica: Physical Behavior, Geochemistry and Materials Applications*. Mineralogical Society of America, p. 259-308.
- Dove P.M., Nix C.J., 1997. The influence of the alkaline earth cations, magnesium, calcium, and barium on the dissolution kinetics of quartz. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(16): 3329-3340.
- Dove P.M., 1999. The dissolution kinetics of quartz in aqueous mixed cation solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(22): 3715-3727.
- Dran J.-C., Petit J.-C., Trotignon L., Paccagnella A., Delia Mea G., 1988a. Hydration mechanisms of silicate glasses: Discussion of the respective role of ion exchange and water permeation. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 127: 25-32.
- Dran J.C., Della Mea G., Paccagnella A., Petit J.C., Trotignon L., 1988b. The aqueous dissolution of alkali silicate glasses: reappraisal of mechanisms by H and Na depth profiling with high energy ion beams. *Physics and Chemistry of Glasses*, 29: 249-255.
- Dussossoy J.L., Dubois C., Vernaz E., Chambaudet A., 1991. Effect of surface finish on nuclear glass dissolution rate. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 257: 109-115.
- Dyer A., Heywood B., Szyrokyj N., 2006. Cation exchange in the synthetic gismondine-zeolite MAP. *Microporous and Mesoporous Materials*, 92(1-3): 161-164.
- Eaton W.C., 1995. GTS Duratek, phase I Hanford low-level waste melter tests: Final report. WHC-SD-WM-VI-027, Vitreous State Laboratory, The Catholic University of America.
- Ebert W.L., Bates J.K., Bourcier W.L., 1991. The hydration of borosilicate waste glass in liquid water and steam at 200°C. *Waste Management*, 11(4): 205-221.

- Ebert W.L., Bates J.K., Buck E.C., Bradley C.R., 1992. Accelerated glass reaction under PCT conditions. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 294: 569-576.
- Ebert W.L., Bates J.K., 1993. A comparison of glass reaction at high and low glass surface/solution volume. *Nuclear Technology*, 104(3): 372-384.
- Ebert W.L., Bakel A.J., Brown N.R., 1996. Measurement of the glass dissolution rate in the presence of alteration phases, *Proceedings of International Conference Nuclear and Hazardous Waste Management, Spectrum'96*. American Nuclear Society, p. 453-460.
- Ebert W.L., Tam S.-W., 1996. Dissolution rates of DWPF glasses from long-term PCT. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 465: 149-156.
- Ersoy O., Sen E., Aydar E., Tatar I., Celik H.H., 2010. Surface area and volume measurements of volcanic ash particles using micro-computed tomography (micro-CT): A comparison with scanning electron microscope (SEM) stereoscopic imaging and geometric considerations. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 196(3-4): 281-286.
- Faghihian H., Kamali M., 2003. Synthesis of Na-Pc zeolite from perlite and study of its ability to remove cyanide from liquid wastes. *International Journal of Environment and Pollution*, 19(6): 557-566.
- Fajula F., Nicolas S., Drenzo F., Gueguen C., Figueras F., 1989. Kinetics and mechanism of crystal-growth of zeolite omega. In: Occelli, M.L., Robson, H.E. (Eds.), *Zeolite Synthesis*. American Chemical Society, p. 493-505.
- Falth L., 1981. Crystallisation of large zeolite crystals in the $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system. In: Sersale, R., Colella, C., Aiello, R. (Editors), *Fifth International Conference on Zeolites*, Napoli, p. 45-48.
- Feng P.Y., Bu X.H., Stucky G.D., 1997. Hydrothermal syntheses and structural characterization of zeolite analogue compounds based on cobalt phosphate. *Nature*, 388(6644): 735-741.
- Feng X.D., Bates J.K., Buck E.C., Bradley C.R., Gong M.L., 1993. Long-term comparison of dissolution behavior between fully radioactive and simulated nuclear waste glasses. *Nuclear Technology*, 104(2): 193-206.
- Fernández J.M., Duran A., Navarro-Blasco I., Lanas J., Sirera R., Alvarez J.I., 2013. Influence of nanosilica and a polycarboxylate ether superplasticizer on the performance of lime mortars. *Cement and Concrete Research*, 43: 12-24.
- Ferrand K., Abdelouas A., Grambow B., 2006. Water diffusion in the simulated French nuclear waste SON 68 contacting silica rich solutions: Experimental and modeling. *Journal of Nuclear Materials*, 355: 54-67.
- Flanigen E.M., 1973. A review and new perspectives in zeolite crystallization, *Molecular Sieves*. Advances in Chemistry. American Chemical Society, p. 119-139.
- Flanigen E.M., Khatami H., Szymanski H.A., 1974. Infrared Structural Studies of Zeolite Frameworks, *Molecular Sieve Zeolites-I*. Advances in Chemistry. American Chemical Society, p. 201-229.
- Flanigen E.M., Lok B.M., Patton R.L., Wilson S.T., 1986. Aluminophosphate molecular-sieves and the periodic-table. *Pure and Applied Chemistry*, 58(10): 1351-1358.

- Fournier M., Frugier P., Gin S., 2013. Effect of zeolite formation on borosilicate glass dissolution kinetics. *Procedia Earth and Planetary Science*, 7: 264-267.
- Fournier M., Frugier P., Gin S., 2014. Resumption of alteration at high temperature and pH: Rates measurements and comparison with initial rates. *Procedia Materials Science*, 7: 202-208.
- Fournier M., Ull A., Nicoleau E., Inagaki Y., Odorico M., Gin S., Frugier P., 2016. About glass powder reactive surfaces under leaching conditions. *en rédaction*, soumis.
- Fritz B., Clement A., Amal Y., Noguera C., 2009. Simulation of the nucleation and growth of simple clay minerals in weathering processes: The NANOKIN code. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(5): 1340-1358.
- Frugier P., Martin C., Ribet I., Advocat T., Gin S., 2005. The effect of composition on the leaching of three nuclear waste glasses: R7T7, AVM and VRZ. *Journal of Nuclear Materials*, 346(2-3): 194-207.
- Frugier P., Gin S., Lartigue J.E., Deloule E., 2006. SON68 glass dissolution kinetics at high reaction progress: Mechanisms accounting for the residual alteration rate. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 932: 305-312.
- Frugier P., Gin S., Minet Y., Chave T., Bonin B., Godon N., Lartigue J.E., Jollivet P., Ayrat A., De Windt L., Santarini G., 2008. SON68 nuclear glass dissolution kinetics: Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model. *Journal of Nuclear Materials*, 380(1-3): 8-21.
- Frugier P., Chave T., Gin S., Lartigue J.E., 2009. Application of the GRAAL model to leaching experiments with SON68 nuclear glass in initially pure water. *Journal of Nuclear Materials*, 392(3): 552-567.
- Gabelica Z., Derouane E.G., Blom N., 1983. Synthesis and characterization of ZSM-5 type zeolites: III. A critical evaluation of the role of alkali and ammonium cations. *Applied Catalysis A*, 5(1): 109-117.
- Gallé C., Peycelon H., Le Bescop P., Bejaoui S., L'Hostis V., Bary B., Bouniol P., Richet C., 2006. Concrete long-term behaviour in the context of nuclear waste management: Experimental and modelling research strategy. *Journal de Physique IV*, 136: 25-38.
- Gan X.Y., Zhang Z.T., Yuan W.Y., Wang L., Bai Y., Ma H., 2011. Long-term product consistency test of simulated 90-19/Nd HLW glass. *Journal of Nuclear Materials*, 408(1): 102-109.
- Gartner E.M., Kurtis K.E., Monteiro P.J.M., 2000. Proposed mechanism of C-S-H growth tested by soft X-ray microscopy. *Cement and Concrete Research*, 30(5): 817-822.
- Gatta G.D., Birch W.D., Rotiroti N., 2010. Reinvestigation of the crystal structure of the zeolite gobbinsite: A single-crystal X-ray diffraction study. *American Mineralogist*, 95(4): 481-486.
- Gatta G.D., Lotti P., Nestola F., Pasqual D., 2012. On the high-pressure behavior of gobbinsite, the natural counterpart of the synthetic zeolite Na-P2. *Microporous and Mesoporous Materials*, 163: 259-269.
- Gauthier A., Thomassin J.-H., Le Coustumer P., 1999. Rôle de matériaux zéolitiques lors de l'altération expérimentale du verre nucléaire R7T7. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA: Earth and Planetary Science*, 329(5): 331-336.

- Geisler T., Janssen A., Scheiter D., Stephan T., Berndt J., Putnis A., 2010. Aqueous corrosion of borosilicate glass under acidic conditions: A new corrosion mechanism. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(28-30): 1458-1465.
- Geisler T., Nagel T., Kilburn M.R., Janssen A., Icenhower J.P., Fonseca R.O.C., Grange M., Nemchin A.A., 2015. The mechanism of borosilicate glass corrosion revisited. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 158: 112-129.
- Ghobarkar H., Schaf O., 1999. Synthesis of gismondine-type zeolites by the hydrothermal method. *Materials Research Bulletin*, 34(4): 517-525.
- Ghobarkar H., Schäfer O., 1999. Effect of temperature on hydrothermal synthesis of analcime and viséite. *Materials Science and Engineering B*, 60(3): 163-167.
- Giffaut E., Grive M., Blanc P., Vieillard P., Colas E., Gailhanou H., Gaboreau S., Marty N., Made B., Duro L., 2014. Andra thermodynamic database for performance assessment: ThermoChimie. *Applied Geochemistry*, 49: 225-236.
- Gin S., 1995. Control of R7T7 nuclear glass alteration kinetics under saturation conditions. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 412: 189-196.
- Gin S., Mestre J.P., 2001. SON 68 nuclear glass alteration kinetics between pH 7 and pH 11.5. *Journal of Nuclear Materials*, 295(1): 83-96.
- Gin S., Jégou C., Frugier P., Minet Y., 2008. Theoretical consideration on the application of the Aagaard-Helgeson rate law to the dissolution of silicate minerals and glasses. *Chemical Geology*, 255(1-2): 14-24.
- Gin S., Guittonneau C., Godon N., Neff D., Rebiscoul D., Cabié M., Mostefaoui S., 2011. Nuclear Glass Durability: New Insight into Alteration Layer Properties. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(38): 18696-18706.
- Gin S., Beaudoux X., Angéli F., Jégou C., Godon N., 2012. Effect of composition on the short-term and long-term dissolution rates of ten borosilicate glasses of increasing complexity from 3 to 30 oxides. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(18-19): 2559-2570.
- Gin S., Ryan J.V., Schreiber D.K., Neeway J., Cabié M., 2013. Contribution of atom-probe tomography to a better understanding of glass alteration mechanisms: Application to a nuclear glass specimen altered 25 years in a granitic environment. *Chemical Geology*, 349-350: 99-109.
- Gin S., Jollivet P., Fournier M., Angeli F., Frugier P., Charpentier T., 2015a. Origin and consequences of silicate glass passivation by surface layers. *Nature Communications*, 6.
- Gin S., Jollivet P., Fournier M., Berthon C., Wang Z., Mitroshkov A., Zhu Z., Ryan J.V., 2015b. The fate of silicon during glass corrosion under alkaline conditions: A mechanistic and kinetic study with the International Simple Glass. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 151: 68-85.
- Gislason S.R., Oelkers E.H., 2003. Mechanism, rates, and consequences of basaltic glass dissolution: II. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of pH and temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(20): 3817-3832.
- Glasser F.P., 1985. The role of ceramics, cement and glass in the immobilization of radioactive wastes. *Transactions and Journal of the British Ceramic Society*, 84: 1-8.

- Gong W.L., Wang L.M., Ewing R.C., Vernaz E., Bates J.K., Ebert W.L., 1998. Analytical electron microscopy study of surface layers formed on the French SON68 nuclear waste glass during vapor hydration at 200°C. *Journal of Nuclear Materials*, 254(2-3): 249-265.
- Gora L., Thompson R.W., 1995. Investigations of secondary nucleation by initial breeding in clear solution zeolite NaA systems. *Zeolites*, 15(6): 526-534.
- Gora L., Streletsky K., Thompson R.W., Phillies G.D.J., 1997a. Study of the effects of initial-bred nuclei on zeolite NaA crystallization by quasi-elastic light scattering spectroscopy and electron microscopy. *Zeolites*, 19(2-3): 98-106.
- Gora L., Streletsky K., Thompson R.W., Phillies G.D.J., 1997b. Study of the crystallization of zeolite NaA by quasi-elastic light-scattering spectroscopy and electron microscopy. *Zeolites*, 18(2-3): 119-131.
- Gottardi G., Galli E., 1985. *Natural zeolites*. Springer-Verlag.
- Grambow B., 1984. A general rate equation for nuclear waste glass corrosion. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 44: 15-27.
- Grambow B., Hermansson H.P., Björner I.K., Werme L., 1985. Glass/water reaction with and without bentonite present - Experiment and model. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 50: 187-194.
- Grambow B., 1991. What do we know about nuclear waste glass performance in the repository near-field? In: Sellin, P., Apted, M.J., Gago, J. (Eds.), *Proceedings from the Technical Workshop on Near-field performance Assessment for High-level Waste*. SKB Technical Report 91-59, p. 25-48.
- Grambow B., Müller R., 2001. First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment. *Journal of Nuclear Materials*, 298(1-2): 112-124.
- Grangeon S., Claret F., Linard Y., Chiaberge C., 2013. X-ray diffraction: a powerful tool to probe and understand the structure of nanocrystalline calcium silicate hydrates. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, 69: 465-473.
- Haaker R., Malow G., Offermann P., 1984. The effect of phase formation on glass leaching. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 44: 121-128.
- Hakansson U., Falth L., Hansen S., 1990. Structure of a high-silica variety of zeolite Na-P. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 46: 1363-1364.
- Hansen S., Hakansson U., Falth L., 1990. Structure of synthetic zeolite Na-P2. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 46: 1361-1362.
- Harrison C.C., Loton N., 1995. Novel routes to designer silicas: Studies of the decomposition of $(M^+)_2[Si(C_6H_4O_2)_3].xH_2O$. Importance of M^+ identity of the kinetics of oligomerisation and the structural characteristics of the silicas produced. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 91(23): 4287-4297.
- Hay R.L., 1978. Geologic occurrence of zeolites. In: Sand, L.B., Mumpton, F.A. (Eds.), *Natural zeolites: occurrence, properties, use*. Pergamon Press, p. 135-143.
- Hayward P.J., 1988. The use of glass ceramics for immobilising high level wastes from nuclear fuel recycling. *Glass Technology*, 29: 122-136.

- Helliwell M., Kaucic V., Cheetham G.M.T., Harding M.M., Kariuki B.M., Rizkallah P.J., 1993. Structure determination from small crystals of two aluminophosphates, CrAPO-14 and SAPO-43. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 49: 413-420.
- Hellmann R., Wirth R., Daval D., Barnes J.-P., Penisson J.-M., Tisserand D., Epicier T., Florin B., Hervig R.L., 2012. Unifying natural and laboratory chemical weathering with interfacial dissolution–reprecipitation: A study based on the nanometer-scale chemistry of fluid–silicate interfaces. *Chemical Geology*, 294-295: 203-216.
- Hellmann R., Cotte S., Cadel E., Malladi S., Karlsson L.S., Lozano-Perez S., Cabié M., Seyeux A., 2015. Nanometre-scale evidence for interfacial dissolution–reprecipitation control of silicate glass corrosion. *Nature Materials*, 14(3): 307-311.
- Hincapie B.O., Garces L.J., Zhang Q.H., Sacco A., Suib S.L., 2004. Synthesis of mordenite nanocrystals. *Microporous and Mesoporous Materials*, 67(1): 19-26.
- House W.A., 1994. The role of surface complexation in the dissolution kinetics of silica. Effects of monovalent and divalent ions at 25°C. *Journal of Colloid and Interface Science*, 163(2): 379-390.
- Houston J.R., Herberg J.L., Maxwell R.S., Carroll S.A., 2008. Association of dissolved aluminum with silica: Connecting molecular structure to surface reactivity using NMR. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(14): 3326-3337.
- Houston J.R., Maxwell R.S., Carroll S.A., 2009. Transformation of meta-stable calcium silicate hydrates to tobermorite: reaction kinetics and molecular structure from XRD and NMR spectroscopy. *Geochemical Transactions*, 10.
- Hudson G.A., Bacon F.R., 1958. Inhibition of alkaline attack on soda-lime glass. *American Ceramic Society Bulletin*, 37: 185-188.
- Huo Z., Xu X., Lu Z., Song J., He M., Li Z., Wang Q., Yan L., 2012. Synthesis of zeolite NaP with controllable morphologies. *Microporous and Mesoporous Materials*, 158: 137-140.
- Icenhower J.P., McGrail B.P., Shaw W.J., Pierce E.M., Nachimuthu P., Shuh D.K., Rodriguez E.A., Steele J.L., 2008. Experimentally determined dissolution kinetics of Na-rich borosilicate glass at far from equilibrium conditions: Implications for Transition State Theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(12): 2767-2788.
- Iler R.K., 1973. Effect of adsorbed alumina on solubility of amorphous silica in water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 43(2): 399-408.
- Iler R.K., 1979. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry of Silica*. John Wiley & Sons Inc.
- Inagaki S., Ogura M., Inami T., Sasaki Y., Kikuchi E., Matsukata M., 2004. Synthesis of MCM-41-type mesoporous materials using filtrate of alkaline dissolution of ZSM-5 zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 74(1-3): 163-170.
- Inagaki Y., Idemitsu K., Arima T., Maeda T., Ogawa H., Itonaga F., 2002. Alteration-phase formation and associated cesium release during alteration of R7T7 waste glass. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 713: 589-596.
- Inagaki Y., Shinkai A., Idemitsu K., Arima T., Yoshikawa H., Yui M., 2006. Aqueous alteration of Japanese simulated waste glass P0798: Effects of alteration-phase formation on alteration rate and cesium retention. *Journal of Nuclear Materials*, 354(1-3): 171-184.

- Inagaki Y., Makigaki H., Idemitsu K., Arima T., Mitsui S.-I., Noshita K., 2012. Initial dissolution rate of a Japanese simulated high-level waste glass P0798 as a function of pH and temperature measured by using micro-channel flow-through test method. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 49(4): 438-449.
- Inagaki Y., Kikunaga T., Idemitsu K., Arima T., 2013. Initial dissolution rate of the International Simple Glass as a function of pH and temperature measured using microchannel flow-through test method. *International Journal of Applied Glass Science*, 4(4): 317-327.
- ISO, 2006. Statistics - Vocabulary and symbols - Part 1: General statistical terms and terms used in probability. ISO 3534-1.
- Iyoki K., Kamimura Y., Itabashi K., Shimojima A., Okubo T., 2010. Synthesis of MTW-type zeolites in the absence of organic structure-directing agent. *Chemistry Letters*, 39(7): 730-731.
- Jantzen C.M., 1986. Systems approach to nuclear waste glass development. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 84(1-3): 215-225.
- Jantzen C.M., Brown K.G., Pickett J.B., 2010. Durable glass for thousands of years. *International Journal of Applied Glass Science*, 1(1): 38-62.
- Jégou C., 1998. Mise en évidence expérimentale des mécanismes limitant l'altération du verre R7T7 en milieu aqueux. Critique et proposition d'évolution du formalisme cinétique, Thèse de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc.
- Jégou C., Gin S., Larché F., 2000. Alteration kinetics of a simplified nuclear glass in an aqueous medium: effects of solution chemistry and of protective gel properties on diminishing the alteration rate. *Journal of Nuclear Materials*, 280(2): 216-229.
- Jercinovic M.J., Keil K., Smith M.R., Schmitt R.A., 1990. Alteration of basaltic glasses from north-central British Columbia, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(10): 2679-2696.
- Jollivet P., Angeli F., Cailleteau C., Devreux F., Frugier P., Gin S., 2008. Investigation of gel porosity clogging during glass leaching. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(45-46): 4952-4958.
- Jollivet P., Frugier P., Parisot G., Mestre J.P., Brackx E., Gin S., Schumacher S., 2012a. Effect of clayey groundwater on the dissolution rate of the simulated nuclear waste glass SON68. *Journal of Nuclear Materials*, 420(1-3): 508-518.
- Jollivet P., Gin S., Schumacher S., 2012b. Forward dissolution rate of silicate glasses of nuclear interest in clay-equilibrated groundwater. *Chemical Geology*, 330-331: 207-217.
- Kagan M., Lockwood G.K., Garofalini S.H., 2014. Reactive simulations of the activation barrier to dissolution of amorphous silica in water. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(20): 9294-9301.
- Kamimura Y., Tanahashi S., Itabashi K., Sugawara A., Wakihara T., Shimojima A., Okubo T., 2010. Crystallization behavior of zeolite Beta in OSDA-Free, seed-assisted synthesis. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(3): 744-750.
- Kamimura Y., Itabashi K., Okubo T., 2012a. Seed-assisted, OSDA-free synthesis of MTW-type zeolite and "Green MTW" from sodium aluminosilicate gel systems. *Microporous and Mesoporous Materials*, 147(1): 149-156.

- Kamimura Y., Iyoki K., Elangovan S.P., Itabashi K., Shimojima A., Okubo T., 2012b. OSDA-free synthesis of MTW-type zeolite from sodium aluminosilicate gels with zeolite beta seeds. *Microporous and Mesoporous Materials*, 163: 282-290.
- Kang S.J., Egashira K., Yoshida A., 1998. Transformation of a low-grade Korean natural zeolite to high cation exchanger by hydrothermal reaction with or without fusion with sodium hydroxide. *Applied Clay Science*, 13(2): 117-135.
- Kerr G.T., 1966. Chemistry of crystalline aluminosilicates. I. Factors affecting the formation of zeolite A. *The Journal of Physical Chemistry*, 70(4): 1047-1050.
- Kirkpatrick R.J., Yarger J.L., McMillan P.F., Yu P., Cong X.D., 1997. Raman spectroscopy of C-S-H, tobermorite, and jennite. *Advanced Cement Based Materials*, 5(3-4): 93-99.
- Ko Y.S., Ahn W.S., 2004. Crystallization of zeolite L from Na_2O - K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O system. *Powder Technology*, 145(1): 10-19.
- Ko Y.S., Ahn W.S., 2008. Hydrothermal synthesis of zeolite L in a Na^+/K^+ mixed alkali system. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25(6): 1546-1552.
- Kohoutkova M., Klouzkova A., Maixner J., Mrazova M., 2007. Preparation and characterization of analcime powders by X-ray and SEM analyses. *Ceramics-Silikaty*, 51(1): 9-14.
- Komarneni S., Roy R., 1988. A Cesium-Selective Ion Sieve Made by Topotactic Leaching of Phlogopite Mica. *Science*, 239(4845): 1286-1288.
- Koning E., Gehlen M., Flank A.M., Calas G., Epping E., 2007. Rapid post-mortem incorporation of aluminum in diatom frustules: Evidence from chemical and structural analyses. *Marine Chemistry*, 106(1-2): 208-222.
- Konya P., Szakall S., 2011. Occurrence, composition and paragenesis of the zeolites and associated minerals in the alkaline basalt of a maar-type volcano at Halap Hill, Balaton Highland, Hungary. *Mineralogical Magazine*, 75(6): 2869-2885.
- Lasaga A.C., 1995. Fundamental approaches in describing mineral dissolution and precipitation rates. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 31: 23-86.
- Le Gal X., Crovisier J.L., Gauthier-Lafaye F., Honnorez J., Grambow B., 1999. Meteoric alteration of Icelandic volcanic glass: long-term changes in the mechanism. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA: Earth and Planetary Science*, 329(3): 175-181.
- Lechert H., 1998. The pH value and its importance for the crystallization of zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 22(4-6): 521-523.
- Ledieu A., Devreux F., Barboux P., 2005. The role of aluminium in the durability of aluminoborosilicate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, 46(1): 12-20.
- Lee Y.J., Lee J.S., Yoon K.B., 2005. Synthesis of long zeolite-L crystals with flat facets. *Microporous and Mesoporous Materials*, 80(1-3): 237-246.
- Lewin J.C., 1961. The dissolution of silica from diatom walls. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 21(3-4): 182-198.
- Lichtner P.C., 1996. Modeling reactive flow and transport in natural systems, Rome Seminar on Environmental Geochemistry, Rome.

- Linard Y., Advocat T., Jegou C., Richet P., 2001a. Thermochemistry of nuclear glasses: Application to weathering studies. *J. Non-Cryst. Solids*, 289: 135-143.
- Linard Y., Yamashita I., Atake T., Rogez J., Richet P., 2001b. Thermochemistry of nuclear waste glasses: an experimental determination. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 286(3): 200-209.
- Liu C., Gu W., Kong D., Guo H., 2014. The significant effects of the alkali-metal cations on ZSM-5 zeolite synthesis: From mechanism to morphology. *Microporous and Mesoporous Materials*, 183: 30-36.
- Mainguy M., Tognazzi C., Torrenti J.-M., Adenot F., 2000. Modelling of leaching in pure cement paste and mortar. *Cement and Concrete Research*, 30(1): 83-90.
- Majano G., Darwiche A., Mintova S., Valtchev V., 2009. Seed-induced crystallization of nanosized Na-ZSM-5 Crystals. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(15): 7084-7091.
- Makigaki H., Inagaki Y., Idemitsu K., Arima T., Mitsui S., Banba T., Noshita K., 2009. Measurement of initial dissolution rate of P0798 simulated HLW glass by using micro-reactor flow-through test method. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1193: 307-314.
- Malow G., 1986. Testing and evaluation of solidified high-level waste forms, Joint annual progress report 1983, Commission of the European Communities, Luxembourg.
- Marra J., Crawford C., Peeler D., 2012. Letter report on compositional measurements of "Common Simple" Glass. SRNL-L3100-2012-00092, Savannah River National Laboratory.
- Martínez-Rubí Y., Retuert J., Yazdani-Pedram M., Barbosa M., Arias J.L., 2008. Nucleation and selective growth of polymorphs of calcium carbonate on organic-inorganic hybrid films. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 53(1): 1353-1357.
- McCarthy G.J., Davidson M.T., 1975. Ceramic nuclear waste forms: I. Crystal chemistry and phase formation. *Bulletin of the American Ceramic Society*, 54: 782-786.
- McCusker L.B., Baerlocher C., Nawaz R., 1985. Rietveld refinement of the crystal-structure of the new zeolite mineral gobbinsite. *Zeitschrift für Kristallographie*, 171(3-4): 281-289.
- McKinley I.G., 1992. The management of long lived nuclear waste. *Energy Policy*, 20(7): 683-692.
- Milton R.M., 1961. Crystalline zeolite B. United States Patent Office, 3,008,803.
- Ming D.W., Mumpton F.A., 1989. Zeolites in soils. In: Dixon, J.B., Weed, S.B. (Eds.), *Minerals of Soil Environments: SSSA Book Series - 1*. Soil Science Society of America, p. 873-911.
- Mochida I., Eguchi S., Hironaka M., Nagao S., Sakanishi K., Whitehurst D.D., 1997. The effects of seeding in the synthesis of zeolite MCM-22 in the presence of hexamethylenimine. *Zeolites*, 18(2-3): 142-151.
- Muller I.S., Buechele A.C., Pegg I.L., Macedo P.B., 1991. Non-linear effects of glass composition on chemical durability: physical stability of surface layers. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 257: 91-98.

- Muller I.S., 1997. Renewal of corrosion progress after long-term leaching, *Summer Session Proceedings on Glass: Scientific Research for High Performance Containment*. CEA/Valrhô, p. 269-274.
- Muller I.S., Ribet S., Pegg I.L., Gin S., Frugier P., 2006. Characterization of alteration phases on HLW glasses after 15 years of PCT leaching. *Ceramic Transactions*, 176: 191-200.
- Neeway J., Abdelouas A., Grambow B., Schumacher S., 2011. Dissolution mechanism of the SON68 reference nuclear waste glass: New data in dynamic system in silica saturation conditions. *Journal of Nuclear Materials*, 415(1): 31-37.
- Neeway J., Abdelouas A., Grambow B., Schumacher S., Martin C., Kogawa M., Utsunomiya S., Gin S., Frugier P., 2012. Vapor hydration of SON68 glass from 90°C to 200°C: A kinetic study and corrosion products investigation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(21): 2894-2905.
- Nery J.G., Mascarenhas Y.P., Cheetham A.K., 2003. A study of the highly crystalline, low-silica, fully hydrated zeolite P ion exchanged with (Mn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) cations. *Microporous and Mesoporous Materials*, 57(3): 229-248.
- Oelkers E.H., 2001. General kinetic description of multioxide silicate mineral and glass dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(21): 3703-3719.
- Oelkers E.H., Gislason S.R., 2001. The mechanism, rates and consequences of basaltic glass dissolution: I. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of aqueous Al, Si and oxalic acid concentration at 25°C and pH=3 and 11. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 65(21): 3671-3681.
- Ojovan M., Lee W., 2011. Glassy Wasteforms for Nuclear Waste Immobilization. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 42(4): 837-851.
- Okuyama K., Sasahira A., Noshita K., Yoshida T., Kato K., Nagasaki S., Ohe T., 2007. A fast and sensitive method for evaluating nuclides migration characteristics in rock medium by using micro-channel reactor concept. *Physics and Chemistry of the Earth*, 32(1-7): 463-468.
- Okuyama K., Sasahira A., Noshita K., Ohe T., 2008. A method for determining both diffusion and sorption coefficients of rock medium within a few days by adopting a micro-reactor technique. *Applied Geochemistry*, 23(8): 2130-2136.
- Papelis C., Um W., Russell C.E., Chapman J.B., 2003. Measuring the specific surface area of natural and manmade glasses: effects of formation process, morphology, and particle size. *Colloids and Surfaces A*, 215(1-3): 221-239.
- Patyn J., Van Iseghem P., Timmermans W., 1989. The long-term corrosion and modelling of two simulated Belgian reference high-level waste glasses - Part II. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 176: 299-306.
- Pavlova A., Trinh T.T., van Santen R.A., Meijer E.J., 2013. Clarifying the role of sodium in the silica oligomerization reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(4): 1123-1129.
- Pierce E.M., McGrail B.P., Martin P.F., Marra J., Arey B.W., Geiszler K.N., 2007. Accelerated weathering of high-level and plutonium-bearing lanthanide borosilicate waste glasses under hydraulically unsaturated conditions. *Applied Geochemistry*, 22(9): 1841-1859.

- Pierce E.M., Rodriguez E.A., Calligan L.J., Shaw W.J., Pete McGrail B., 2008. An experimental study of the dissolution rates of simulated aluminoborosilicate waste glasses as a function of pH and temperature under dilute conditions. *Applied Geochemistry*, 23(9): 2559-2573.
- Pierce E.M., Reed L.R., Shaw W.J., McGrail B.P., Icenhower J.P., Windisch C.F., Cordova E.A., Broady J., 2010. Experimental determination of the effect of the ratio of B/Al on glass dissolution along the nepheline (NaAlSiO₄)–malinkoite (NaBSiO₄) join. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(9): 2634-2654.
- Pluth J.J., Smith J.V., Bennett J.M., 1989. Magnesium aluminophosphate with encapsulated di-n-propylamine: gismondine structure, charge-coupling between framework magnesium and ammonium ion, and molecular disorder. *Journal of the American Chemical Society*, 111(5): 1692-1698.
- Poinssot C., Fillet C., Gras J.M., 2010. 14 - Post-containment performance of geological repository systems: source-term release and radionuclide migration in the near- and far-field environments. In: Ahn, J., Apted, M.J. (Eds.), *Geological Repository Systems for Safe Disposal of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Waste*. Woodhead Publishing, p. 421-493.
- Poinssot C., Gin S., 2012. Long-term Behavior Science: The cornerstone approach for reliably assessing the long-term performance of nuclear waste. *Journal of Nuclear Materials*, 420(1-3): 182-192.
- Rajmohan N., Frugier P., Gin S., 2010. Composition effects on synthetic glass alteration mechanisms: Part 1. Experiments. *Chemical Geology*, 279(3-4): 106-119.
- Ramirez S., Cuevas J., Vigil R., Leguey S., 2002. Hydrothermal alteration of "La Serrata" bentonite (Almeria, Spain) by alkaline solutions. *Applied Clay Science*, 21(5-6): 257-269.
- Rébiscoul D., Rieutord F., Né F., Frugier P., Cubitt R., Gin S., 2007. Water penetration mechanisms in nuclear glasses by X-ray and neutron reflectometry. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353(22-23): 2221-2230.
- Rébiscoul D., Bruguier F., Magnin V., Gin S., 2011. Glass composition impact on water reactivity at the glass surface Goldschmidt Conference, Prague.
- Regis A.J., Sand L.B., Calmon C., Gilwood M.E., 1960. Phase studies in the portion of the soda-alumina-silica water system producing zeolites. *Journal of Physical Chemistry*, 64(10): 1567-1571.
- Ribet S., Gin S., 2004. Role of neoformed phases on the mechanisms controlling the resumption of SON68 glass alteration in alkaline media. *Journal of Nuclear Materials*, 324(2-3): 152-164.
- Ribet S., Muller I.S., Pegg I.L., Gin S., Frugier P., 2004. Compositional effects on the long-term durability of nuclear waste glasses: A statistical approach. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 824: 309-314.
- Riley C.M., Rose W.I., Bluth G.J.S., 2003. Quantitative shape measurements of distal volcanic ash. *Journal of Geophysical Research, Solid Earth*, 108(B10).
- Ringwood A.E., Kesson S.E., Ware N.G., Hibberson W., Major A., 1979. Immobilisation of high level nuclear reactor wastes in SYNROC. *Nature*, 278(5701): 219-223.
- Robson H., 1978. Synthesizing zeolites. *Chemtech*, 8(3): 176-180.

- Sales B.C., Boatner L.A., 1986. Physical and chemical characteristics of lead-iron phosphate nuclear waste glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 79(1-2): 83-116.
- Sang J.C., Barkatt A., Talmy I.G., Norr M.K., 1992. Increases in leach rate due to possible cracking in silicate glasses. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 294: 583-589.
- Schoebel R.O., 1975. Stabilization of high level waste in ceramic form. *Bulletin of the American Ceramic Society*, 54(4): 459.
- Schropfer L., Joswig W., 1997. Structure analyses of a partially dehydrated synthetic Caggarronite single crystal under different T, pH₂O conditions. *European Journal of Mineralogy*, 9(1): 53-65.
- Strachan D.M., Croak T.L., 1998. The dependence of long-term dissolution on glass composition, *Proceedings of the Eighth International Conference, High-Level Radioactive Waste Management*. American Nuclear Society, LaGrange Park, p. 616-618.
- Strachan D.M., Croak T.L., 2000. Compositional effects on long-term dissolution of borosilicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 272(1): 22-33.
- Strachan D.M., 2001. Glass dissolution: testing and modeling for long-term behavior. *Journal of Nuclear Materials*, 298(1-2): 69-77.
- Stroncik N.A., Schmincke H.-U., 2001. Evolution of palagonite: Crystallization, chemical changes, and element budget. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2(7): 2000GC000102.
- Surdam R.C., Sheppard R.A., 1978. Zeolites in saline, alkaline-lake deposits. In: Sand, L.B., Mumpton, F.A. (Eds.), *Natural zeolites: occurrence, properties, use*. Pergamon Press, p. 145-174.
- Suzuki K., Hayakawa T., 2005. The effects of seeding in the synthesis of zeolite ZSM-48 in the presence of tetramethylammonium ion. *Microporous and Mesoporous Materials*, 77(2-3): 131-137.
- Szostak R., 1998. *Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification*. Thomson Science.
- Taylor A.M., Roy R., 1964. Zeolite studies IV: Na-P zeolites and the ion-exchanged derivatives of tetragonal Na-P. *American Mineralogist*, 49(5-6): 656-682.
- Thien B.M.J., Godon N., Ballesterio A., Gin S., Ayrat A., 2012. The dual effect of Mg on the long-term alteration rate of AVM nuclear waste glasses. *Journal of Nuclear Materials*, 427(1-3): 297-310.
- Thompson R., 1998. Recent Advances in the Understanding of Zeolite Synthesis, *Synthesis. Molecular Sieves*. Springer Berlin Heidelberg, p. 1-33.
- Tosheva L., Valtchev V.P., 2005. Nanozeolites: Synthesis, crystallization mechanism, and applications. *Chemistry of Materials*, 17(10): 2494-2513.
- Van Bennekom A.J., Buma A.G.J., Nolting R.F., 1991. Dissolved aluminium in the Weddell-Scotia Confluence and effect of Al on the dissolution kinetics of biogenic silica. *Marine Chemistry*, 35(1-4): 423-434.

- Van Cappellen P., Qiu L.Q., 1997. Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean. 1. Solubility. *Deep-Sea Research Part II -Topical Studies in Oceanography*, 44(5): 1109-1128.
- van der Lee J., De Windt L., Lagneau V., Goblet P., 2003. Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. *Computers & Geosciences*, 29(3): 265-275.
- Van Iseghem P., Timmermans W., De Batist R., 1983. Corrosion Behaviour of Truw Base and Reference Glasses. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 26: 527-534.
- Van Iseghem P., Timmermans W., Batist R.D., 1984. Parametric study of the corrosion behaviour in static distilled water of simulated european reference high level waste glasses. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 44: 55-62.
- Van Iseghem P., Grambow B., 1988. The long-term corrosion and modelling of two simulated Belgian reference high-level waste glasses. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 112: 631-639.
- Van Iseghem P., Amaya T., Suzuki Y., Yamamoto H., 1992. The role of Al_2O_3 in the long-term corrosion stability of nuclear waste glasses. *Journal of Nuclear Materials*, 190(0): 269-276.
- Vázquez J., Villares P., Jiménez-Garay R., 1997. A theoretical method for deducing the evolution with time of the fraction crystallized and obtaining the kinetic parameters by DSC, using non-isothermal techniques. *Journal of Alloys and Compounds*, 257(1-2): 259-265.
- Vernaz É., Bruezière J., 2014. History of Nuclear Waste Glass in France. *Procedia Materials Science*, 7: 3-9.
- Vernaz E.Y., Dussossoy J.L., 1992. Current state of knowledge of nuclear waste glass corrosion mechanisms: the case of R7T7 glass. *Applied Geochemistry*, 7, Supplement 1: 13-22.
- Wallace A.F., Hedges L.O., Fernandez-Martinez A., Raiteri P., Gale J.D., Waychunas G.A., Whitlam S., Banfield J.F., De Yoreo J.J., 2013. Microscopic Evidence for Liquid-Liquid Separation in Supersaturated CaCO_3 Solutions. *Science*, 341(6148): 885-889.
- Wang Y.F., Lin F., Pang W.Q., 2008. Ion exchange of ammonium in natural and synthesized zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, 160(2-3): 371-375.
- Warzywoda J., Thompson R.W., 1991. Synthesis of zeolite A in the Na/K system and the effect of seeding. *Zeolites*, 11(6): 577-582.
- Wronkiewicz D.J., Arbesman K.A., 1999. The role of alteration phases in influencing the kinetics of glass dissolution. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 608: 745-750.
- Wu Z., Song J., Ji Y., Ren L., Xiao F.-S., 2007. Organic template-free synthesis of ZSM-34 zeolite from an assistance of zeolite L seeds solution. *Chemistry of Materials*, 20(2): 357-359.
- Xie B., Song J., Ren L., Ji Y., Li J., Xiao F.-S., 2008. Organotemplate-free and fast route for synthesizing Beta zeolite. *Chemistry of Materials*, 20(14): 4533-4535.
- Xie B., Zhang H., Yang C., Liu S., Ren L., Zhang L., Meng X., Yilmaz B., Muller U., Xiao F.-S., 2011. Seed-directed synthesis of zeolites with enhanced performance in the absence of organic templates. *Chemical Communications*, 47(13): 3945-3947.

- Xing S.-B., Muller I.S., Pegg I.L., 1993. Non-linearity in glass composition dependence of dissolution rates: effect of solution pH. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 333: 549-556.
- Zhang H., Guo Q., Ren L., Yang C., Zhu L., Meng X., Li C., Xiao F.-S., 2011. Organotemplate-free synthesis of high-silica ferrierite zeolite induced by CDO-structure zeolite building units. *Journal of Materials Chemistry*, 21(26): 9494-9497.
- Zhang X., Tang D., Zhang M., Yang R., 2013. Synthesis of NaX zeolite: Influence of crystallization time, temperature and batch molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ on the particulate properties of zeolite crystals. *Powder Technology*, 235: 322-328.

Annexe 1

Caractérisation des pellicules d'altération formées en milieux alcalins par ToF-SIMS

Une caractérisation par spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) a été conduite sur un monolithe de verre altéré dans les conditions de l'essai RA-1770-10,7 après 20 jours de lixiviation. Il s'agissait de caractériser la pellicule d'altération formée au cours de la phase plateau précédant la reprise d'altération. Les résultats de cette analyse se sont révélés plus difficiles à traiter qu'ils ne le sont habituellement pour des essais menés à des pH proches de la neutralité. Il est intéressant pour l'avenir de tracer les difficultés liées aux mesures ToF-SIMS lors d'analyses d'échantillons lixiviés en milieu alcalin.

Matériel et méthode

Afin de mesurer les profils de répartition élémentaires dans le gel, des monolithes de verre altérés sont caractérisés par spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS). Ces analyses sont conduites avec un appareil ION TOF TOF-SIMS5 abrasant une surface de $200\text{ }\mu\text{m} \times 200\text{ }\mu\text{m}$ et analysant une zone $50\text{ }\mu\text{m} \times 50\text{ }\mu\text{m}$ (256×256 pixels). Les profils sont obtenus en alternant des cycles d'abrasion (3 s) et d'analyse.

L'abrasion est réalisée par une source d'ions primaires Cs^+ (1 keV) pour l'analyse des ions secondaires négatifs et O_2^+ (1 keV) pour l'analyse des ions secondaires positifs. Pour l'analyse, l'appareil est équipé d'une source d'ions primaires Bi_1^+ (25 keV). La surface de l'échantillon est neutralisée par flux pulsé d'électrons à faible énergie. Le courant des faisceaux d'ions Cs^+ et O_2^+ est de 80 nA et celui du faisceau d'ions Bi_1^+ d'environ 2 pA.

Pour qualifier le transport des ions dans l'eau porale du gel, un traçage *post mortem* est mené. Lorsqu'un monolithe est retiré du milieu réactionnel, il est rincé et plongé pendant 100 heures à température ambiante dans une solution sodique — reflétant la composition du milieu

d'origine — contenant $1,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de D_2O (diamètre de 0,27 nm) et $4,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de bleu de méthylène (diamètre de 1 nm). La pénétration dans le gel de ces deux molécules de taille différente est suivie par ToF-SIMS (analyse du deutérium, du soufre et du chlore).

Résultats et discussion

Les profils réalisés par ToF-SIMS sur des échantillons « multicouches » sont habituellement normalisés à un élément qui a une concentration constante dans l'ensemble de ces couches, afin de prendre en compte les effets du rendement d'ionisation sur l'allure du profil. Ce rôle est souvent joué par le zirconium dans le cas des verres nucléaires car il est suffisamment peu mobile et peu soluble à pH avoisinant la neutralité pour avoir une concentration quasi-constante dans la profondeur du gel et du verre sain. Le profil de Zr^- dans la pellicule d'altération et le verre sain est donné en figure A1.1. Si la diminution du nombre de coups avec la pénétration dans le gel est un effet de matrice connu, elle n'excède pas un facteur 3 sur des échantillons lixiviés à pH neutre, contre 8,5 ici. Par ailleurs, des preuves de la mobilité du zirconium à pH alcalin ont été données au chapitre 3. Ces éléments font que la normalisation au zirconium n'est pas envisageable dans cette étude et les profils suivants ne seront donc pas normalisés.

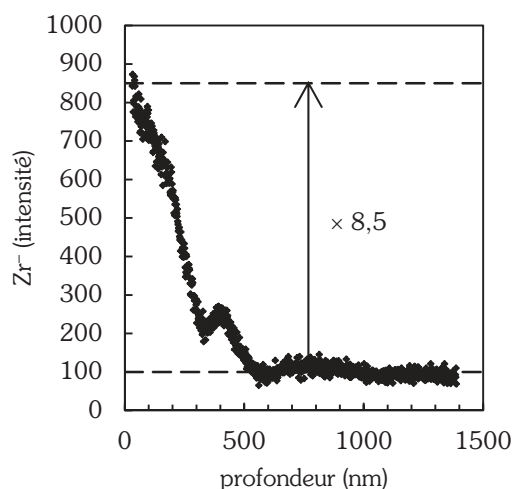


Figure A1.1 — Profil du zirconium dans la pellicule d'altération d'un échantillon altéré à pH = 10,7, 90 °C, avant la survenue d'une reprise d'altération

Les analyses ToF-SIMS en ions positifs et en ions négatifs montrent un profil perturbé dans la couche altérée. La position de l'interface³⁹ entre la couche d'altération et le verre sain est

³⁹ L'interface est par convention positionnée à la profondeur à laquelle le signal atteint le signal maximum (c.-à-d. l'intensité dans le verre sain).

déterminée à partir du signal du bore (B^+ et B^-) et diffère d'une analyse à l'autre : 920 nm environ en ions négatifs (figure A1.2.a) contre 580 nm environ en ions positifs (figure A1.2.b) — écart non attribuable à la charge de l'ion et qui pose la question de la représentativité des zones analysées. Ce résultat est très inhabituel et montre que le front d'altération ne progresse pas de manière homogène dans un échantillon altéré en milieu alcalin. Ce type de milieu entraîne la formation de figures de dissolution (ou cupules) à l'interface gel/verre sain (figure A1.2.c), déjà observées lors de l'altération de verre en environnement cimentaire (Depierre, 2012). Ces inhomogénéités sont à l'origine de zones de mélanges lors de l'analyse. La présence des figures de dissolution et les zones de mélange qu'elles induisent sont à l'origine des incertitudes sur la détermination de l'interface gel/verre sain et empêchent le calcul rigoureux de coefficients de diffusion.

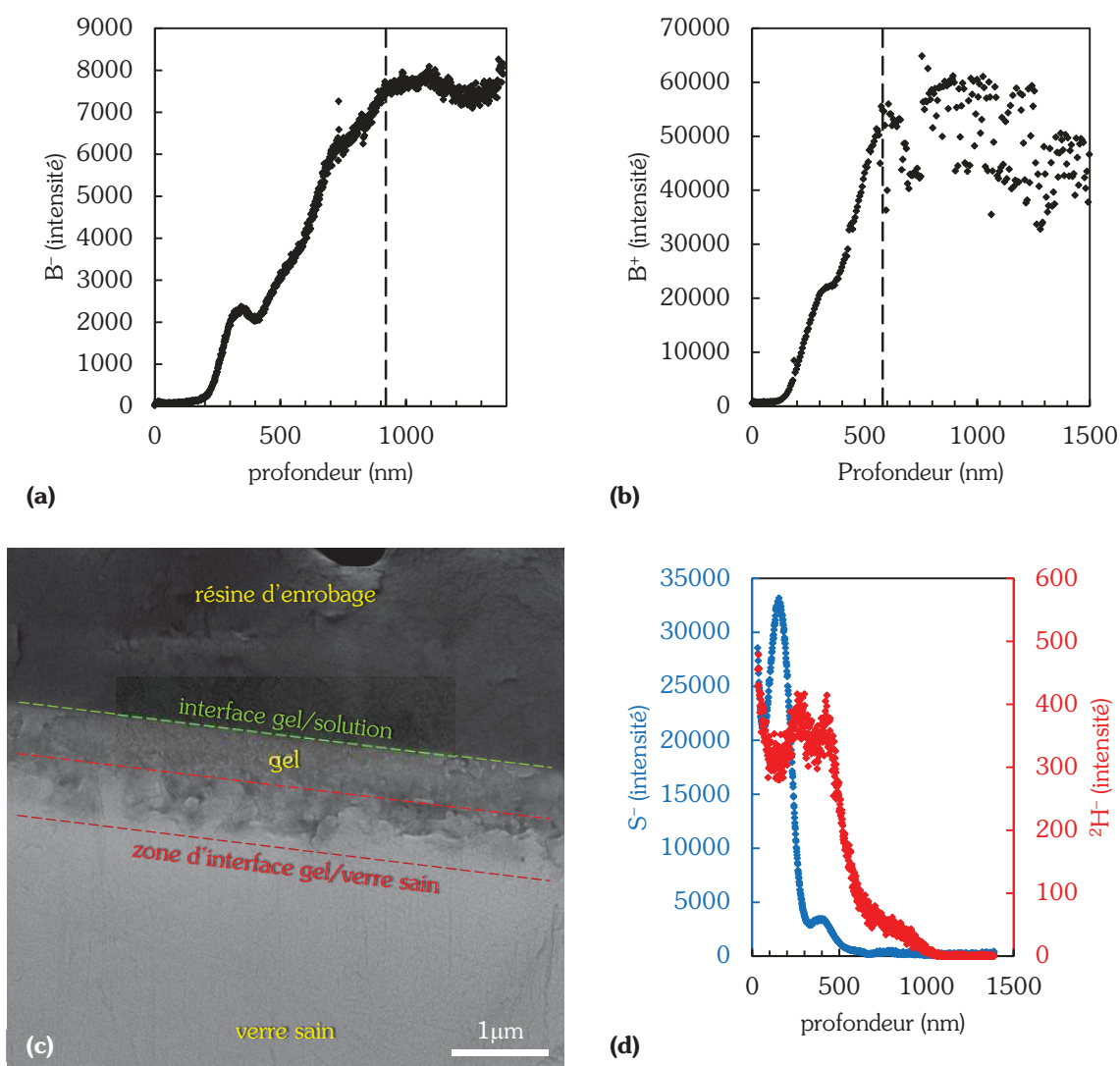


Figure A1.2 — (a, b) Profils du bore dans la couche d'altération (la ligne hachurée représente la localisation de l'interface gel/verre sain) mesurés en ions positifs et négatifs. (c) Cliché MEB de la pellicule d'altération présentant une interface gel/verre sain très irrégulière. (d) Profils de pénétration des traceurs deutérium et soufre dans le gel.

Sur la figure A1.2.d, la pénétration du deutérium ($^2\text{H}^+$, $\approx 1\,000\text{ nm}$) est plus importante que celle du bleu de méthylène (S^+ , $\approx 600\text{ nm}$), montrant qu'il existe une zone interne du gel se comportant comme un tamis moléculaire avec un seuil de coupure inférieur au nanomètre (Gin *et al.*, 2015b). L'existence de zones de mélange rend cependant sa localisation incertaine et nécessiterait des investigations supplémentaires par des techniques possédant une bonne résolution spatiale (Gin *et al.*, 2013) comme la microscopie électronique à transmission et spectrométrie des rayons X par sélection d'énergie ou spectroscopie des pertes d'énergie (EELS).

Annexe 2

Données expérimentales

RA-1770-11,3

Granulométrie : 63–125 μm

Masse de verre : 5,556 g

Surface réactive S du verre : $3,19 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Rapport S/V : 1772 m^{-1}

Echéance (j)	Si (mM)	B (mM)	Na (mM)	Al (mM)	Zr (mM)	Ca (mM)
0,3	5,53	4,00	252,34	0,65	–	–
1,0	12,22	9,15	245,81	1,32	–	–
2,2	34,71	29,56	439,20	2,28	–	–
5,0	85,64	84,50	460,54	1,71	–	–
6,0	101,55	102,14	471,85	1,38	–	–
9,1	148,40	165,16	508,30	0,32	–	–
12,0	174,48	204,40	539,75	0,21	–	–
15,0	193,49	231,98	592,62	0,18	–	–
19,0	205,31	250,94	593,00	0,13	–	–
22,1	203,99	254,22	608,63	0,15	–	–
26,0	214,50	264,72	675,78	0,23	–	–
30,0	217,34	262,87	754,47	0,31	–	–
40,0	215,73	262,91	798,99	0,38	–	–
Echéance (j)	Si (nm)	B (nm)	Na (nm)	Al (nm)	Zr (nm)	Ca (nm)
0,3	133,8	182,3	–	125,1	–	–
1,0	297,1	420,2	–	254,8	–	–
2,2	885,4	1439,3	–	459,2	–	–
5,0	2263,2	4459,3	–	347,0	–	–
6,0	2718,4	5560,1	–	280,9	–	–
9,1	4126,9	10254,7	–	75,2	–	–
12,0	4994,0	14386,0	–	54,8	–	–
15,0	5682,4	18715,0	–	49,5	–	–
19,0	6048,3	22686,8	–	38,6	–	–
22,1	6064,3	24477,0	–	43,8	–	–
26,0	6552,7	46003,5	–	60,1	–	–
30,0	6801,4	48219,4	–	77,3	–	–
40,0	6810,7	49420,9	–	89,9	–	–

RA-1770-11,0

Granulométrie : 63–125 µm

Masse de verre : 5,556 g

Surface réactive S du verre : $3,19 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ Rapport S/V : 1772 m⁻¹

Echéance (j)	Si (mM)	B (mM)	Na (mM)	Al (mM)	Zr (mM)	Ca (mM)
1,0	7,98	5,49	82,71	0,89	–	–
6,0	24,18	18,43	205,13	2,03	–	–
12,0	23,85	18,84	204,11	1,79	–	–
15,0	24,19	19,16	219,46	1,77	–	–
21,0	47,63	48,01	229,19	0,26	–	–
26,0	71,85	88,35	243,15	0,03	–	–
30,0	96,78	131,35	315,80	0,03	–	–
40,0	114,76	191,77	358,80	0,02	–	–
43,0	140,16	220,99	464,40	0,06	0,02	–
48,0	150,92	246,12	485,92	0,05	0,02	–
51,0	163,62	260,26	534,44	0,07	0,02	–
51,0	163,62	260,26	534,44	0,07	–	–
57,0	183,92	277,82	597,46	0,11	–	–
63,0	160,77	241,04	554,12	0,11	–	–
75,0	196,65	286,47	667,66	0,12	–	–
82,0	194,26	280,04	660,66	0,13	–	–
89,0	167,46	246,69	572,77	0,11	–	–
95,1	181,04	261,34	652,98	0,10	–	–
110,0	222,60	327,47	746,46	0,12	–	–
Echéance (j)	Si (nm)	B (nm)	Na (nm)	Al (nm)	Zr (nm)	Ca (nm)
1,0	85,5	110,9	–	76,0	–	–
6,0	266,5	384,9	–	177,1	–	–
12,0	264,9	396,8	–	157,3	–	–
15,0	270,3	405,8	–	156,6	–	–
21,0	531,8	1036,5	–	26,9	–	–
26,0	813,1	2017,0	–	7,9	–	–
30,0	1119,8	3253,5	–	7,8	–	–
40,0	1354,3	5522,8	–	7,2	–	–
43,0	1710,0	7238,4	–	10,5	–	–
48,0	1871,0	9403,4	–	10,0	–	–
51,0	2064,4	11886,6	–	11,1	–	–
51,0	2068,2	11994,3	–	11,1	–	–
57,0	2388,9	22963,7	–	15,2	–	–
63,0	2084,2	9812,2	–	14,7	–	–
75,0	2619,2	24413,4	–	16,3	–	–
82,0	2592,0	23853,0	–	16,6	–	–
89,0	2206,1	11018,9	–	14,8	–	–
95,1	2402,5	20745,0	–	14,6	–	–
110,0	3026,7	27172,6	–	16,2	–	–

RA-1770-10,7Granulométrie : 63–125 μm

Masse de verre : 5,556 g

Surface réactive S du verre : $3,19 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ Rapport S/V : 1772 m^{-1}

Echéance (j)	Si (mM)	B (mM)	Na (mM)	Al (mM)	Zr (mM)	Ca (mM)
1,0	5,41	3,62	29,04	0,57	–	0,05
5,9	9,88	7,13	86,20	0,88	–	0,03
14,0	9,32	7,25	81,73	0,81	–	0,03
21,0	9,94	7,83	85,94	0,82	–	0,02
29,1	11,25	8,77	94,93	0,82	–	0,03
40,0	22,87	22,91	103,64	0,06	–	0,04
48,0	34,71	42,13	124,82	0,02	–	0,04
48,0	36,87	50,90	141,07	0,10	–	0,15
56,1	45,68	63,52	147,13	0,05	–	0,10
63,0	60,89	91,54	198,40	0,08	–	0,10
70,0	60,73	99,07	190,68	0,10	–	0,09
75,0	63,69	114,66	204,64	0,06	–	0,10
82,0	79,67	139,83	263,63	0,10	–	0,08
89,0	105,01	208,80	351,88	0,11	–	0,09
95,0	96,38	199,36	318,07	0,05	–	0,02
104,0	116,58	251,47	381,07	0,08	–	0,09
110,0	117,79	257,15	421,09	0,08	–	0,05
110,0	117,79	257,15	421,09	0,08	–	0,05
126,0	130,39	283,80	460,92	0,03	–	0,05
140,0	138,90	293,33	492,67	0,03	0,02	0,05
146,0	116,51	242,99	418,31	0,02	0,01	0,03
155,3	144,98	299,68	521,65	0,03	0,02	0,04
163,3	145,32	292,50	506,94	0,03	0,02	0,04
169,3	147,33	293,53	511,73	0,04	0,03	0,04
182,0	146,83	293,75	509,00	0,04	0,03	0,04
189,9	147,77	294,55	516,13	0,03	0,02	0,04
Echéance (j)	Si (nm)	B (nm)	Na (nm)	Al (nm)	Zr (nm)	Ca (nm)
1,0	130,8	164,7	–	110,0	–	13,4
5,9	241,9	329,4	–	170,5	–	8,0
14,0	230,4	337,8	–	159,3	–	7,4
21,0	245,6	364,5	–	161,8	–	5,3
29,1	278,3	409,0	–	161,4	–	6,7
40,0	559,0	1062,8	–	19,2	–	10,3
48,0	851,7	1995,2	–	10,3	–	10,3
48,0	906,2	2435,4	–	26,1	–	37,0
56,1	1127,7	3093,5	–	16,7	–	24,4
63,0	1517,4	4648,4	–	22,1	–	26,2
70,0	1520,3	5107,8	–	25,4	–	22,2
75,0	1599,5	6062,1	–	18,6	–	24,6
82,0	2016,6	7748,7	–	25,4	–	20,0
89,0	2696,9	13658,4	–	28,2	–	24,2
95,0	2474,2	12734,0	–	17,1	–	6,8

104,0	3025,5	19754,1	–	22,8	–	22,5
110,0	3079,6	21289,1	–	22,5	–	13,9
110,0	3118,4	22036,3	–	22,7	–	14,1
126,0	3488,1	48882,8	–	13,2	–	14,5
140,0	3745,8	52750,4	–	13,9	–	13,9
146,0	3158,5	20228,9	–	13,2	–	9,6
155,3	3947,9	54771,7	–	14,6	–	12,0
163,3	3975,5	53497,9	–	15,0	–	13,2
169,3	4035,0	53795,6	–	15,5	–	11,5
182,0	4036,2	54084,1	–	15,9	–	12,5
189,9	4071,4	54395,3	–	15,1	–	12,5

RA-1770-10,4

Granulométrie : 63–125 μm

Masse de verre : 5,555 g

Surface réactive S du verre : $3,19 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ Rapport S/V : 1772 m^{-1}

Echéance (j)	Si (mM)	B (mM)	Na (mM)	Al (mM)	Zr (mM)	Ca (mM)
1,1	3,18	2,30	12,17	0,31	–	0,059
3,1	4,34	3,25	16,58	0,39	–	0,048
7,0	5,10	3,80	19,91	0,43	–	0,047
13,9	5,41	4,05	20,16	0,43	–	0,043
29,0	5,53	4,28	20,48	0,45	–	0,008
56,1	5,79	4,34	21,73	0,32	–	0,030
86,1	7,17	5,74	24,63	0,20	–	0,027
119,0	9,40	8,67	26,37	0,07	–	0,022
149,1	13,38	15,42	34,19	0,02	–	0,035
177,9	17,93	25,03	46,88	0,01	–	–
203,9	21,72	34,43	59,99	0,01	–	–
237,9	30,71	53,91	97,45	0,02	–	–
268,9	40,91	77,99	125,64	0,02	–	–
295,9	44,73	90,15	140,33	0,02	–	–
328,9	46,02	98,45	149,85	0,00	–	–
Echéance (j)	Si (nm)	B (nm)	Na (nm)	Al (nm)	Zr (nm)	Ca (nm)
1,1	76,8	104,8	–	59,4	–	14,9
3,1	103,6	146,2	–	74,3	–	11,9
7,0	120,7	169,6	–	81,1	–	11,8
13,9	128,2	181,2	–	82,1	–	10,7
29,0	131,5	191,3	–	85,3	–	2,3
56,1	137,8	194,9	–	61,2	–	7,7
86,1	169,3	254,9	–	41,4	–	7,0
119,0	219,5	379,4	–	17,0	–	5,9
149,1	308,4	667,1	–	8,5	–	8,8
177,9	410,3	1082,6	–	7,2	–	–
203,9	496,1	1498,0	–	6,8	–	–
237,9	695,9	2375,1	–	9,2	–	–
268,9	919,4	3498,3	–	9,2	–	–
295,9	1009,4	4118,9	–	9,2	–	–
328,9	1041,0	4551,5	–	6,4	–	–

RA-1770-10,1

Granulométrie : 63–125 μm

Masse de verre : 5,555 g

Surface réactive S du verre : $3,19 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Rapport S/V : 1772 m^{-1}

Echéance (j)	Si (mM)	B (mM)	Na (mM)	Al (mM)	Zr (mM)	Ca (mM)
1,1	2,32	1,89	6,81	0,17	–	0,054
3,1	2,78	2,26	8,18	0,18	–	0,040
7,0	3,84	3,32	11,84	0,23	–	0,037
13,9	3,96	3,67	12,04	0,21	–	0,037
29,0	4,28	4,47	12,54	0,18	–	0,031
56,1	4,84	5,35	14,87	0,16	–	0,020
86,1	5,15	6,02	15,28	0,13	–	0,013
119,0	5,60	6,28	17,36	0,15	–	0,021
149,1	5,93	6,61	17,62	0,15	–	0,032
177,9	6,53	7,09	17,69	0,13	–	–
203,9	6,89	7,31	19,82	0,14	–	–
237,9	7,11	7,43	19,79	0,12	–	–
268,9	8,44	9,07	20,98	0,06	–	–
295,9	9,00	9,33	23,87	0,07	–	–
328,9	9,24	10,01	24,14	0,03	–	–
Echéance (j)	Si (nm)	B (nm)	Na (nm)	Al (nm)	Zr (nm)	Ca (nm)
1,1	56,1	86,0	–	32,9	–	13,7
3,1	67,2	102,9	–	34,8	–	10,1
7,0	91,6	149,3	–	44,2	–	9,3
13,9	94,7	165,1	–	40,8	–	9,4
29,0	102,3	200,9	–	35,0	–	7,9
56,1	115,8	240,2	–	31,7	–	5,2
86,1	123,2	269,7	–	26,3	–	3,7
119,0	133,1	280,5	–	30,0	–	5,6
149,1	140,9	295,2	–	28,8	–	8,1
177,9	154,4	316,0	–	25,6	–	–
203,9	162,6	325,6	–	28,3	–	–
237,9	167,6	330,9	–	24,7	–	–
268,9	196,7	399,4	–	13,8	–	–
295,9	209,2	410,4	–	16,3	–	–
328,9	214,3	438,5	–	9,3	–	–

RA-1770-L

Granulométrie : 63–125 μm

Masse de verre : 5,555 g

Surface réactive S du verre : $3,19 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ Rapport S/V : 1772 m^{-1}

Echéance (j)	Si (mM)	B (mM)	Na (mM)	Al (mM)	Zr (mM)	Ca (mM)
1,06	3,35	6,58	4,86	0,01	–	0,06
3,11	5,57	12,38	9,20	0,01	–	0,10
7,01	4,11	9,99	7,39	0,01	–	0,08
13,96	4,17	11,41	8,36	0,01	–	0,09
28,97	4,28	13,67	10,02	0,01	–	0,10
56,13	4,28	16,11	11,96	0,01	–	0,10
86,13	4,30	18,41	13,52	0,00	–	0,11
118,97	4,55	19,86	14,57	0,01	–	0,12
149,08	4,55	20,43	15,04	0,01	–	0,15
177,90	4,67	21,21	15,44	0,01	–	–
203,94	4,67	21,54	15,68	0,01	–	–
237,93	4,87	22,22	16,20	0,02	–	–
268,95	5,19	23,33	16,84	0,02	–	–
295,90	5,34	24,09	17,55	0,02	–	–
328,93	5,14	24,60	17,85	0,01	–	–
Echéance (j)	Si (nm)	B (nm)	Na (nm)	Al (nm)	Zr (nm)	Ca (nm)
1,1	81,0	301,3	280,8	1,4	–	14,3
3,1	134,9	570,2	534,3	1,5	–	25,2
7,0	100,5	462,7	431,8	1,5	–	21,7
14,0	102,0	528,3	488,3	1,3	–	22,0
29,0	104,9	632,1	584,1	1,9	–	24,3
56,1	105,2	744,2	696,4	1,1	–	26,5
86,1	105,4	845,7	783,3	1,0	–	26,9
119,0	111,2	911,8	843,3	1,1	–	31,0
149,1	111,5	938,0	870,4	1,1	–	38,5
177,9	114,2	973,6	893,7	1,1	–	–
203,9	114,2	987,8	906,3	1,1	–	–
237,9	118,5	1017,9	935,4	2,9	–	–
268,9	125,6	1065,6	969,8	4,0	–	–
295,9	129,3	1103,0	1012,6	3,7	–	–
328,9	125,6	1129,7	1032,9	1,1	–	–

RA-70-11,3

Granulométrie : 125–250 μm

Masse de verre : 0,430 g

Surface réactive S du verre : $1,60 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ Rapport S/V : 69 m^{-1}

Echéance (j)	Si (mM)	B (mM)	Na (mM)	Al (mM)	Zr (mM)	Ca (mM)
4,7	113,40	6,71	310,99	0,35	–	0,394
12,8	125,35	18,39	401,81	0,26	–	0,383
23,8	128,63	22,63	485,10	0,33	–	0,450
31,7	126,48	22,04	500,79	0,33	–	0,469
39,8	122,84	21,49	499,79	0,33	–	0,250
46,8	123,47	21,72	491,20	0,31	–	0,348
58,8	123,28	21,75	501,73	0,29	–	0,328
65,8	125,34	22,29	533,72	0,26	–	0,275
72,8	126,94	22,67	536,70	0,27	–	0,226
78,8	127,88	22,71	543,04	0,27	–	0,319
87,8	128,48	22,77	527,14	0,26	–	0,239
93,7	138,45	24,73	547,27	0,27	–	0,305
93,7	120,46	22,63	532,47	0,76	–	0,202
109,8	118,75	23,15	525,73	0,21	–	0,059
123,8	120,01	22,49	530,44	0,22	–	0,026
139,0	120,21	22,48	534,83	0,21	–	0,068
153,0	118,27	22,24	534,60	0,20	–	–
165,8	118,91	22,27	532,72	0,20	–	–
Echéance (j)	Si (nm)	B (nm)	Na (nm)	Al (nm)	Zr (nm)	Ca (nm)
4,7	–	8853,0	–	1744,4	–	2662,6
12,8	–	37094,2	–	1352,8	–	2630,7
23,8	–	108607,5	–	1725,6	–	3164,3
31,7	–	106418,7	–	1749,7	–	3342,8
39,8	–	103836,4	–	1762,8	–	1803,6
46,8	–	106013,1	–	1644,3	–	2499,9
58,8	–	106285,4	–	1553,9	–	2355,3
65,8	–	109726,5	–	1429,5	–	1994,6
72,8	–	111960,5	–	1440,1	–	1657,6
78,8	–	112070,5	–	1437,9	–	2294,2
87,8	–	112605,8	–	1384,9	–	1756,0
93,7	–	120432,7	–	1442,7	–	2211,4
93,7	–	112925,7	–	4065,2	–	1520,7
109,8	–	115360,2	–	1202,7	–	584,9
123,8	–	113126,0	–	1232,4	–	374,7
139,0	–	113435,6	–	1190,8	–	645,1
153,0	–	112646,3	–	1170,8	–	–
165,8	–	113005,6	–	1169,8	–	–

RA-70-11,0

Granulométrie : 125–250 μm

Masse de verre : 0,431 g

Surface réactive S du verre : $1,60 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ Rapport S/V : 69 m^{-1}

Echéance (j)	Si (mM)	B (mM)	Na (mM)	Al (mM)	Zr (mM)	Ca (mM)
4,7	4,32	2,28	103,38	0,37	–	0,021
12,8	6,11	4,21	118,32	0,49	–	0,026
23,7	11,95	11,30	130,89	0,18	–	0,031
31,7	22,97	20,19	161,66	0,11	–	0,033
39,8	24,89	23,27	183,70	0,10	–	0,033
46,8	27,11	24,76	191,25	0,09	–	0,021
58,8	25,08	23,80	194,61	0,09	–	0,019
65,8	25,34	23,94	192,28	0,09	–	0,367
72,8	24,48	23,65	187,87	0,08	–	0,022
87,8	25,38	23,88	195,97	0,08	–	0,025
93,7	25,68	24,04	209,31	0,09	–	0,035
93,7	23,86	23,85	186,91	0,08	–	0,032
109,8	23,62	23,61	186,80	0,08	–	0,095
123,8	23,54	23,57	187,74	0,07	–	0,017
139,0	24,20	23,85	189,03	0,07	–	–
153,0	23,71	23,65	187,99	0,07	–	–
165,8	23,65	23,65	188,02	0,07	–	–
Echéance (j)	Si (nm)	B (nm)	Na (nm)	Al (nm)	Zr (nm)	Ca (nm)
4,7	–	2753,2	–	1866,1	–	137,5
12,8	–	5261,5	–	2500,3	–	166,5
23,7	–	16497,6	–	942,4	–	200,3
31,7	–	45330,3	–	585,1	–	215,7
39,8	–	107986,7	–	509,9	–	217,5
46,8	–	115104,5	–	481,4	–	142,6
58,8	–	111234,6	–	470,4	–	129,1
65,8	–	111961,2	–	469,8	–	2395,5
72,8	–	110971,4	–	446,0	–	168,5
87,8	–	111764,5	–	450,9	–	183,9
93,7	–	112552,8	–	463,7	–	246,9
93,7	–	112056,4	–	450,4	–	231,7
109,8	–	111060,1	–	428,8	–	618,5
123,8	–	111502,0	–	413,3	–	141,8
139,0	–	113041,9	–	406,7	–	–
153,0	–	112110,1	–	411,8	–	–
165,8	–	112465,5	–	392,3	–	–

RA-70-10,7

Granulométrie : 125–250 μm

Masse de verre : 0,430 g

Surface réactive S du verre : $1,60 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ Rapport S/V : 69 m^{-1}

Echéance (j)	Si (mM)	B (mM)	Na (mM)	Al (mM)	Zr (mM)	Ca (mM)
4,7	12,13	1,20	38,30	0,20	–	0,045
12,8	14,56	2,80	55,63	0,42	–	0,033
23,7	14,50	3,30	55,11	0,44	–	0,028
39,8	18,08	6,95	69,28	0,22	–	0,027
47,7	20,72	9,34	67,75	0,14	–	0,026
58,8	25,56	14,11	78,22	0,07	–	0,029
61,8	27,59	16,63	80,84	0,06	–	0,038
72,8	28,72	18,56	79,88	0,04	–	0,032
78,8	31,30	20,45	89,86	0,04	–	0,051
93,7	33,09	23,17	99,37	0,04	–	0,097
93,7	32,20	22,67	88,91	0,03	–	0,037
109,8	33,11	23,82	89,34	0,02	–	0,023
123,8	33,46	24,17	89,78	0,03	–	0,026
139,0	33,24	23,98	89,07	0,02	–	0,021
153,0	33,45	24,17	90,55	0,02	–	0,020
165,8	33,14	24,05	90,29	0,02	–	0,017
Echéance (j)	Si (nm)	B (nm)	Na (nm)	Al (nm)	Zr (nm)	Ca (nm)
4,7	–	1423,3	–	1008,3	–	295,8
12,8	–	3420,3	–	2108,5	–	214,0
23,7	–	4067,0	–	2237,2	–	184,3
39,8	–	9147,3	–	1149,7	–	182,1
47,7	–	12972,8	–	744,6	–	175,0
58,8	–	21716,2	–	393,2	–	193,3
61,8	–	28056,9	–	362,2	–	249,4
72,8	–	34502,9	–	255,1	–	209,0
78,8	–	44213,7	–	266,1	–	331,0
93,7	–	102774,6	–	251,8	–	613,0
93,7	–	98708,7	–	218,0	–	244,0
109,8	–	107122,9	–	177,9	–	163,7
123,8	–	109554,8	–	186,9	–	177,4
139,0	–	108627,3	–	162,4	–	148,5
153,0	–	109932,0	–	154,5	–	144,9
165,8	–	109448,4	–	157,9	–	127,0

ra-1770-13,1Granulométrie : 63–125 μm

Masse de verre : 5,555 g

Surface réactive S du verre : $3,19 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ Rapport S/V : 1772 m^{-1}

Echéance (j)	Si (mM)	B (mM)	Na (mM)	Al (mM)	Zr (mM)	Ca (mM)
6,0	3,61	2,18	284,40	0,46	–	–
14,0	6,48	4,07	286,34	0,78	–	–
29,1	10,65	6,61	372,45	1,25	–	–
65,2	18,09	11,41	355,10	1,93	–	–
110,1	23,90	15,92	373,25	2,28	–	–
110,1	18,31	11,85	275,19	2,11	–	–
182,1	25,39	17,13	335,11	2,29	–	–
250,1	27,04	18,66	336,53	2,14	–	–
307,3	29,74	20,47	336,03	2,01	–	–
370,1	31,04	25,74	347,76	1,74	–	–
454,3	34,97	29,87	351,84	1,62	–	–
520,1	37,46	32,06	348,28	1,38	–	–
562,1	44,14	37,88	352,39	1,24	–	–
622,2	62,47	48,84	412,25	1,12	–	–
680,2	66,66	53,51	411,99	1,02	–	–
Echéance (j)	Si (nm)	B (nm)	Na (nm)	Al (nm)	Zr (nm)	Ca (nm)
6,0	87,4	99,4	–	87,6	–	–
14,0	157,6	186,3	–	151,2	–	–
29,1	261,8	306,1	–	244,4	–	–
65,2	444,1	528,1	–	376,7	–	–
110,1	586,0	736,9	–	442,9	–	–
110,1	449,1	548,3	–	409,8	–	–
182,1	620,5	790,6	–	444,4	–	–
250,1	660,0	860,3	–	415,9	–	–
307,3	725,6	944,0	–	391,0	–	–
370,1	757,8	1187,8	–	341,3	–	–
454,3	850,8	1376,8	–	319,7	–	–
520,1	910,8	1479,1	–	274,8	–	–
562,1	1070,3	1750,2	–	250,9	–	–
622,2	1510,2	2265,0	–	229,1	–	–
680,2	1613,4	2490,3	–	211,9	–	–

ra-1770-12,7

Granulométrie : 63–125 µm

Masse de verre : 5,555 g

Surface réactive S du verre : $3,19 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ Rapport S/V : 1772 m⁻¹

Echéance (j)	Si (mM)	B (mM)	Na (mM)	Al (mM)	Zr (mM)	Ca (mM)
6,0	2,67	1,67	108,09	0,32	–	0,086
14,0	4,22	2,72	100,66	0,49	–	0,097
29,1	6,74	4,41	137,57	0,74	–	0,090
65,2	9,52	6,58	145,23	0,95	–	0,083
110,1	10,76	7,45	143,79	0,99	–	0,073
110,1	9,88	6,93	125,63	1,16	–	–
182,1	9,65	6,45	110,50	1,00	–	–
250,1	11,64	7,61	117,12	1,10	–	–
307,3	11,65	7,73	117,06	1,05	–	–
370,1	11,08	8,10	14,77	0,81	–	0,019
454,3	11,18	8,31	128,24	0,80	–	0,027
520,1	11,23	8,31	125,28	0,75	–	0,036
562,1	12,35	9,42	120,59	0,97	–	–
622,2	12,96	9,72	124,34	1,01	–	–
680,2	13,37	10,01	124,51	1,02	–	–
Echéance (j)	Si (nm)	B (nm)	Na (nm)	Al (nm)	Zr (nm)	Ca (nm)
6,0	64,6	76,1	–	61,9	–	21,8
14,0	102,7	124,4	–	94,2	–	24,9
29,1	163,8	201,6	–	142,8	–	23,2
65,2	230,3	299,9	–	183,3	–	21,4
110,1	259,6	338,4	–	190,2	–	18,9
110,1	238,1	314,7	–	220,7	–	–
182,1	233,3	293,7	–	191,6	–	–
250,1	280,3	345,8	–	211,0	–	–
307,3	281,0	351,8	–	201,8	–	–
370,1	268,3	368,6	–	158,1	–	–
454,3	270,8	377,9	–	156,3	–	–
520,1	272,0	378,1	–	147,4	–	–
562,1	297,8	426,5	–	188,0	–	–
622,2	311,1	439,0	–	193,8	–	–
680,2	320,8	451,7	–	195,9	–	–

ra-1770-12,3Granulométrie : 63–125 μm

Masse de verre : 5,556 g

Surface réactive S du verre : $3,19 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ Rapport S/V : 1772 m^{-1}

Echéance (j)	Si (mM)	B (mM)	Na (mM)	Al (mM)	Zr (mM)	Ca (mM)
6,0	2,27	1,38	51,26	0,26	–	0,100
14,0	3,58	2,21	52,28	0,38	–	0,138
29,1	4,58	2,99	62,96	0,45	–	0,109
65,2	5,76	3,84	65,03	0,54	–	0,109
110,0	6,08	4,16	63,59	0,52	–	0,136
110,0	5,56	4,41	52,58	0,55	–	–
182,1	5,72	4,51	50,71	0,55	–	–
250,1	6,39	4,70	49,96	0,65	–	–
307,3	6,08	4,71	52,17	0,55	–	–
370,1	5,89	4,30	54,86	0,43	–	0,039
454,3	5,94	4,37	56,13	0,42	–	0,040
520,1	5,89	4,37	55,40	0,40	–	0,056
562,1	6,44	4,86	54,15	0,51	–	–
622,2	6,69	4,99	54,09	0,54	–	–
680,2	6,99	4,94	54,45	0,56	–	–
Echéance (j)	Si (nm)	B (nm)	Na (nm)	Al (nm)	Zr (nm)	Ca (nm)
6,0	54,8	62,6	–	49,4	–	25,3
14,0	86,8	101,0	–	73,2	–	35,2
29,1	111,4	136,5	–	87,8	–	28,0
65,2	139,5	175,0	–	103,6	–	28,1
110,0	147,3	189,8	–	101,0	–	34,7
110,0	135,0	200,6	–	105,7	–	–
182,1	138,9	205,4	–	105,5	–	–
250,1	154,8	214,2	–	125,0	–	–
307,3	147,9	214,7	–	105,7	–	–
370,1	143,3	196,8	–	84,1	–	–
454,3	144,2	199,4	–	83,0	–	–
520,1	143,2	199,7	–	79,4	–	–
562,1	155,4	220,3	–	99,4	–	–
622,2	161,1	226,1	–	104,9	–	–
680,2	168,1	224,6	–	107,6	–	–

E-1770-11,3

Granulométrie : 63–125 µm

Masse de verre : 5,556 g

Surface réactive S du verre : $3,19 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ Rapport S/V : 1772 m⁻¹

Echéance (j)	Si (mM)	B (mM)	Na (mM)	Al (mM)	Zr (mM)	Ca (mM)
1,21	21,54	19,08	256,65	0,78	–	–
2,01	38,93	36,56	283,67	0,79	–	–
2,31	36,06	34,89	231,54	0,54	–	–
2,98	68,04	67,75	330,50	0,53	–	–
4,00	92,21	100,18	353,90	0,32	–	–
6,98	172,84	237,59	501,61	0,09	–	–
8,06	149,84	207,30	432,66	0,07	–	–
9,01	167,34	228,76	521,87	0,10	–	–
9,98	179,84	244,51	595,62	0,14	–	–
10,98	186,81	250,25	635,44	0,17	–	–
14,02	198,56	257,99	723,41	0,26	–	–
14,99	195,86	253,12	726,55	0,26	–	–
16,19	196,81	256,03	744,41	0,30	–	–
17,21	193,47	249,74	746,82	0,28	–	–
18,31	191,36	245,80	746,78	0,29	–	–
20,92	191,87	244,19	760,40	0,31	–	–
23,30	190,38	238,59	794,84	0,35	–	–
25,23	190,49	240,19	823,14	0,38	–	–
28,32	192,33	238,10	822,29	0,41	–	–
30,28	182,06	224,94	768,87	0,40	–	–
Echéance (j)	Si (nm)	B (nm)	Na (nm)	Al (nm)	Zr (nm)	Ca (nm)
1,2	524,1	881,9	–	150,3	–	–
2,0	959,7	1731,4	–	152,4	–	–
2,3	891,9	1656,9	–	105,8	–	–
3,0	1712,1	3352,6	–	102,6	–	–
4,0	2359,1	5209,5	–	64,1	–	–
7,0	4694,8	17651,0	–	20,6	–	–
8,1	4013,4	13769,9	–	17,5	–	–
9,0	4593,8	16774,7	–	23,7	–	–
10,0	5075,2	20164,0	–	30,5	–	–
11,0	5374,3	22252,5	–	36,3	–	–
14,0	5912,0	27515,1	–	55,3	–	–
15,0	5856,8	25682,3	–	54,8	–	–
16,2	5905,8	27562,2	–	62,4	–	–
17,2	5812,2	24841,3	–	59,9	–	–
18,3	5733,6	23357,1	–	61,1	–	–
20,9	5787,6	23297,2	–	65,5	–	–
23,3	5799,6	22347,4	–	74,6	–	–
25,2	5846,5	23283,2	–	79,9	–	–
28,3	5945,9	23071,2	–	87,2	–	–
30,3	5610,6	19926,7	–	84,3	–	–

E-1770-11,0

Granulométrie : 63–125 μm

Masse de verre : 5,556 g

Surface réactive S du verre : $3,19 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ Rapport S/V : 1772 m^{-1}

Echéance (j)	Si (mM)	B (mM)	Na (mM)	Al (mM)	Zr (mM)	Ca (mM)
1,21	11,18	8,00	84,66	0,83	–	–
2,01	14,22	10,56	96,74	0,87	–	–
2,98	17,62	13,73	106,41	0,74	–	–
4,03	22,85	19,51	115,97	0,50	–	–
6,98	39,58	38,05	137,12	0,11	–	–
8,06	46,94	46,57	153,70	0,08	–	–
9,01	52,24	53,38	169,49	0,08	–	–
10,98	67,47	73,01	209,56	0,06	–	–
14,02	88,11	108,83	241,97	0,02	–	–
16,19	108,72	143,52	323,93	0,05	–	–
18,31	126,17	177,16	375,40	0,04	–	–
20,92	141,75	219,56	413,05	0,04	–	–
23,30	163,03	253,15	499,70	0,05	–	–
25,23	173,43	264,96	550,22	0,07	–	–
28,32	175,07	272,99	565,35	0,06	–	–
30,26	176,72	273,75	601,91	0,09	–	–
32,24	181,40	272,48	613,42	0,10	–	–
35,24	180,55	268,88	609,25	0,10	–	–
37,91	181,04	269,76	611,02	0,10	–	–
44,03	179,62	268,67	610,96	0,10	–	–
Echéance (j)	Si (nm)	B (nm)	Na (nm)	Al (nm)	Zr (nm)	Ca (nm)
1,2	271,3	366,3	–	160,1	–	–
2,0	353,1	495,1	–	170,2	–	–
3,0	436,9	643,5	–	145,7	–	–
4,0	569,0	921,3	–	100,2	–	–
7,0	988,9	1825,9	–	25,1	–	–
8,1	1178,3	2260,0	–	20,0	–	–
9,0	1326,7	2636,4	–	20,1	–	–
11,0	1735,8	3719,3	–	15,5	–	–
14,0	2324,6	5941,9	–	9,3	–	–
16,2	2919,1	8412,0	–	13,4	–	–
18,3	3448,6	11325,4	–	13,3	–	–
20,9	3917,3	16120,3	–	11,8	–	–
23,3	4630,6	23392,0	–	14,7	–	–
25,2	5014,9	32973,8	–	18,5	–	–
28,3	5091,1	49484,4	–	17,2	–	–
30,3	5153,0	49993,4	–	21,5	–	–
32,2	5293,4	49191,7	–	23,3	–	–
35,2	5261,0	46972,3	–	24,1	–	–
37,9	5273,9	47495,1	–	24,4	–	–
44,0	5334,3	49529,5	–	24,8	–	–

E-1940-11,0max

Granulométrie : 20–40 μm

Masse de verre : 1,937 g

Surface réactive S du verre : $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Rapport S/V : 1937 m^{-1}

Masse de zéolithes : 0,8677 g

Echéance (j)	Si (mM)	B (mM)	Na (mM)	Al (mM)	Zr (mM)	Ca (mM)
0,95	19,69	16,24	93,36	0,22	–	–
2,96	32,04	24,78	128,60	0,19	–	–
7,02	58,36	51,22	171,21	0,09	–	–
9,00	75,11	73,51	204,93	0,06	–	–
11,43	78,50	81,48	217,15	0,06	–	–
13,95	91,52	91,42	259,86	0,04	–	–
18,01	92,54	91,76	277,95	0,07	–	–
23,01	94,84	93,16	289,23	0,07	–	–
31,05	94,47	94,30	291,19	0,09	–	–
36,03	92,96	96,11	321,01	0,13	–	–
Echéance (j)	Si (nm)	B (nm)	Na (nm)	Al (nm)	Zr (nm)	Ca (nm)
0,9	218,4	346,8	–	18,8	–	–
3,0	364,9	548,9	–	16,3	–	–
7,0	706,0	1297,8	–	7,9	–	–
9,0	953,1	2223,3	–	5,6	–	–
11,4	1014,4	2744,3	–	5,4	–	–
13,9	1229,5	3782,7	–	4,1	–	–
18,0	1245,2	3824,2	–	6,0	–	–
23,0	1290,9	4182,1	–	6,6	–	–
31,1	1286,9	4596,7	–	7,5	–	–

E-1940-11,0moy

Granulométrie : 20–40 μm

Masse de verre : 1,937 g

Surface réactive S du verre : $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Rapport S/V : 1937 m^{-1}

Masse de zéolithes : 0,2082 g

Echéance (j)	Si (mM)	B (mM)	Na (mM)	Al (mM)	Zr (mM)	Ca (mM)
0,95	11,75	8,38	91,33	0,43	–	–
2,96	23,50	18,90	101,91	0,43	–	–
7,02	52,91	46,72	155,06	0,17	–	–
9,00	67,23	59,60	190,35	0,09	–	–
11,43	84,63	81,73	235,58	0,10	–	–
13,95	86,74	89,37	258,06	0,05	–	–
18,01	78,44	79,02	237,92	0,07	–	–
23,01	92,63	90,58	271,35	0,08	–	–
31,05	96,26	98,94	312,67	0,09	–	–
36,03	95,29	94,98	306,61	0,10	–	–
Echéance (j)	Si (nm)	B (nm)	Na (nm)	Al (nm)	Zr (nm)	Ca (nm)
0,9	265,0	358,6	–	75,5	–	–
3,0	541,9	841,0	–	75,9	–	–
7,0	1300,8	2373,2	–	31,1	–	–
9,0	1716,5	3294,6	–	16,5	–	–
11,4	2276,2	5616,4	–	18,0	–	–
13,9	2364,1	7125,0	–	10,7	–	–
18,0	2100,7	5350,9	–	13,1	–	–
23,0	2578,2	7544,9	–	15,1	–	–
31,1	2716,6	15971,0	–	17,3	–	–
36,0	2689,7	10675,3	–	18,5	–	–

E-1940-11,0min

Granulométrie : 20–40 μm

Masse de verre : 1,937 g

Surface réactive S du verre : $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Rapport S/V : 1937 m^{-1}

Masse de zéolithes : 0,052 g

Echéance (j)	Si (mM)	B (mM)	Na (mM)	Al (mM)	Zr (mM)	Ca (mM)
0,95	9,72	6,46	87,03	0,73	–	–
2,96	17,75	12,59	85,38	0,81	–	–
7,02	38,62	30,78	135,16	0,24	–	–
9,00	54,39	46,39	161,78	0,15	–	–
11,43	70,54	66,13	203,15	0,11	–	–
13,95	85,41	82,73	228,87	0,05	–	–
18,01	93,44	94,87	273,97	0,06	–	–
23,01	94,78	92,10	289,90	0,07	–	–
31,05	93,41	88,41	288,75	0,12	–	–
36,03	91,61	92,18	252,24	0,09	–	–
Echéance (j)	Si (nm)	B (nm)	Na (nm)	Al (nm)	Zr (nm)	Ca (nm)
0,9	218,6	274,5	–	129,6	–	–
3,0	404,7	546,8	–	144,5	–	–
7,0	917,4	1438,1	–	44,8	–	–
9,0	1340,2	2347,6	–	28,6	–	–
11,4	1820,8	3847,1	–	22,2	–	–
13,9	2306,7	5778,3	–	12,1	–	–
18,0	2598,2	9363,1	–	12,8	–	–
23,0	2656,5	8045,5	–	15,6	–	–
31,1	2624,9	7088,4	–	23,1	–	–
36,0	2569,5	8339,6	–	17,6	–	–

E-1940-11,0ref

Granulométrie : 20–40 μm

Masse de verre : 1,937 g

Surface réactive S du verre : $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Rapport S/V : 1937 m^{-1}

Masse de zéolithes : 0 g

Echéance (j)	Si (mM)	B (mM)	Na (mM)	Al (mM)	Zr (mM)	Ca (mM)
0,96	7,69	4,56	86,08	0,83	–	–
2,97	13,42	9,19	95,15	1,35	–	–
7,02	17,74	12,49	105,36	1,56	–	–
9,00	18,38	12,68	109,93	1,60	–	–
11,43	19,28	13,43	122,71	1,54	–	–
13,95	21,21	15,62	122,62	1,32	–	–
18,01	40,93	34,52	142,64	0,28	–	–
23,01	71,06	66,07	171,46	0,04	–	–
30,97	92,24	96,14	236,16	0,04	–	–
36,03	92,88	94,06	267,51	0,05	–	–
Echéance (j)	Si (nm)	B (nm)	Na (nm)	Al (nm)	Zr (nm)	Ca (nm)
1,0	172,1	192,5	–	148,1	–	–
3,0	303,6	393,8	–	241,4	–	–
7,0	405,3	543,0	–	279,9	–	–
9,0	421,6	553,3	–	288,1	–	–
11,4	445,1	590,8	–	279,5	–	–
13,9	491,6	691,7	–	240,9	–	–
18,0	969,8	1623,0	–	60,0	–	–
23,0	1794,3	3719,2	–	18,9	–	–
31,0	2489,5	8809,9	–	19,2	–	–
36,0	2523,9	8043,6	–	21,3	–	–

E-1770-10,7

Granulométrie : 63–125 μm

Masse de verre : 5,555 g

Surface réactive S du verre : $3,19 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ Rapport S/V : 1772 m^{-1}

Echéance (j)	Si (mM)	B (mM)	Na (mM)	Al (mM)	Zr (mM)	Ca (mM)
1,2	6,33	4,48	28,26	0,43	–	–
2,0	7,87	5,69	41,65	0,51	–	–
3,0	9,28	6,91	44,86	0,51	–	–
4,0	10,00	7,53	49,10	0,49	–	–
7,0	12,75	10,47	52,65	0,35	–	–
9,0	16,34	14,32	60,37	0,20	–	–
14,0	27,12	26,99	77,08	0,04	–	–
17,2	33,15	35,41	98,78	0,03	–	–
20,9	41,50	46,85	112,06	0,02	–	–
25,2	50,00	60,78	141,08	0,02	–	–
29,1	60,82	78,91	174,60	0,02	–	–
32,2	67,94	93,08	191,09	0,01	–	–
37,0	77,52	116,65	227,72	0,02	–	–
44,0	103,30	173,48	312,23	0,03	–	–
45,1	102,96	186,73	320,34	0,02	–	–
51,0	117,54	221,12	367,10	0,06	–	–
58,3	131,47	257,08	429,34	0,02	–	–
62,9	135,82	271,13	442,97	0,02	–	–
71,0	148,67	304,24	464,95	0,02	–	–
Echéance (j)	Si (nm)	B (nm)	Na (nm)	Al (nm)	Zr (nm)	Ca (nm)
1,2	152,3	203,4	–	82,0	–	–
2,0	189,2	257,9	–	97,4	–	–
3,0	223,2	313,6	–	96,9	–	–
4,0	241,2	342,8	–	94,7	–	–
7,0	306,2	474,4	–	68,3	–	–
9,0	388,9	644,3	–	39,2	–	–
14,0	644,5	1222,8	–	10,2	–	–
17,2	789,7	1618,2	–	9,0	–	–
20,9	991,4	2166,6	–	6,5	–	–
25,2	1195,7	2848,2	–	5,9	–	–
29,1	1463,3	3787,7	–	5,9	–	–
32,2	1635,2	4538,4	–	5,4	–	–
37,0	1876,4	5891,1	–	5,6	–	–
44,0	2533,1	9710,9	–	7,4	–	–
45,1	2534,6	10809,1	–	5,7	–	–
51,0	2918,0	14047,2	–	13,6	–	–
58,3	3299,7	18901,2	–	7,4	–	–
62,9	3418,1	21666,8	–	7,0	–	–
71,0	3760,5	49551,6	–	6,2	–	–

E-1770-10,4

Granulométrie : 63–125 μm

Masse de verre : 5,555 g

Surface réactive S du verre : $3,19 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ Rapport S/V : 1772 m^{-1}

Echéance (j)	Si (mM)	B (mM)	Na (mM)	Al (mM)	Zr (mM)	Ca (mM)
1,0	3,45	2,49	12,55	0,32	–	0,037
3,1	6,45	5,06	21,84	0,36	–	0,050
7,0	6,87	5,82	22,76	0,24	–	0,035
13,9	8,44	7,96	24,14	0,09	–	0,248
29,0	11,79	12,54	30,70	0,03	–	0,035
56,1	14,53	17,91	37,75	0,01	–	0,037
86,1	17,68	24,40	46,22	0,01	–	0,034
119,0	20,80	32,65	57,10	0,01	–	0,068
149,1	21,62	35,52	59,09	0,00	–	0,065
177,9	25,00	46,52	73,99	0,00	–	–
203,9	28,87	54,79	96,01	0,00	–	–
237,9	32,32	64,55	109,57	0,02	–	–
268,9	48,64	92,35	155,74	0,02	–	–
295,9	46,79	101,85	165,62	0,02	–	–
328,9	48,60	111,72	177,88	0,01	–	–
Echéance (j)	Si (nm)	B (nm)	Na (nm)	Al (nm)	Zr (nm)	Ca (nm)
1,0	83,5	113,7	–	61,1	–	9,4
3,1	155,7	230,3	–	68,6	–	12,7
7,0	163,3	260,7	–	45,9	–	8,8
13,9	200,9	356,7	–	17,3	–	60,7
29,0	276,9	556,0	–	7,6	–	9,3
56,1	340,9	794,5	–	3,6	–	9,8
86,1	415,4	1087,6	–	3,0	–	9,3
119,0	487,5	1459,6	–	2,9	–	17,1
149,1	507,1	1591,3	–	2,6	–	16,4
177,9	585,4	2098,5	–	2,8	–	–
203,9	668,3	2466,1	–	2,7	–	–
237,9	746,5	2927,8	–	4,8	–	–
268,9	1107,5	4274,1	–	5,7	–	–
295,9	1077,3	4802,9	–	5,8	–	–
328,9	1123,2	5348,0	–	3,0	–	–

E-1770-10,1

Granulométrie : 63–125 μm

Masse de verre : 5,556 g

Surface réactive S du verre : $3,19 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Rapport S/V : 1772 m^{-1}

Echéance (j)	Si (mM)	B (mM)	Na (mM)	Al (mM)	Zr (mM)	Ca (mM)
1,1	4,33	6,22	9,89	0,03	–	0,019
3,1	5,50	8,16	13,25	0,01	–	0,128
7,0	7,69	10,34	19,11	0,02	–	0,047
13,9	8,35	10,65	21,85	0,04	–	0,091
29,0	9,45	10,76	25,43	0,04	–	0,052
56,1	9,57	11,98	26,88	0,02	–	0,056
86,1	10,16	13,78	27,98	0,01	–	0,049
119,0	11,83	16,48	31,87	0,01	–	0,070
149,1	15,45	23,46	44,19	0,01	–	0,056
177,9	17,10	25,91	45,28	0,01	–	–
203,9	17,33	28,59	49,30	0,01	–	–
237,9	18,09	32,51	54,47	0,02	–	–
268,9	20,37	36,34	59,66	0,02	–	–
295,9	21,66	39,80	64,48	0,02	–	–
328,9	31,54	60,99	96,93	0,00	–	–
Echéance (j)	Si (nm)	B (nm)	Na (nm)	Al (nm)	Zr (nm)	Ca (nm)
1,1	104,7	284,7	–	5,5	–	4,9
3,1	132,3	371,8	–	2,3	–	32,1
7,0	180,6	461,2	–	3,8	–	11,6
13,9	194,1	470,3	–	7,1	–	22,0
29,0	213,5	462,9	–	6,6	–	12,6
56,1	216,4	514,1	–	3,6	–	13,6
86,1	229,9	590,6	–	1,5	–	11,8
119,0	265,0	700,1	–	1,9	–	16,5
149,1	341,7	986,2	–	1,7	–	13,5
177,9	377,3	1089,2	–	1,2	–	–
203,9	383,1	1202,3	–	1,5	–	–
237,9	396,7	1355,5	–	2,9	–	–
268,9	441,7	1505,4	–	3,3	–	–
295,9	470,8	1655,8	–	3,6	–	–
328,9	667,5	2519,4	–	1,2	–	–

E-1770-Lmax

Granulométrie : 63–125 μm

Masse de verre : 5,556 g

Surface réactive S du verre : $3,19 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Rapport S/V : 1772 m^{-1}

Masse de zéolithes : 0,870 g

Echéance (j)	Si (mM)	B (mM)	Na (mM)	Al (mM)	Zr (mM)	Ca (mM)
1,1	3,97	10,53	8,85	0,01	–	0,046
3,1	5,78	19,52	15,76	0,01	–	0,022
7,0	5,28	22,24	17,48	0,00	–	0,023
14,0	5,50	27,08	21,03	0,01	–	0,048
29,0	5,63	31,60	24,09	0,00	–	0,031
56,1	5,61	35,53	27,38	0,00	–	0,062
86,1	5,79	37,32	28,85	0,00	–	0,067
119,0	5,73	39,09	30,09	0,00	–	0,144
149,1	5,90	40,74	31,26	0,00	–	0,127
177,9	6,25	41,24	31,65	0,00	–	–
203,9	6,33	42,09	32,03	0,00	–	–
237,9	6,79	43,65	33,36	0,02	–	–
268,9	7,08	45,01	34,27	0,02	–	–
295,9	7,18	45,36	34,44	0,02	–	–
328,9	6,89	45,25	34,57	0,00	–	–
Echéance (j)	Si (nm)	B (nm)	Na (nm)	Al (nm)	Zr (nm)	Ca (nm)
1,1	96,0	484,4	514,5	2,5	–	11,6
3,1	139,8	905,5	923,3	1,2	–	5,7
7,0	128,2	1036,2	1028,7	0,9	–	5,8
14,0	133,9	1269,0	1244,1	1,1	–	12,2
29,0	137,3	1487,5	1430,8	0,7	–	8,1
56,1	137,1	1676,7	1630,2	0,6	–	15,5
86,1	141,3	1762,7	1719,1	0,5	–	16,8
119,0	140,3	1851,0	1797,2	0,5	–	35,2
149,1	144,1	1930,1	1867,7	0,5	–	31,1
177,9	152,5	1961,4	1898,2	0,7	–	–
203,9	154,7	2005,2	1925,0	0,7	–	–
237,9	165,2	2081,0	2005,9	2,9	–	–
268,9	172,0	2148,4	2063,2	3,4	–	–
295,9	175,5	2183,9	2091,5	3,9	–	–
328,9	170,5	2193,5	2112,9	0,6	–	–

E-1770-Lmin

Granulométrie : 63–125 μm

Masse de verre : 5,556 g

Surface réactive S du verre : $3,19 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Rapport S/V : 1772 m^{-1}

Masse de zéolithes : 0,053 g

Echéance (j)	Si (mM)	B (mM)	Na (mM)	Al (mM)	Zr (mM)	Ca (mM)
1,1	3,29	8,04	6,57	0,01	–	0,014
3,1	4,06	11,69	9,35	0,01	–	0,054
7,0	4,14	13,45	10,50	0,01	–	0,053
14,0	4,21	15,41	11,88	0,00	–	0,059
29,0	4,29	17,92	13,61	0,01	–	0,134
56,1	4,72	20,82	15,64	0,01	–	0,100
86,1	4,73	22,42	16,78	0,00	–	0,101
119,0	4,89	24,16	17,89	0,01	–	0,163
149,1	5,07	25,76	18,94	0,01	–	0,161
177,9	5,42	26,68	19,48	0,01	–	–
203,9	5,21	25,94	18,97	0,01	–	–
237,9	5,65	27,86	20,33	0,02	–	–
268,9	5,93	28,67	20,99	0,03	–	–
295,9	6,04	29,39	21,47	0,02	–	–
328,9	5,83	29,84	21,99	0,01	–	–
Echéance (j)	Si (nm)	B (nm)	Na (nm)	Al (nm)	Zr (nm)	Ca (nm)
1,1	79,6	368,7	380,5	1,6	–	3,7
3,1	98,4	538,3	543,8	1,1	–	13,6
7,0	100,6	621,6	612,7	1,1	–	13,4
14,0	102,2	712,6	693,6	0,9	–	14,9
29,0	104,3	828,9	794,7	1,1	–	33,4
56,1	114,7	964,6	914,7	1,3	–	25,1
86,1	114,8	1036,4	978,9	0,7	–	25,5
119,0	118,6	1116,2	1043,5	1,1	–	40,1
149,1	124,2	1202,9	1115,8	1,7	–	40,2
177,9	132,2	1245,0	1147,4	1,0	–	–
203,9	127,6	1212,9	1119,6	1,2	–	–
237,9	138,1	1306,5	1203,1	3,4	–	–
268,9	145,3	1352,7	1249,0	4,8	–	–
295,9	148,8	1394,0	1285,0	4,3	–	–
328,9	144,5	1416,8	1315,8	1,3	–	–

E-70-11,3

Granulométrie : 125–250 μm

Masse de verre : 0,430 g

Surface réactive S du verre : $1,60 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ Rapport S/V : 69 m^{-1}

Echéance (j)	Si (mM)	B (mM)	Na (mM)	Al (mM)	Zr (mM)	Ca (mM)
1,0	97,13	4,12	426,29	0,42	–	–
4,1	101,13	15,32	413,31	0,51	–	–
7,1	113,60	20,80	437,85	0,35	–	–
9,8	113,87	21,28	439,93	0,29	–	–
15,9	112,00	21,53	453,87	0,25	–	–
23,1	115,09	21,97	464,01	0,24	–	–
30,1	123,89	22,34	479,46	0,24	–	–
34,8	122,58	22,00	470,07	0,22	–	–
42,8	116,37	21,38	464,89	0,22	–	–
50,1	118,15	22,09	495,22	0,23	–	–
57,8	120,80	22,04	495,59	0,21	–	–
65,1	119,67	21,13	501,92	0,23	–	–
77,1	121,36	21,53	493,29	0,23	–	–
Echéance (j)	Si (nm)	B (nm)	Na (nm)	Al (nm)	Zr (nm)	Ca (nm)
1,0	159178,4	5161,0	291848,2	2120,4	–	–
4,1	161111,2	25550,7	289579,2	2591,4	–	–
7,1	166770,4	51723,0	294203,8	1783,6	–	–
9,8	166927,7	60984,0	294629,1	1506,1	–	–
15,9	166306,2	89931,8	297179,4	1278,3	–	–
23,1	167542,5	97667,6	298812,5	1222,2	–	–
30,1	170856,8	101395,0	301208,8	1226,6	–	–
34,8	170407,6	98043,7	299786,8	1147,8	–	–
42,8	168275,4	88272,3	299292,0	1143,4	–	–
50,1	169101,7	100718,2	304197,8	1187,5	–	–
57,8	170030,5	100009,3	304170,7	1118,6	–	–
65,1	169826,9	83936,2	305455,8	1218,6	–	–
77,1	170372,8	94578,4	304081,3	1212,6	–	–

E-70-11,0

Granulométrie : 125–250 μm

Masse de verre : 0,430 g

Surface réactive S du verre : $1,60 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Rapport S/V : 69 m^{-1}

Echéance (j)	Si (mM)	B (mM)	Na (mM)	Al (mM)	Zr (mM)	Ca (mM)
1,0	24,75	1,45	120,57	0,24	–	–
4,1	28,01	5,09	123,73	0,37	–	–
7,1	33,00	8,78	126,68	0,27	–	–
15,9	36,74	12,99	131,68	0,17	–	–
23,1	47,10	19,43	140,12	0,12	–	–
30,1	49,18	22,48	171,64	0,11	–	–
34,8	51,95	22,50	169,02	0,09	–	–
42,8	52,49	24,21	177,10	0,09	–	–
50,1	54,03	24,25	176,25	0,09	–	–
58,8	48,92	23,04	192,36	0,08	–	–
65,1	51,36	24,90	198,62	0,10	–	–
77,0	51,46	22,85	192,24	0,09	–	–
1,0	51,76	23,66	193,19	0,09	–	–
Echéance (j)	Si (nm)	B (nm)	Na (nm)	Al (nm)	Zr (nm)	Ca (nm)
1,0	–	1734,4	–	1222,6	–	–
4,1	–	6472,4	–	1870,5	–	–
7,1	–	12028,1	–	1341,8	–	–
9,8	–	19836,5	–	841,2	–	–
15,9	–	39810,0	–	614,1	–	–
23,1	–	99874,5	–	562,2	–	–
30,1	–	100641,4	–	486,4	–	–
34,8	–	112139,4	–	468,8	–	–
42,8	–	112466,9	–	466,5	–	–
50,1	–	106567,1	–	450,7	–	–
57,8	–	115677,7	–	522,8	–	–
65,1	–	106015,1	–	481,7	–	–
77,0	–	110785,9	–	494,9	–	–

E-70-10,7

Granulométrie : 125–250 μm

Masse de verre : 0,430 g

Surface réactive S du verre : $1,60 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ Rapport S/V : 69 m^{-1}

Echéance (j)	Si (mM)	B (mM)	Na (mM)	Al (mM)	Zr (mM)	Ca (mM)
1,0	11,97	1,31	46,70	0,22	–	–
4,1	13,37	2,42	48,03	0,25	–	–
7,1	14,32	3,76	48,37	0,23	–	–
15,9	17,88	7,32	50,15	0,12	–	–
23,1	19,56	10,30	58,30	0,10	–	–
30,1	23,12	13,95	63,48	0,06	–	–
34,8	25,71	16,25	70,89	0,05	–	–
42,8	29,41	19,42	77,86	0,05	–	–
50,1	29,77	21,89	96,89	0,05	–	–
58,8	31,97	23,44	97,41	0,03	–	–
65,1	31,66	23,55	98,89	0,04	–	–
77,0	32,15	24,10	100,53	0,04	–	–
Echéance (j)	Si (nm)	B (nm)	Na (nm)	Al (nm)	Zr (nm)	Ca (nm)
1,0	–	1569,3	–	1093,9	–	–
4,1	–	2929,7	–	1246,1	–	–
7,1	–	4656,7	–	1137,3	–	–
15,9	–	9622,1	–	623,7	–	–
23,1	–	14387,9	–	532,2	–	–
30,1	–	21441,7	–	322,0	–	–
34,8	–	27098,0	–	259,6	–	–
42,8	–	38135,0	–	256,4	–	–
50,1	–	62959,1	–	283,3	–	–
58,8	–	105488,6	–	200,5	–	–
65,1	–	106319,1	–	208,1	–	–
77,0	–	109637,7	–	210,7	–	–

e-1770-13,1

Granulométrie : 63–125 µm

Masse de verre : 5,555 g

Surface réactive S du verre : $3,19 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ Rapport S/V : 1772 m⁻¹

Echéance (j)	Si (mM)	B (mM)	Na (mM)	Al (mM)	Zr (mM)	Ca (mM)
8,3	7,42	4,28	259,60	0,41	–	0,038
16,3	10,81	6,92	257,85	0,54	–	0,026
39,2	16,52	11,76	260,94	0,65	–	–
71,1	19,34	16,75	267,02	0,79	–	–
108,1	25,89	20,47	278,98	0,83	–	–
155,2	31,76	25,56	298,68	0,91	–	–
221,1	37,11	30,13	321,43	0,95	–	0,027
263,1	42,86	35,84	315,60	1,10	–	–
323,2	48,18	41,13	324,90	1,01	–	–
381,2	54,91	47,13	334,72	0,83	–	–
Echéance (j)	Si (nm)	B (nm)	Na (nm)	Al (nm)	Zr (nm)	Ca (nm)
8,3	179,9	195,3	–	78,4	–	9,6
16,3	262,7	316,6	–	103,6	–	6,6
39,2	401,9	539,8	–	124,7	–	–
71,1	471,6	772,3	–	152,2	–	–
108,1	632,7	948,3	–	160,5	–	–
155,2	778,4	1190,2	–	176,3	–	–
221,1	911,7	1409,9	–	184,2	–	–
263,1	1053,6	1683,7	–	212,4	–	–
323,2	1186,8	1941,6	–	196,0	–	–
381,2	1356,1	2239,0	–	163,0	–	–

e-1770-12,7Granulométrie : 63–125 μm

Masse de verre : 5,555 g

Surface réactive S du verre : $3,19 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ Rapport S/V : 1772 m^{-1}

Echéance (j)	Si (mM)	B (mM)	Na (mM)	Al (mM)	Zr (mM)	Ca (mM)
8,3	6,51	4,25	83,16	0,15	–	0,022
16,3	9,55	7,07	88,99	0,17	–	0,093
39,2	13,60	10,65	57,09	0,13	–	0,053
71,1	16,80	13,40	61,62	0,00	–	0,075
108,1	18,33	15,11	112,68	0,21	–	–
155,2	21,10	17,84	126,08	0,25	–	–
221,1	24,18	20,81	144,22	0,27	–	0,040
263,1	27,39	23,70	138,55	0,28	–	–
323,2	30,32	26,65	140,45	0,24	–	–
381,2	33,82	29,81	142,59	0,18	–	–
Echéance (j)	Si (nm)	B (nm)	Na (nm)	Al (nm)	Zr (nm)	Ca (nm)
8,3	157,8	194,1	–	29,1	–	5,6
16,3	231,5	323,2	–	32,2	–	23,4
39,2	330,2	488,4	–	24,6	–	13,5
71,1	408,9	616,7	–	0,5	–	19,0
108,1	448,3	699,3	–	40,1	–	–
155,2	516,0	826,5	–	48,5	–	–
221,1	590,9	965,3	–	51,9	–	–
263,1	671,1	1103,4	–	53,1	–	–
323,2	742,3	1242,0	–	45,5	–	–
381,2	827,5	1391,1	–	36,2	–	–

e-1770-12,3

Granulométrie : 63–125 μm

Masse de verre : 5,556 g

Surface réactive S du verre : $3,19 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Rapport S/V : 1772 m^{-1}

Echéance (j)	Si (mM)	B (mM)	Na (mM)	Al (mM)	Zr (mM)	Ca (mM)
8,3	4,62	3,01	28,63	0,08	–	0,059
16,3	6,80	5,03	29,06	0,06	–	–
39,2	10,77	8,95	31,43	0,02	–	–
71,1	14,04	12,09	42,93	0,02	–	0,035
108,1	15,83	13,97	54,06	0,03	–	0,039
155,2	17,42	15,63	61,01	0,04	–	0,032
221,1	18,28	16,60	66,73	0,04	–	0,058
263,1	20,47	18,18	67,69	0,04	–	–
323,2	21,22	19,49	70,04	0,05	–	–
381,2	22,95	20,31	70,16	0,05	–	–
Echéance (j)	Si (nm)	B (nm)	Na (nm)	Al (nm)	Zr (nm)	Ca (nm)
8,3	111,9	137,4	–	14,9	–	14,9
16,3	165,0	229,7	–	10,7	–	–
39,2	261,0	409,7	–	3,7	–	–
71,1	339,4	552,8	–	4,1	–	–
108,1	382,3	638,2	–	6,3	–	–
155,2	420,0	713,8	–	7,3	–	–
221,1	439,1	755,6	–	8,3	–	–
263,1	489,6	824,7	–	8,0	–	–
323,2	506,0	881,4	–	10,2	–	–
381,2	543,9	914,4	–	9,8	–	–

Z-0,2-11,3

Echéance (j)	Si (mM)	Na (mM)	Al (mM)
1,0	213,2	245,7	88,6
3,1	203,4	–	72,2
7,0	246,0	727,5	75,3
13,9	275,9	947,0	68,5
28,9	314,3	1232,2	57,3

Z-0,2-11,0

Echéance (j)	Si (mM)	Na (mM)	Al (mM)
1,0	142,6	1,0	142,6
3,1	150,5	3,1	150,5
7,0	157,6	7,0	157,6
13,9	160,0	13,9	160,0
28,9	207,6	28,9	207,6

Z-0,2-10,7

Echéance (j)	Si (mM)	Na (mM)	Al (mM)
1,0	91,0	28,9	29,4
3,1	96,9	63,7	29,4
7,0	101,3	81,1	28,8
13,9	105,7	95,6	27,2
28,9	114,6	117,8	24,9

Z-0,2-10,4

Echéance (j)	Si (mM)	Na (mM)	Al (mM)
1,0	72,9	32,8	16,9
3,1	76,7	49,1	16,3
7,0	89,3	85,4	22,1
13,9	95,7	91,8	20,7
28,9	107,4	111,7	19,0

Z-0,2-10,1

Echéance (j)	Si (mM)	Na (mM)	Al (mM)
1,0	54,3	28,5	12,9
3,1	56,4	32,1	12,4
7,0	59,4	34,1	12,0
13,9	65,5	42,8	11,4
28,9	72,6	53,0	9,8

Z-0,2-9,9

Echéance (j)	Si (mM)	Na (mM)	Al (mM)
1,0	39,6	27,7	9,5
3,1	37,2	31,3	7,5
7,0	41,3	46,4	7,5
13,9	47,2	60,7	6,6
28,9	53,2	68,3	4,9

Z-0,2-9,3

Echéance (j)	Si (mM)	Na (mM)	Al (mM)
1,0	32,3	27,7	8,3
3,1	30,9	30,2	6,7
7,0	32,4	35,2	6,4
13,9	34,4	37,2	5,8
28,9	38,7	44,2	4,9

Figure 1.1.a. p. 9. Adapted with permission from *Journal of Physical Chemistry C*, 115(38), Gin S., Guittouneau C., Godon N., Neff D., Rebiscoul D., Cabié M., Mostefaoui S., Nuclear Glass Durability: New Insight into Alteration Layer Properties, 18696-18706. Copyright 2011 American Chemical Society. **Figure 1.2 p. 10.** Reprinted from *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(18-19), Gin S., Beaudoux X., Angéli F., Jégou C., Godon N., Effect of composition on the short-term and long-term dissolution rates of ten borosilicate glasses of increasing complexity from 3 to 30 oxides, 2559-2570, Copyright 2012, with permission from Elsevier. **Figure 1.3 p. 23.** Reprinted from *Journal of Nuclear Materials*, 324(2-3), Ribet S., Gin S., Role of neoformed phases on the mechanisms controlling the resumption of SON68 glass alteration in alkaline media, 152-164, Copyright 2004, with permission from Elsevier. **Figure 1.5 p. 28.** Reprinted from *Journal of Nuclear Materials*, 298(1-2), Strachan D.M., Glass dissolution: testing and modeling for long-term behavior, 69-77, Copyright 2001, with permission from Elsevier. **Figure 1.6 p. 29.** Jantzen C.M., Brown K.G., Pickett J.B., Durable glass for thousands of years, *International Journal of Applied Glass Science*, Reproduced with permission from John Wiley and Sons © 2010 Savannah River Nuclear Solutions. Journal compilation © 2010 The American Ceramic Society and Wiley Periodicals, Inc. **Figure 3.21 p. 76.** Reprinted from *Microporous and Mesoporous Materials*, 21(1-3), Albert B.R., Cheetham A.K., Stuart J.A., Adams C.J., Investigations on P zeolites: synthesis, characterisation, and structure of highly crystalline low-silica NaP, 133-142, Copyright 1998, with permission from Elsevier. **Figure 4.1 p. 80.** Adapted with permission from *The Journal of Physical Chemistry*, 70(4), Kerr G.T., Chemistry of crystalline aluminosilicates. I. Factors affecting the formation of zeolite A, 1047-1050. Copyright 1966 American Chemical Society. **Figure 4.2 p. 81.** Adapted from *Chemical Communications*, 47(13), Xie B., Zhang H., Yang C., Liu S., Ren L., Zhang L., Meng X., Yilmaz B., Muller U., Xiao F.-S., Seed-directed synthesis of zeolites with enhanced performance in the absence of organic templates, supplementary information, 3945-3947, 2011 with permission of The Royal Society of Chemistry. Reprinted from *Microporous and Mesoporous Materials*, 74(1-3), Inagaki S., Ogura M., Inami T., Sasaki Y., Kikuchi E., Matsukata M., Synthesis of MCM-41-type mesoporous materials using filtrate of alkaline dissolution of ZSM-5 zeolite, 163-170, Copyright 2004, with permission from Elsevier. **Figure 4.3.a.b. p. 82.** Reprinted from *Zeolites*, 15(6), Gora L., Thompson R.W., Investigations of secondary nucleation by initial breeding in clear solution zeolite NaA systems, 526-534, Copyright 1995, with permission from Elsevier. **Figure 4.3.c. p. 82.** Springer and the original publisher (*Synthesis. Molecular Sieves*, 1998, 1-33, *Recent Advances in the Understanding of Zeolite Synthesis*, Thompson R., figure 10, © Springer-Verlag Berlin Heidelberg) is given to the publication in which the material was originally published, by adding; with kind permission from Springer Science and Business. **Figure 4.4 p. 82.** Adapted with permission from *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(15), Majano G., Darwiche A., Mintova S., Valtchev V., Seed-induced crystallization of nanosized Na-ZSM-5 Crystals, 7084-7091. Copyright 2009 American Chemical Society. **Figure 4.5.a p. 84.** Wronkiewicz D.J., Arbesman K.A., The role of alteration phases in influencing the kinetics of glass dissolution, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 608, p. 748, reproduced with permission. **Figure 4.5.c p. 84.** Reprinted from *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA: Earth and Planetary Science*, 329(5), Gauthier A., Thomassin J.-H., Le Coustumer P., Rôle de matériaux zéolitiques lors de l'altération expérimentale du verre nucléaire R7T7, 331-336, Copyright 1999, with permission from Elsevier.

Some translated excerpts are reprinted from *Journal of Nuclear Materials*, 448(1-3), Fournier M., Gin S., Frugier P., Resumption of nuclear glass alteration: State of the art, 348-363, Copyright 2014, with permission from Elsevier; from *Procedia Materials Science*, 7, Fournier M., Frugier P., Gin S., Resumption of alteration at high temperature and pH: Rates measurements and comparison with initial rates, 202-208, Copyright 2014, with permission from Elsevier; from *Procedia Earth and Planetary Science*, 7, Fournier M., Frugier P., Gin S., Effect of zeolite formation on borosilicate glass dissolution kinetics, 264-267, Copyright 2013, with permission from Elsevier.

Etude des mécanismes à l'origine des reprises d'altération

Modélisation et impact sur les verres de confinement

Phénomène brutal et encore mal connu, la reprise d'altération se traduit par une subite accélération de la vitesse d'altération du verre, due à la déstabilisation de la couche amorphe et passivante préalablement formée à sa surface. En comprendre l'origine, et en mesurer les conséquences, sont des enjeux importants pour la prédiction du comportement à long terme des verres nucléaires.

Cette étude lie quantitativement le degré d'altération d'un verre de référence à six oxydes et les mécanismes de formation des zéolithes et C-S-H qui contrôlent la chimie de la solution. Le rôle d'indicateur de reprise joué par la décroissance de la concentration en aluminium est mis en évidence. Il apparaît qu'occurrence et vitesse de reprise sont corrélées au couple (T , pH) ; même dans les situations les plus défavorables, la vitesse de reprise reste inférieure à la vitesse initiale d'altération, qui reste le régime cinétique le plus rapide. Jusqu'alors limitée aux pH alcalins, une nouvelle approche est mise en œuvre pour étendre la caractérisation des reprises d'altération dans des conditions plus représentatives de celles d'un stockage géologique. Elle a nécessité le développement d'un outil : l'ensemencement qui réduit, voire supprime, la période de latence précédant la reprise. Les résultats obtenus en font un puissant outil pour la compréhension du rôle joué par les zéolithes sur la déstabilisation de la pellicule amorphe et pour la modélisation des reprises d'altération.

Une démarche de modélisation géochimique du phénomène de reprise est proposée en s'appuyant sur le formalisme du modèle GRAAL. Elle repose sur le calcul des constantes thermodynamiques des zéolithes, sur l'implémentation de leurs lois cinétiques de nucléation et de croissance et sur des hypothèses relatives à la solubilité de la couche amorphe. Lorsque la précipitation des zéolithes consomme des alcalins, l'altération du verre — dont elle est le moteur — en libère. Le modèle éclaire l'importance de tels couplages chimiques et montre que, dans la stoechiométrie des verres nucléaires, leurs effets cumulés sont à l'origine d'une diminution du pH limitant à son tour la précipitation des zéolithes.

Mots-clés : verres nucléaires, verre ISG, reprises d'altération, zéolithes, C-S-H, modélisation

Study of the mechanisms underlying resumptions of alteration

Modeling and evaluation of the impact on nuclear waste glasses

A sudden and still poorly understood phenomenon, the resumption of alteration results in a sudden acceleration of the glass alteration rate due to the destabilization of the amorphous passivating layer formed on the glass surface. Understanding the origin and the consequences of this phenomenon is a major issue for the prediction of nuclear glass long-term behavior.

This study quantitatively links the alteration degree of a six-oxide reference glass and the formation mechanisms of zeolites and C-S-H that control the solution chemistry. The role played by the decrease in aluminum concentration as an indicator of resumption is highlighted. It appears that the resumption occurrence and rate are correlated to the couple (T , pH), but even in the most adverse situations the resumption rate is lower than the initial alteration rate, which remains the fastest kinetic regime. Previously limited to alkaline pH, the characterization of alteration resumptions was extended to conditions more representative of those found in a geological repository. This approach required the development of a new tool: seeding, that reduces or eliminates the latency period preceding a resumption. The results obtained demonstrate its usefulness in understanding the role of zeolites in amorphous layer destabilization and for modeling alteration resumptions.

A geochemical modeling approach to alteration resumption is proposed, based on the formalism of the GRAAL glass alteration model. It is based on the calculation of zeolite thermodynamic constants, on the implementation of their nucleation and growth kinetics, and on assumptions related to the solubility of the amorphous layer. When zeolite precipitation consumes alkali, glass alteration—driven by zeolite precipitation—releases alkali. The model highlights the importance of such chemical couplings and shows that, in the stoichiometry of French nuclear reference glass, their cumulative effects are the cause of a pH decrease which limits zeolite precipitation.

Keywords: nuclear glasses, ISG glass, resumption of alteration, zeolites, modeling